

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 عمار ثليجي بالاغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie inorganiques

Par :

DHABBA DJAMILA

ALLABA CHAIMA

THEME

**Mécanismes de croissance des nanoparticules dans diverses
conditions Expérimentales cas de $\text{Bi}_{25}\text{MO}_{40}$ (M : Fe, Al)**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

TAOUTI Mohamed Ben Abdallah	Professeur	Président
BELHADJ Soraya	Maître de conférences B	Examineur
MOUTTAH DALILA	Maitre-assistante A	Rapporteur

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

Nous remercions Dieu qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire de Master ont été réalisés au sein du Département de science de la matière dans le laboratoire pédagogique et *Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux "LPCM"* à l'université de Laghouat.

On tient tout d'abord à remercier notre directrice de mémoire Melle **MOUTTAH DALILA** maitre-assistante A chargée de cours à l'université de Laghouat, pour la qualité de son encadrement, son soutien, sa continuelle disponibilité et ses qualités humaines. Nous voulons lui exprimer nos sentiments sincères et respectueux.

Nous voulons également remercier monsieur **TAOUTI Mohamed Ben Abdallah** professeur à l'université Amar Telidji de Laghouat de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury de mémoire, ainsi que Madame **BELHADJ Soraya** Maître de conférences B qui a accepté de juger ce travail.

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.

Sans oublier tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

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

Je remercie Allah Tout-Puissant

Je dédie cet humble travail :

A mon cher 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 Dhabba.

Ma très chère amie Iman.

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

À tous mes collègues.

Dhabba Djamila



Dédicace

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

Je remercie Allah Tout-Puissant

Je dédie cet humble travail :

A mon cher 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 Allaba.

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

À tous mes collègues.

Allaba chaima



SOMMERE

PARTIE I :

« Recherche Bibliographique »

I.Introduction générale	1
I.2 Généralité.....	1
I.2.1 Historique	1
I.2.2 Structure de sillénite	1
I.2.3 Propriétésde BiFeO3	5
I.2.3.a- Propriétés optiques	5
I.2.3.b- Propriétés piézoélectricité	5
I.2.4 Application (Utilisation)	5
I.3 Les nanometraux	6
I.3.1 Définition	6
I.3.2 Méthodes de synthèse	7
I.3.2.a-Synthèse par voie physique	8
I.3.2.b- Synthèse par voie chimique	8
I.4.1 - Méthode hydrothermale	9
I.4.2 - Méthode de coprécipitation	10

PARTIE II:

« Étude Expérimentale »

II.1 Matériel et méthode	13
II.2 Méthodes de caractérisation.....	14
II.2.1. Spectroscopie infrarouge.....	14
II.2.2. Diffraction des Rayons X sur poudre.....	16
II.3 Protocole expérimental	18
II.3.1- Protocole de synthèse sol-gel.....	18
II.3.2- Mode opératoire	18
II.3.3- Protocole de synthèse Co-précipitation-hydrothermale.....	20
II.3.4-Conditions de traitement thermique.....	21
II.4 Résultats et discussion.....	23
II.4.1 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	27
II.4.2 Calcul de la taille des particules « formule de Scherrer »	27
IV.3 Caractérisation par FTIR	29
IV.3.1 Condition de l'analyse FTIR	29
IV.3.2 les spectres FTIR de différents échantillons	30

LISTE DES FIGURES

La figure	Le titre de figure	La page
I.1	Structure idéal de sillénite ($\text{Bi}_{12}\text{M}^{4+}\text{O}_{20}$)[8].	2
I.2	Construction de la charpente en sillénite par unités condensées .	4
I.3	Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux .	7
I.4	Technique sol-gel	9
I.5	Schéma simplifié d'un autoclave et photo simplifié d'un autoclave.	10
I.6	la chemise en téflon du l'autoclave et le corps en acier inoxydable	11
II .3	Spectromètre Jasco FT/ IR-4200 (LPCM université de Laghouat).	14
II.4	Les étapes de préparation des échantillon l'analyse FTIR.	15

II.5	Schéma d'un diffractomètre à compteur.	16
II.6	Diffractomètre X'Pert PHILIP	17
II .7	Échantillons de poudres sur différents supports.	18
II.9	Organigramme de synthèse de la poudre BFO par voie sol-gel	20
II.10	Diagramme de traitement thermique.	21
II.11	Organigramme de synthèse de la poudre BFO par voieCo-précipitation hydrothermal.	22
II.13	la comparaison de diffractogrammes des poudres de l'échantillons à base de Al et les différent fiches de ICSD théoriques.	27
II.16	spectre FTIR des poudres des échantillons de Al préparés et traités dans différents conditions	30
II.17	spectre FTIR des poudres des échantillons de Fe préparés par différents méthodes	31

LISTE DES TABLEAUX

Le tableau	Le titre de tableau	La page
II.1	les materail utilisé	13
II.2	les produits chimique	13
II.8	tableaurécapitulatifdescaractéristiquesdes réactifsutilisés	18
II.12	Les différents expériences sont regroupés	23
II.14	différentes tailles de nanoparticules préparées	29
II.15	conditions d'analyse FTIR.	29

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

La science des matériaux est l'étude des relations qui existent entre leur structure et leurs propriétés générales. Avant d'étudier la structure d'un matériau, ses propriétés et son comportement, il est cependant nécessaire de savoir comment élaborer. Actuellement, la demande pour l'élaboration de matériaux innovants et particulièrement à l'échelle nanométrique est croissante dans de nombreux secteurs d'activités comme la santé, l'énergie, l'électronique ou encore les cosmétiques. La recherche s'oriente vers l'amélioration des propriétés des nanomatériaux, qui revêtent une importance croissante, ainsi que sur le développement de nouvelles méthodes de synthèse [1].

Les nanomatériaux trouvent déjà ou devraient trouver de nombreuses applications dans des domaines variés, tels que l'industrie céramique, la métallurgie (alliages à haute performance, composites céramique-métal), les matériaux magnétiques, l'électrotechnique, l'optique, la photographie, les peintures, la médecine (vecteurs de médicaments), la catalyse...[2] . Un intérêt tout particulier est porté à l'utilisation de ces nanomatériaux puisqu'il est possible de moduler leurs propriétés (physico-chimiques ou mécaniques) en interagissant sur leurs tailles [3].

Notre travail présent dans ce mémoire de master porte essentiellement sur la synthèse et la caractérisation de quelques oxydes nanométriques « ont des propriétés différentes » comme les Sillénites à base de Fer et Aluminium. Leurs propriétés en optique non linéaire et en piézoélectricité, entre autres, présentent aujourd'hui une grande importance dans la recherche scientifique.

Particulièrement, la Ferrite de bismuth (**BFO**) en générale a différentes phases cristallines telles que BiFeO_3 , $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ à l'intérieur duquel est Bismuth ferrate (BiFeO_3) présentant deux types de structure de type pérovskite rhomboédrique et tétragone [4]. D'autres phases telles que **$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$** qui est thermodynamiquement plus stables empêchent la synthèse des phases pures de **BiFeO_3** ou **$\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$** , bien que dans les différentes études ont montré que **$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$** d'être un inconvénient dans la synthèse d'autres matériaux, mais ils ont des propriétés assez intéressantes : des propriétés multifonctionnelles qui peuvent potentiellement être utilisés dans des applications telles que photo-catalyseur comme un capteur de gaz à semi-conducteur, en tant que catalyseur à haute performance et également en tant que matériau de magnéto-propriétés [5].

Au fur et à mesure que l'objectif de notre travail est l'élaboration des nanoparticules de type *sillénite* comme le BFO ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) et le BAO ($\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{40}$), on a besoin d'améliorer nos

connaissances sur les méthodes de synthèse ainsi que les conditions favorables pour les préparer. Donc dans notre travail :

✎ Premièrement, nous préférons d'utiliser la synthèse *solvo-thermale*- assistée par co-précipitation et Sol-gel pour préparer les nanoparticules. Actuellement, ce Protocole est très spéciale" elle nous permet de bien vérifier et contrôler la cristallinité ainsi que la taille de nanoparticules".

✎ La vérification de composés désirés par la caractérisation de diffraction des rayons X « *DRX* » et des analyses *FTIR*, nous permet de confirmer la pureté et d'identifier bien nos phases ainsi que de calculer les tailles des particules en utilisant la formule de *Scherrer*.

Notre mémoire donc visait notamment à faire une étude expérimentale sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de type *sillénite*. Notre manuscrit divisé en Cinq sections:

✎ Introduction générale, traite l'objectif de ce travail.

✎ Matériels et méthodes, mettre en évidence sur les matériels utilisés et les méthodes de caractérisation.

✎ Protocole expérimentale, faire la mise au point sur le mode opératoire ainsi que les conditions expérimentales de synthèse.

✎ Résultats et discussion, présente les résultats en les discutant de manière comparative.

✎ Conclusion générale et perspectives.

PARTIE I :

« Recherche Bibliographique »

I.1 Introduction

L'oxyde de bismuth ferrique BFO est un matériau qui a fait l'objet d'études intensives, en particulier la phase BiFeO_3 et la phase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ car elles possèdent des propriétés piézoélectriques, multiferroïques et optique non linéaire [1]. Dans cette partie, on essaie de présenter une aperçue bibliographique sur ces matériaux ainsi que leurs propriétés et leurs méthodes de synthèse.

I.2 Généralité

I.2.1 Historique

Historiquement, ce sont les travaux de Sillen et al sur l'oxyde de Bismuth α - Bi_2O_3 en 1937 qui ont abouti à la découverte de l'oxyde de Bismuth et de Silicium $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Sillen a accidentellement obtenu cette phase cubique centrée par le chauffage de α - Bi_2O_3 avec Al_2O_3 à température de 900°C pendant 5 minutes. Cette phase a été également obtenue par Schumb et Rittner en 1943 par fusion de α - Bi_2O_3 avec SiO_2 à 875°C pendant 20 minutes. Aurivillius et Sillen ont alors noté qu'il était possible de stabiliser à température ambiante la phase α - Bi_2O_3 Sillénite en utilisant une petite quantité de divers cations avec des rayons ioniques de $0.4 - 0.6 \text{ \AA}$ [2].

I.2.2 Structure de sillénite

La sillénite a une formule générale de $\text{Bi}_{12}\text{M}^{4+}\text{O}_{20}$, où M représente un ou des ion(s) sur un site tétraédrique avec un état d'oxydation moyen de $2+$ à $5+$ et un rayon ionique de $0,1 \text{ \AA}$ (B^{3+}) à $0,98 \text{ \AA}$ (Pb^{2+}) [3].

La sillénite stœchiométrique idéale contient un cation M tétravalent de rayon ionique $r = 0,31 \text{ \AA}$, formant des tétraèdres MO_4 géométriquement réguliers [4]. et un sous-réseau d'oxygène entièrement occupé (c'est-à-dire 20) [3]. figure 1.3 (a). Les exemples connus les plus proches sont $\text{Bi}_{12}\text{M}^{4+}\text{O}_{20}$ avec $\text{M} = \text{Si}^{4+}$ ($r = 0,26 \text{ \AA}$), Ge^{4+} ($r = 0,39 \text{ \AA}$), et Ti^{4+} ($r = 0,42 \text{ \AA}$). le réseau cristallin le plus "parfait" étant $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ d'après l'affinement de la structure [5]. et données de spectroscopie Raman [6].

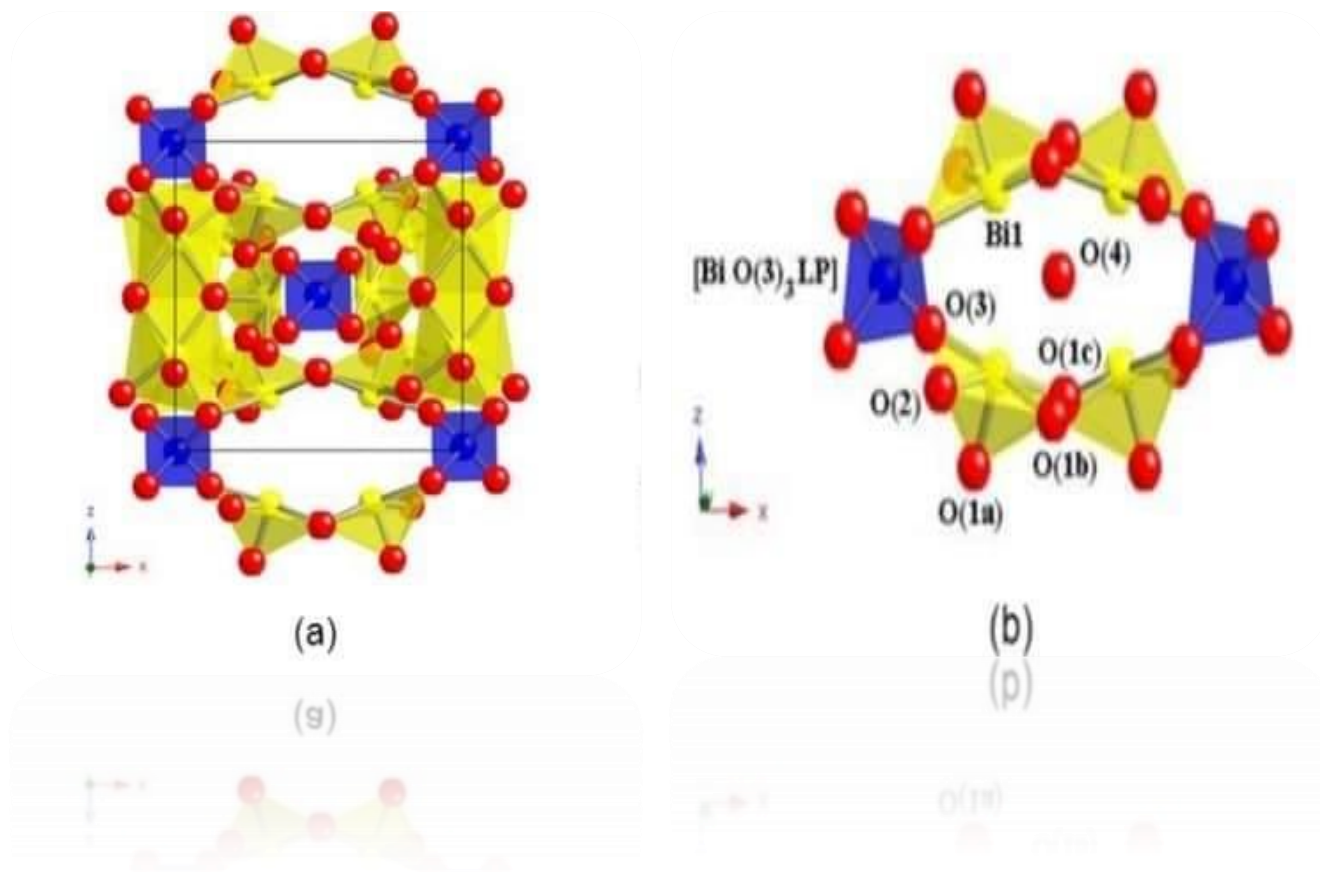


Figure I.1 :Structure ideal de sillénite ($\text{Bi}_{12}\text{M}^{4+}\text{O}_{20}$)[8].

En général, les sillénites ont une cellule unitaire cubique pseudo-centrée ($a \sim 10.25 \text{ \AA}$) et la structure moyenne appartient à la cellule unitaire non centrée. la structure moyenne appartient au groupe spatial non centrosymétrique I23 (n° 197),

La structure tridimensionnelle (3D) est formée des polyèdres distordus Bi-O, BiO_5LP , où les ions Bi^{3+} sont coordonnés avec cinq ions d'oxygène ainsi qu'avec ses paires d'électrons sur le plan stéréochimique (désignées par LP), **figure1.3 (b)**.

Les paires de ces octaèdres de Bi déformés se partagent les bords par l'intermédiaire de deux ions d'oxygène (c'est-à-dire O(1b) et O(1c)) partagent leurs coins avec les ions O(3) des tétraèdres MO(4), adjacents. forment un réseau 3D en partageant les coins avec les deux autres ions d'oxygène, O(1a) et O(2).

Le site O(4) est vide dans le $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ idéal mais on rapporte qu'il est partiellement occupé pour les sillénites à excès d'oxygène, par exemple $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.03}\text{V}_{0.89})\text{O}_{20.27}$. [3]

La structure du cadre de la sillénite peut également être considérée comme la connectivité de nombreuses unités condensées, comme le montrent les figures 1 et 2.

La figures 1.4 illustre la Construction de la charpente en sillénite par unités condensée] ,Une unité condensée, **figure 1.4 (b)** est formée en connectant deux ensembles de bipyramides BiO5LP à bords partagés, **figure 1.4 (a)**, en position inversée.

Le sous-réseau Bi₂₄O₄₀, **figure 1.4 (c)**, est ensuite construit en orientant les unités condensées le long de chaque bord du sous-réseau.

Les unités condensées le long de chaque bord de la cellule cubique , Les 6 unités condensées partageant atomes d'oxygène au coin de la cellule unitaire créent un cube qui contient les atomes M, **Figure 1.4 (c)**.

Cette moitié de la structure consiste en trois ensembles de chaînes perpendiculaires d'unités condensées qui se croisent au niveau de la cellule cubique.

d'unités condensées qui se croisent au niveau des cubes. L'autre moitié de la structure est constituée d'un ensemble identique de chaînes qui se croisent au centre de la cellule unitaire.

Ces deux ensembles de chaînes sont reliés par déplacement l'un de l'autre à $(1/2, 1/2, 1/2)$ pour obtenir une cellule unitaire centrée sur le corps, **figure 1.4 (d)**.

La figure 1.4 (d) montre une tranche de la structure connectée perpendiculaire à l'un des axes cubiques.

est représentée sur la **figure 1.4 (e)**, où M représente les cations dans les sites tétraédriques.

[8].

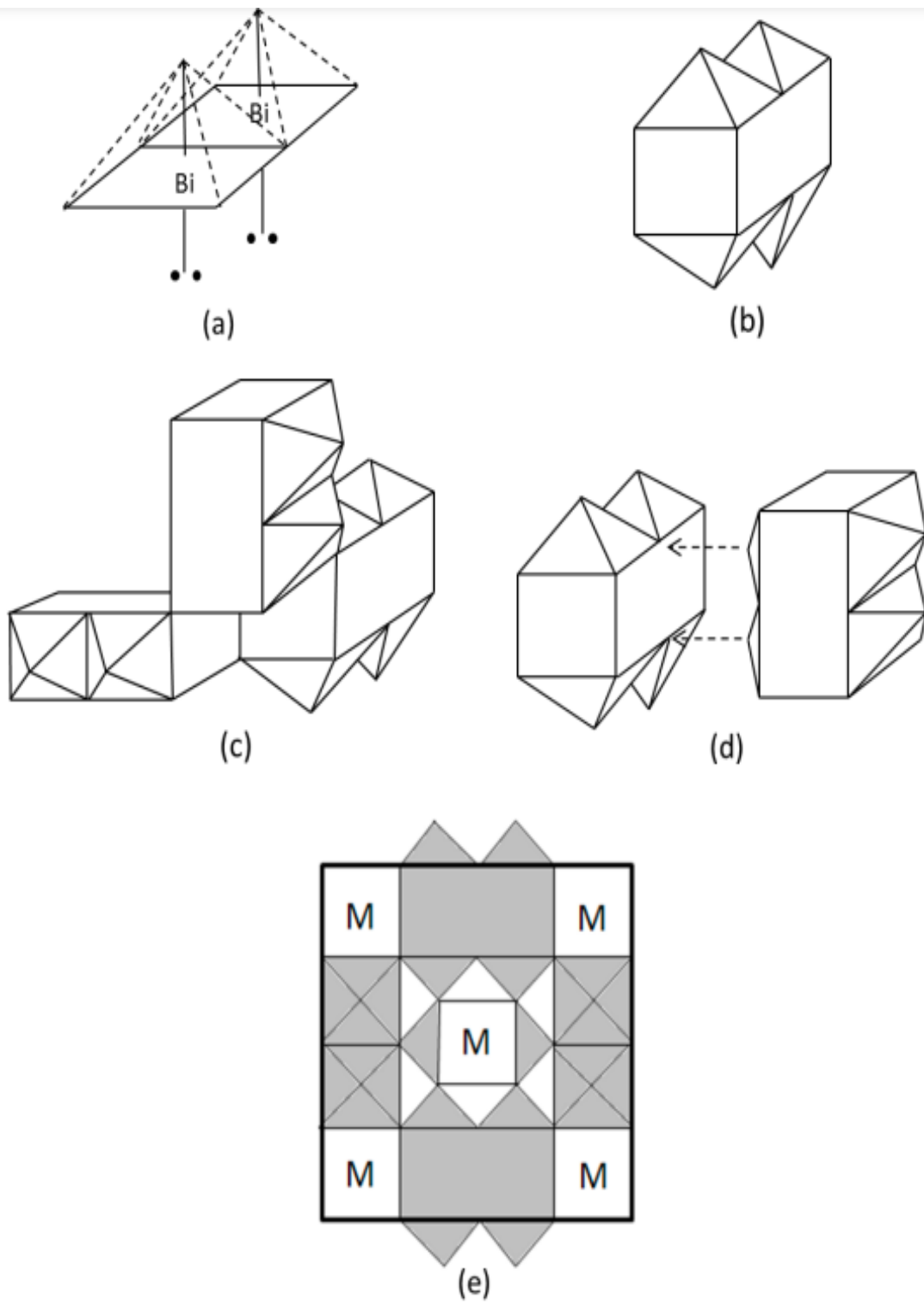


Figure I.2 :Construction de la charpente en sillénite par unités condensées .

I.2.3 Propriétés de BiFO

I.2.3.1- Propriétés optiques et piézoélectricité

Les matériaux de structure cristalline non-centrosymétrique et en particulier La ferrite de bismuth BiFeO_3 et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ de taille nanométrique sont au cœur de nombreuses activités de recherche depuis plusieurs années. Sous forme monocristalline ou de céramiques, le développement de ces matériaux fonctionnels au siècle dernier a été avant tout motivé par la richesse de leurs propriétés intrinsèques telles que la piézoélectricité, la pyroélectricité ainsi que les propriétés optiques, leur réponse électro-optique et optique non-linéaire (ONL), par exemple. Les tailles de ces matériaux nanométriques et leurs propriétés spécifiques pouvaient en effet être utiles au développement [9].

Cet oxyde concentre des propriétés qui pourraient révolutionner l'électronique, l'informatique ou les télécommunications. Depuis dix ans, il irrigue de nombreux domaines de recherche. De nombreux laboratoires se passionnent pour un composant qui ne paie pas de mine, la ferrite de bismuth BFO, un oxyde de bismuth et de fer. Ce matériau isolant, assez sombre, a été fabriqué en Allemagne pour la première fois à la fin des années 1950. Il promet aujourd'hui de révolutionner l'électronique, l'informatique ou les télécommunications [10].

« C'est un matériaux magique et fascinant », s'enthousiasme Manuel Bibes, chercheur au CNRS dans une unité mixte créée avec l'entreprise Thales. Entre 2003 et 2012, le nombre d'articles à son sujet est passé d'une vingtaine à un peu plus de 600, selon la base de données Web of Science. Tous les dix ans environ, on lui découvre de nouvelles propriétés prometteuses [9].

I.2.4 Application (Utilisation)

D'abord, les Russes sont les premiers, en 1963, à observer qu'il possède un magnétisme particulier, dit rémanent, très utile pour servir comme mémoire de stockage. Les disques durs actuels font appel à une de ses formes : le ferromagnétisme. L'information est stockée sous forme de petits aimants (ou spins) portés par les atomes du matériau. Un champ magnétique extérieur agit sur ces aimants pour changer leur état, qu'ils conservent après extinction du champ, et stocke ainsi des bits d'information dans la mémoire. Dans le cas de la ferrite de bismuth, ce magnétisme rémanent s'appelle antiferromagnétisme, plus difficile à exploiter technologiquement [9]. En 1970, des Américains constatent que le composé est également ferroélectrique. C'est-à-dire qu'il existe en permanence au cœur du composé un petit dipôle électrique, qu'un champ électrique extérieur peut retourner dans la direction opposée. Le BFO

est donc dit "multiferroïque". "C'est très rare qu'un matériau possède les deux ordres magnétiques et électriques", le BFO est même le seul dans ce cas à température ambiante donc Pratique pour les applications [10].

I.3 Nanomatériaux

La maîtrise des méthodes de synthèse et le progrès dans les techniques de caractérisation telles que le microscope à force atomique et la microscopie électronique à transmission ont permis l'émergence des nanomatériaux. Dans ces matériaux la proportion des atomes de surface devient non négligeable devant celle des atomes de cœur, ce qui leur confère de nouvelles propriétés électriques, mécaniques ou encore optiques. Depuis les années 1980, de nombreux travaux ont montré que les matériaux nanostructurés présentent des caractéristiques physico – chimiques distinctes de leurs homologues microstructurés. Les nanomatériaux, sous forme de poudres, de revêtements ou encore de pièces massives, sont constitués de cristallites dont la dimension est inférieure à 100 nm. Par rapport aux matériaux conventionnels

Les matériaux nanostructurés sont obtenus par une très large palette de méthodes physiques, chimiques et mécaniques.

I.3.1 Définition

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués totalement ou partiellement de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois grandes familles.

L'unité de référence du monde des nanotechnologies est donc le nanomètre (nm). Le préfixe nano vient du grec nannos qui signifie nain. Un nanomètre est une unité de mesure qui équivaut à un milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000 \ 000 \ 001 \text{ m}$). Un nanomètre correspond environ à la taille de 4 atomes de silicium mis côte à côte, à 1/100 de la largeur d'une molécule d'ADN, à 1/50 000 de l'épaisseur d'un cheveu humain ou encore à 1/500 000 de l'épaisseur du trait d'un stylo à bille.

I.3.2 Méthodes de synthèse

Les nano-objets et les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches différentes: L'approche ascendante (bottom-up) et l'approche descendante (top-down). L'approche « ascendante » consiste à construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise et contrôlée, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée. L'approche « descendante » consiste à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.

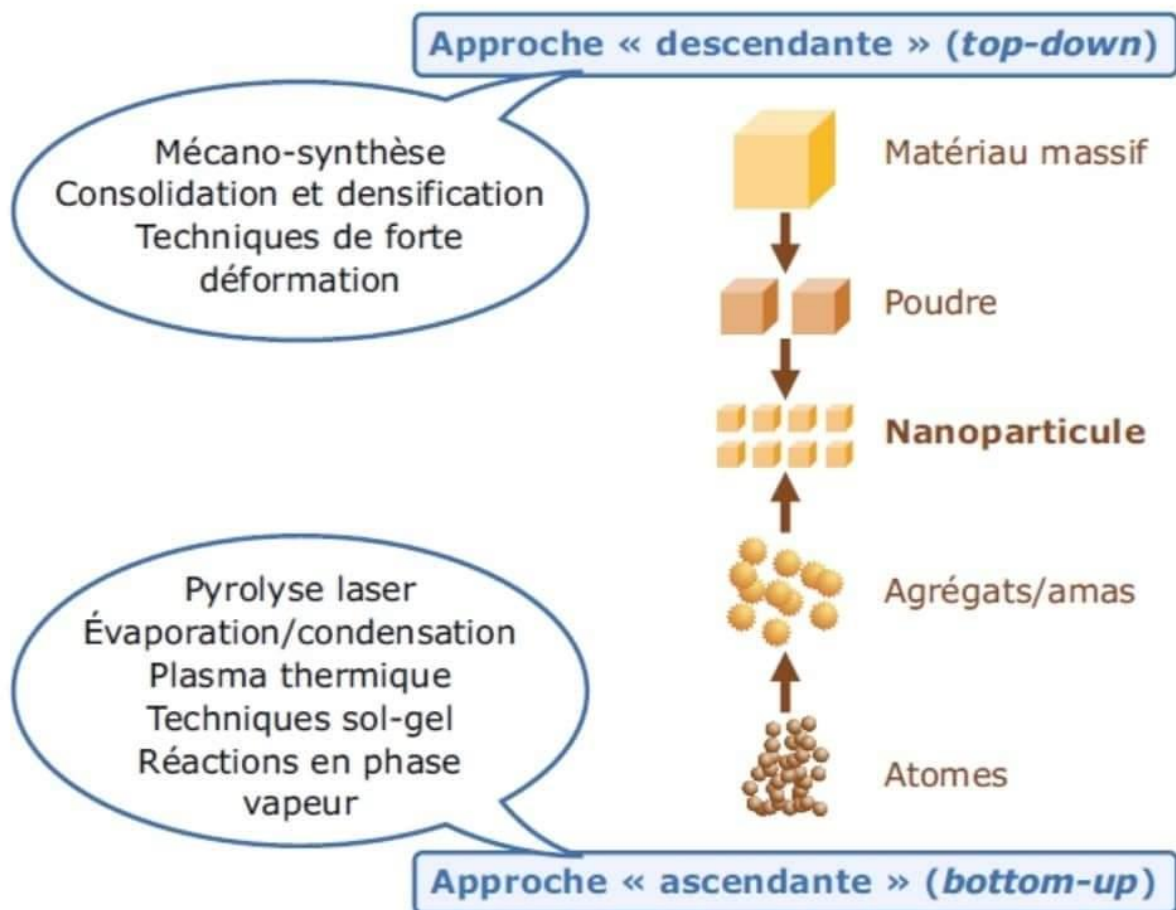


Figure I.3 : Deux approches d'élaboration des nanomatériaux .

I.3.2.a-Synthèse par voie physique

Evaporation /condensation

Cette méthode consiste à évaporer un métal par chauffage puis à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. — Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer mais également de l'état de surface (oxydation). Le Fe, Ni, Co, Cu, Pd, Pt, produisent suffisamment de vapeur par chauffage radiatif (1 200°C) et inductif (2 000°C). — Les métaux avides d'oxygène (Al, Cr, Ti, Zr) et réfractaires (très faible tension de vapeur (Mo, Hf, Ta, W) nécessitent des modes de chauffage plus puissants : \ chauffage par bombardement électronique (3 000°C) \ chauffage par plasma inductif ou/et couplé avec l'arc électrique (3 000°C à 14 000°C). 1.1-Evaporation / condensation Si les particules métalliques sont placées dans une atmosphère réactive, généralement l'oxygène, après formation, les nanoparticules obtenues sont alors l'oxyde du métal initial après réaction d'oxydation.

Pyrolyse LASER

La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques. Elle repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO₂ et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie résonnant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction par excitation des niveaux vibrationnels des molécules, les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme. Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles seront collectées.

I.3.2.b- Synthèse par voie chimique

Technique sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Les matériaux sont élaborés sous forme de monolithes, de nanopoudres ou de couches minces. Ce sont des techniques fondées sur des réactions de polymérisation inorganiques. Méthodes de synthèse des nanomatériaux Le procédé sol-gel consiste en: 0 l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. 0 l'obtention du (gel): suite à des interactions entre les espèces en suspension et le

solvant, ces « sols » vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état de « gel ». Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants [11].

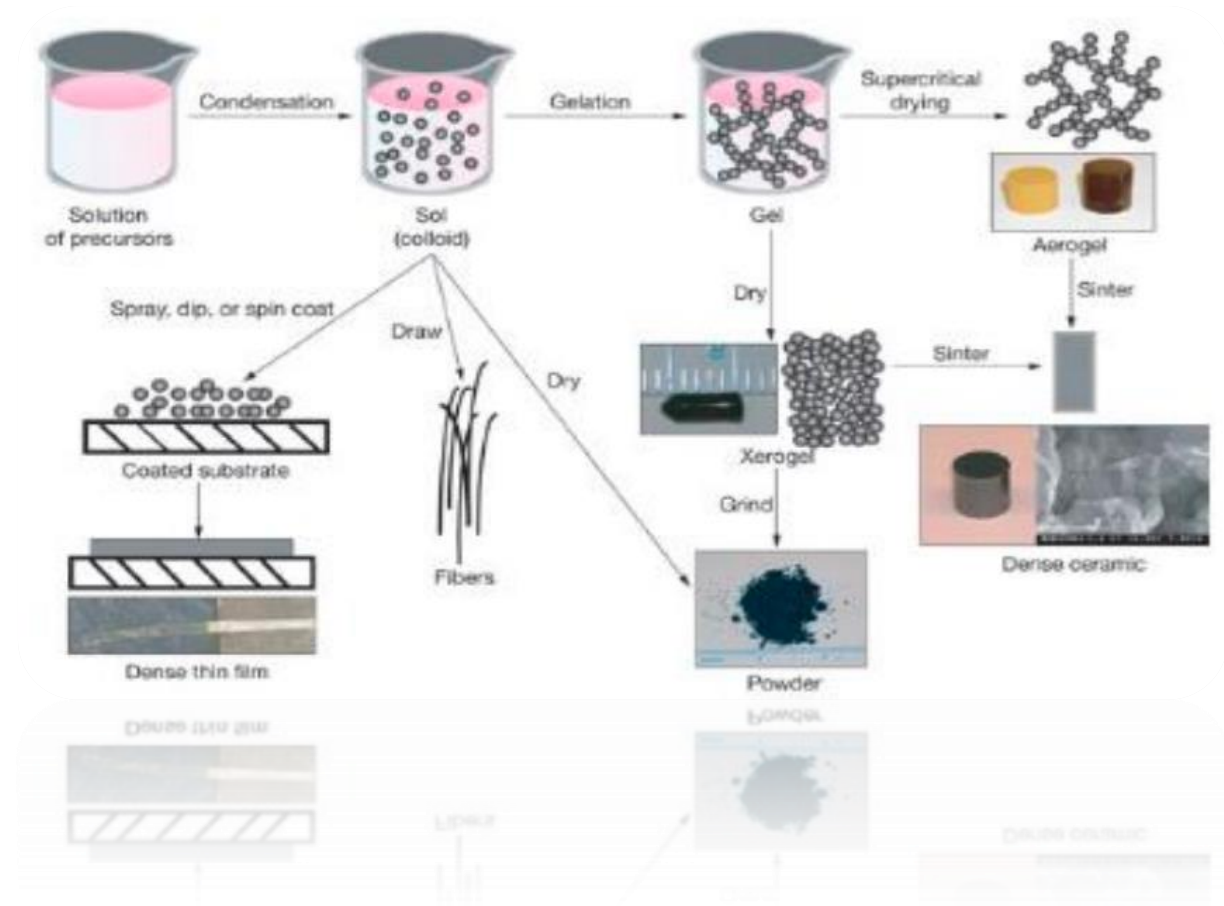


Figure I.4: Technique sol-gel

I.4.1 Méthode hydrothermale

Le processus hydrothermal est défini comme étant une réaction hétérogène dans un système fermé «un autoclave» , en présence des précurseurs solides tels que les chlorures et les nitrates et d'un solvant tel que l'eau distillée, solution aqueuse de la soude ou d'acide acétique, ...etc. Le mélange réactionnel est chauffé à une température comprise entre 100 et 300°C et une pression interne pouvant atteindre 150 bars. Ces conditions servent à dissoudre et à cristalliser les matériaux qui sont relativement insoluble dans les conditions de température et de pression normales (dans l'eau à basse température et pression atmosphérique) [12 ,13].

La synthèse hydrothermale est une méthode non coûteuse et très simple à réaliser. Elle présente beaucoup d'avantages tels que :

l'obtention des produits très homogènes (poudres fines, grande pureté, bonne qualité cristalline, une stœchiométrie et une morphologie contrôlées...etc). Mais, elle possède également des inconvénients tels que la nécessité d'autoclave assez coûteux (recouverts de téflon), lenteur de la réaction, les conditions de pH du milieu qui doivent être légèrement basique,...etc. Du fait de ce grand nombre de paramètres, les réactions sont parfois non reproductibles et conduisent souvent à des produits polyphasés [14 ,15].

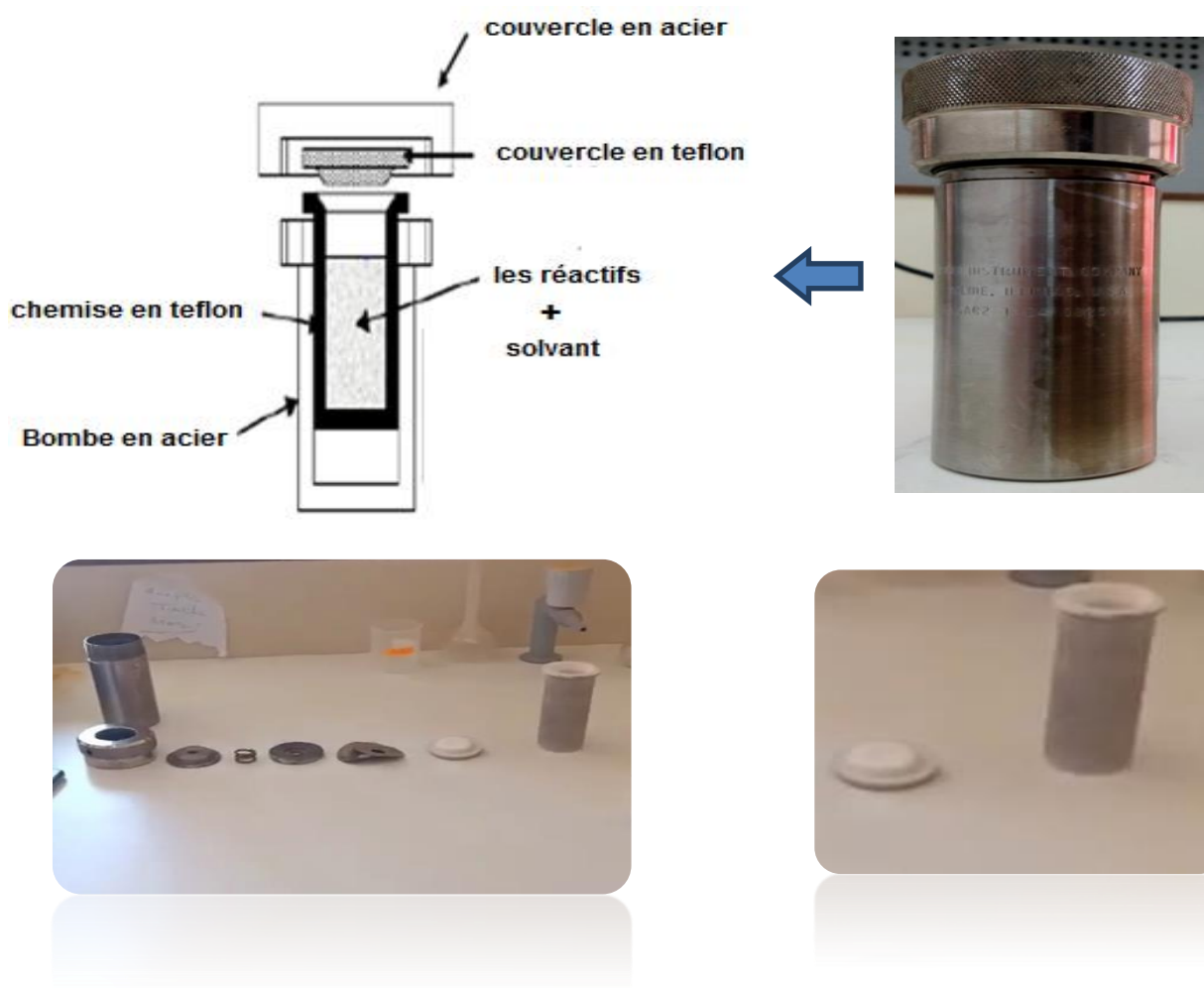


Figure I.5 : Schéma simplifié d'un autoclave et photo simplifiée d'un autoclave.

I.4.2- Méthode de coprécipitation

La méthode de coprécipitation est une méthode largement utilisée, car elle ne demande pas de dispositifs compliqués. Elle consiste à précipiter simultanément au moins deux composants métalliques dans une solution. Le précipité obtenu est filtré, lavé, séché et calciné pour obtenir des oxydes mixtes.

En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs. En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont ajoutés simultanément, à faible concentration, goutte à goutte au milieu basique sous agitation magnétique [15 ; 16].

Cette méthode a d'autres avantages comme la diffusion facile des réactifs et la bonne homogénéité. Mais comme tout procédé, elle présente aussi des inconvénients comme la difficulté de contrôler la stœchiométrie, qui provient des différences entre les produits de solubilité des réactifs.

PARTIE II

« Étude Expérimentale »

II.1 Matériels et Méthodes

II.1.4- Matériels et Produits Chimiques

Tableau II.1. : Matériels utilisés

Materail
• Balance électrique • Agitateur magnétique • Etuve • Centrifugeuse • Une bombe hydrothermale • Four tubulaire. • Bécher , Burette , Entonnooir • Barreau manétique,Eprouvette • Pipette , Bainsonique , pro-pipette • Thermomètre , Spatule

TableauII.2: Produits chimiques

Precurseurs	Solvants
• Nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ • Nitrate de d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ • Sulfate de fer $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	• Acide nitrique HNO_3 • Acide citrique • Ethanol • Eau distillé • Soduim hydroxide NaOH • Hydroxyde de potassium KOH

II.2 Méthodes de caractérisation

II.2.1. 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 [17 ,18]. 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 [17 ,18]. 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 .3: Spectromètre Jasco FT/ IR-4200 (LPCM université de Laghouat).

✚ L'analyse FTIR des échantillons a été effectuée en laboratoire selon les étapes suivantes (**figure II.4**):

- ✓ Un mélange de poudre bien broyé a été réalisé à l'aide d'un mortier en Agathe,
- ✓ Placer le mélange dans une pastilleuse et mené 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.

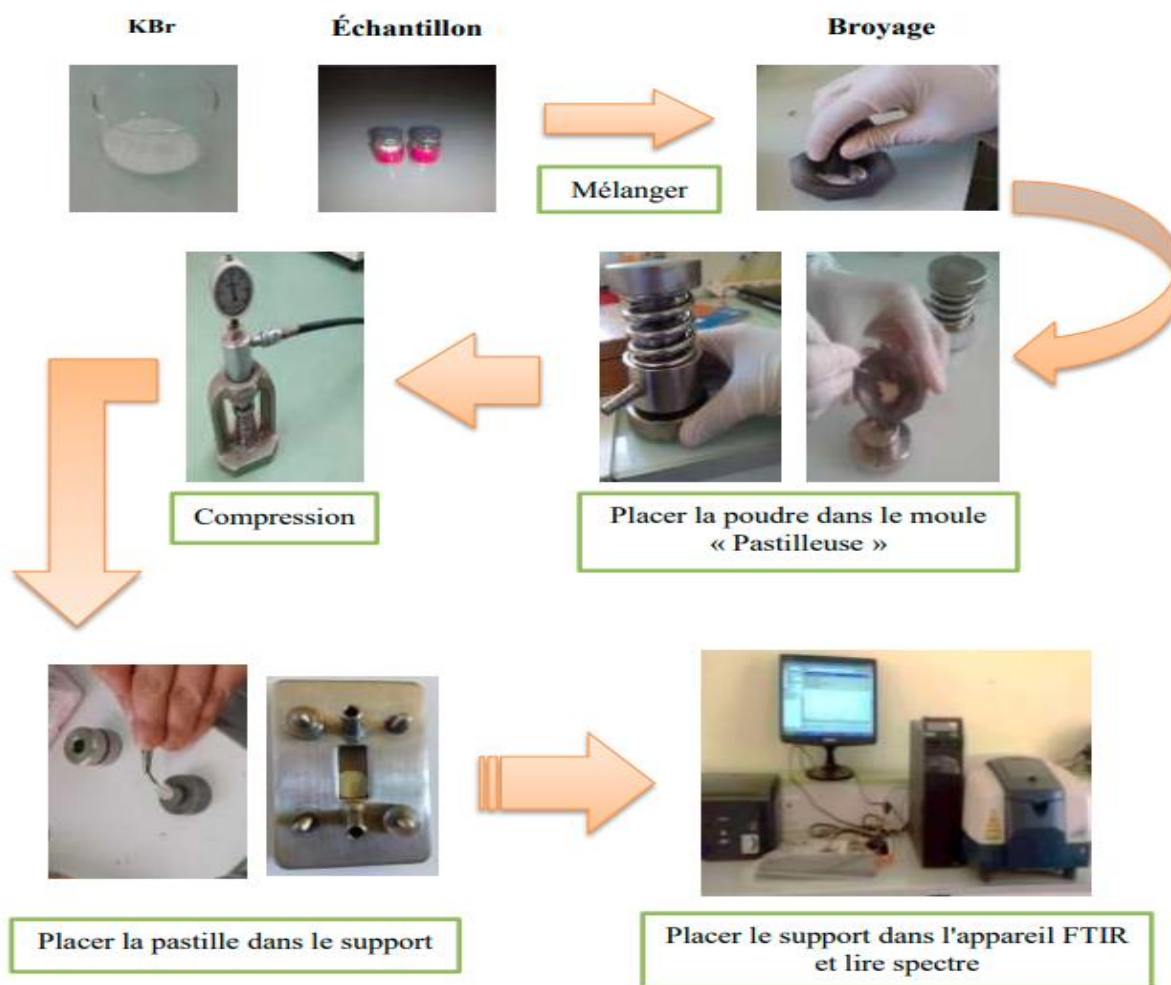


Figure II.4 : Les étapes de préparation des échantillons pour l'analyse FTIR.

II.2.2. Diffraction des Rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace [19 ,20]. La méthode des poudres consiste en l'étude de la diffraction des rayons X par des solides cristallisés à l'état de microcristaux ou poudre, orientées au hasard. Le faisceau de rayons X est monochromatique et il n'y aura diffraction que lorsque ce faisceau fait un angle θ (solution de la loi de Bragg) avec une famille de plans cristallins pouvant donner lieu à diffraction. Les particules étant orientées au hasard, il y aura

toujours une famille de plans $\{hkl\}$ donnant lieu à diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ .

a) Diffractomètre à compteur :

L'équipement entièrement automatisé comprend un goniomètre, un détecteur de rayonnement, un dispositif de comptage et des logiciels de traitement et de contrôle. Il permet l'enregistrement quantitatif des spectres de diffraction $I(\theta)$ des échantillons polycristallins. La face plane de l'échantillon contenant l'axe de rotation du goniomètre reçoit un faisceau de rayons X de faible divergence. Il y a pseudo-focalisation sur un cercle de rayon déterminé si l'angle d'incidence moyen est moitié de l'angle de diffraction (**Figure II.5**) [19,20].

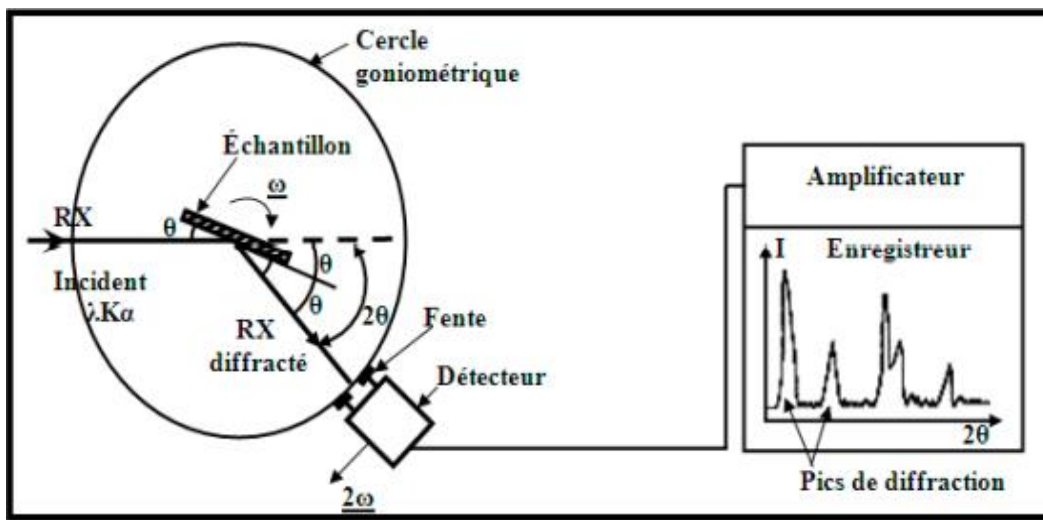


Figure II.5 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

- ✚ Dans notre travail, l'analyse radio cristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée avec le diffractomètre X'Pert PHILIPS de géométrie de Bragg



- Un générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- Anticathode en cuivre.
- la radiation $K\alpha_1$ du cuivre monochromatique ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).
- L'échantillon est placé verticalement au centre de goniomètre.
- le diffractomètre est relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel DIFFRACAT fourni par SIEMENS

Figure II.6: Diffractomètre X'Pert PHILIPS.

b) Préparation de l'échantillon

Pour obtenir de beaux diagrammes de diffraction RX, il faut d'abord un bon échantillon, il est préférable de réduire l'échantillon à analyser sous forme de poudre, on préférera travailler avec le maximum de poudre pour avoir moins un millimètre d'épaisseur analysable. Idéalement, les grains doivent avoir un diamètre micromètre. La mesure sera alors moins sensible aux orientations du matériau.

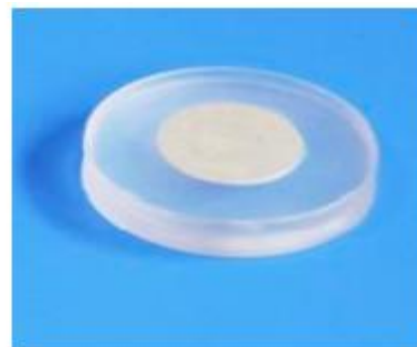
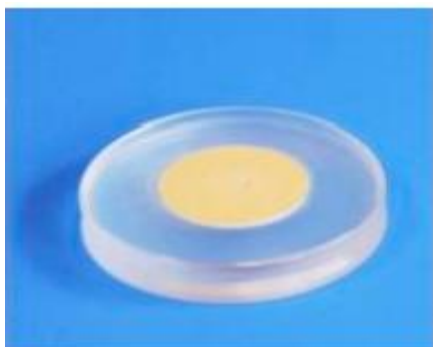


Figure II.7: Échantillons de poudres sur différents supports.

II.3-Protocole expérimental

II.3.1- Protocole de synthèse sol-gel

Dans ce travail, nous avons utilisé le procédé sol-gel dans l'élaboration des nanoparticules de type Sillenite ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$). Les réactifs utilisés dans les différentes synthèses ainsi que leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau (II.8)

Tableau (II.8): Tableau récapitulatif des caractéristiques des réactifs utilisés

Nom commercial	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Etat physique	Pureté (%)
Nitrate .de Bismuth	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485 ,01	Solide	99
Nitrate de fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,15	Solide	99
Acide nitrique	HNO_3 (15.44mol/l)	63	Liquide	69
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210	Liquide	99,5

II.3.2- Mode opératoire

Le protocole de cette synthèse comporte à réagir le nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**3.6378g** dans 10 ml de HNO_3) avec le nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**0.1221g** 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 (10 ml). Après 90min de cette agitation thermique, un gel de couleur jaune pâle est formé. Après le séchage dans l'étuve à 80°C pendant 24h, la poudre finale a été calcinée à différentes températures dans un four tubulaire. La figure suivante (**Figure II.6**) est un organigramme qui présente toutes les étapes de cette synthèse :

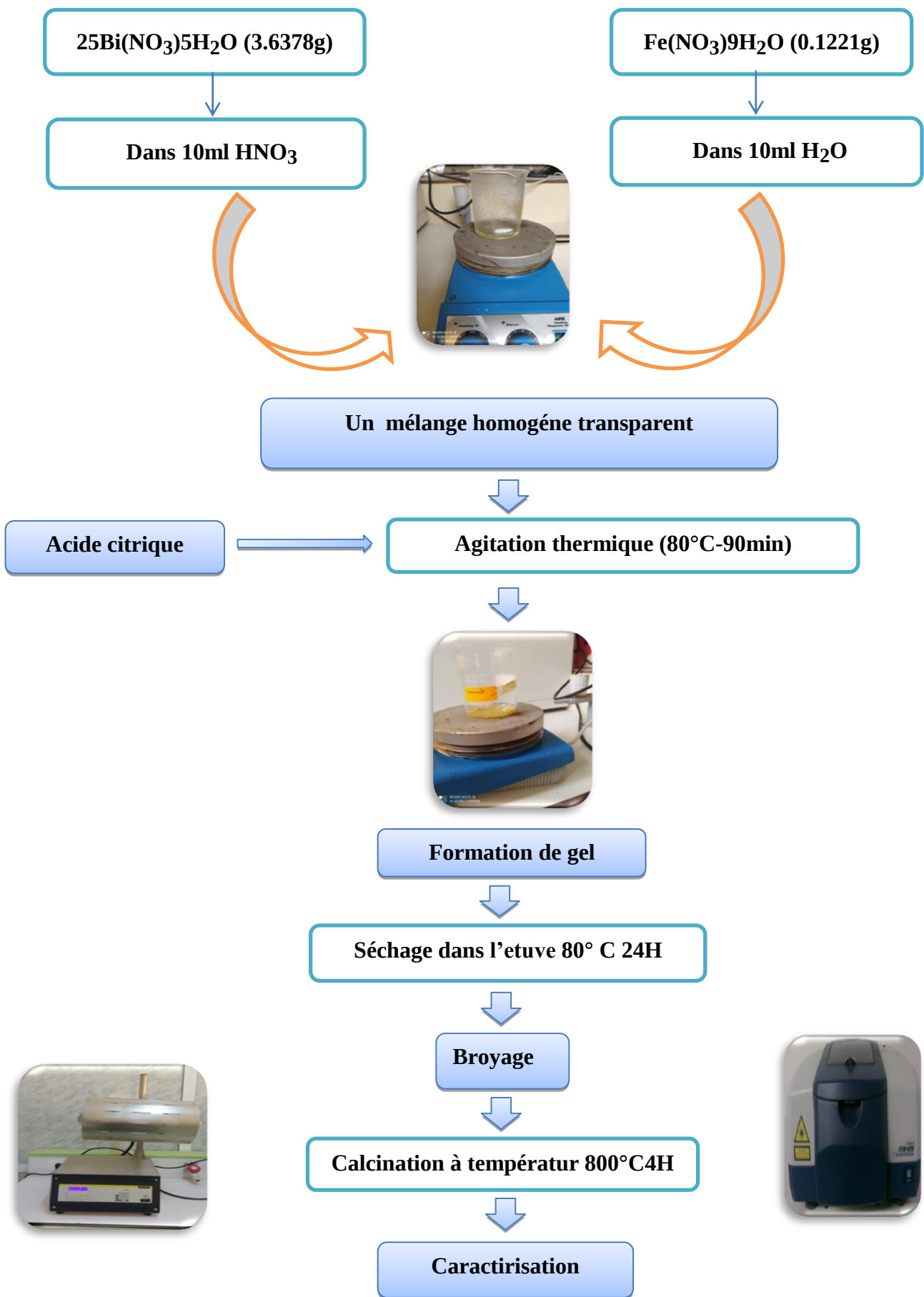


Figure II.9 : Organigramme de synthèse de la poudre BFO par voie sol-gel

II.3.3- Protocole de synthèse Co-précipitation-hydrothermale

Dans un bécher contenant 10 ml d'eau distillé on dissout sous agitation une masse de 0.1221 g de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et dans un autre bécher on dissout aussi une masse (3.6378g) de nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans 10ml de HNO_3 . On y mélange les deux solutions sous l'agitation magnétique pour avoir un mélange homogène. on y ajoute quelque goutte (NH_4OH) pour augmenter le PH et provoquer la précipitation des hydroxydes métalliques. Les précipités obtenus récupérés par centrifugation puis laver et sécher dans une étuve réglée à 80 °C pendant 24 heures. Les Différentes étapes de synthèse sont regroupées dans l'organigramme suivant (**figure (II.7)**)

Le mode opératoire a été fait selon deux étapes étapes suivantes :

Etape 1 :Co-précipitation

- a) On prend deux masses des précurseurs $25\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3.6378g) et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1221g)
- b) le mélange sous l'agitation magnétique pendant 25 min (mélange homogène).
- c) Ajoute quelque goutte (NH_4OH) la concentration (32,5%) pH=9 ,48 et on transfère le mélange dans centrifugeuse pour récupérer les poudres obtenus.
- d) Séchage dans l'étuve 80°C 24H.

Etape 2 : Hydrothermale

- e) On prépare 100 ml de solution alcaline KOH de concentration 4M.
- f) On ajoute la solution de KOH (30ml) avec la poudre finale.
- g) On transfère le mélange dans un autoclave en téflon de volume 45ml (on respecte le taux de remplissage qu'il ne faut pas dépasser 2/3).
- h) On met la bombe hydrothermale dans l'étuve pour suivre le traitement thermique suivant différentes conditions
- i) Après le traitement , on récupère les poudres finales et on les lave plusieurs fois par l'éthanol puis sécher à la fin dans une étuve à température de 80°C.

II.3.4-Conditions de traitement thermique

Les conditions de traitement sont montrées dans la figure suivante :

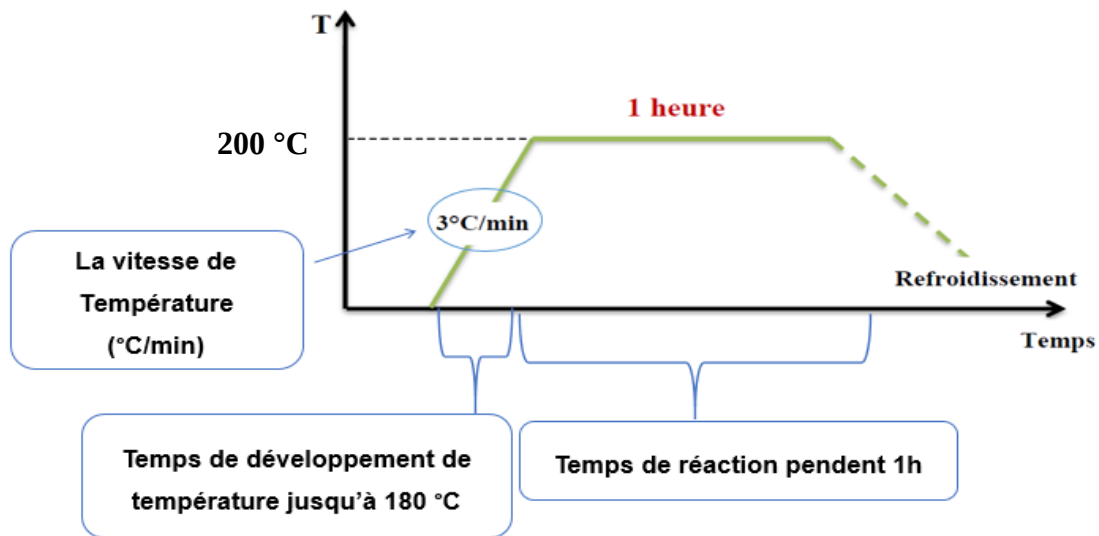


Figure II.10 : Diagramme de traitement thermique.

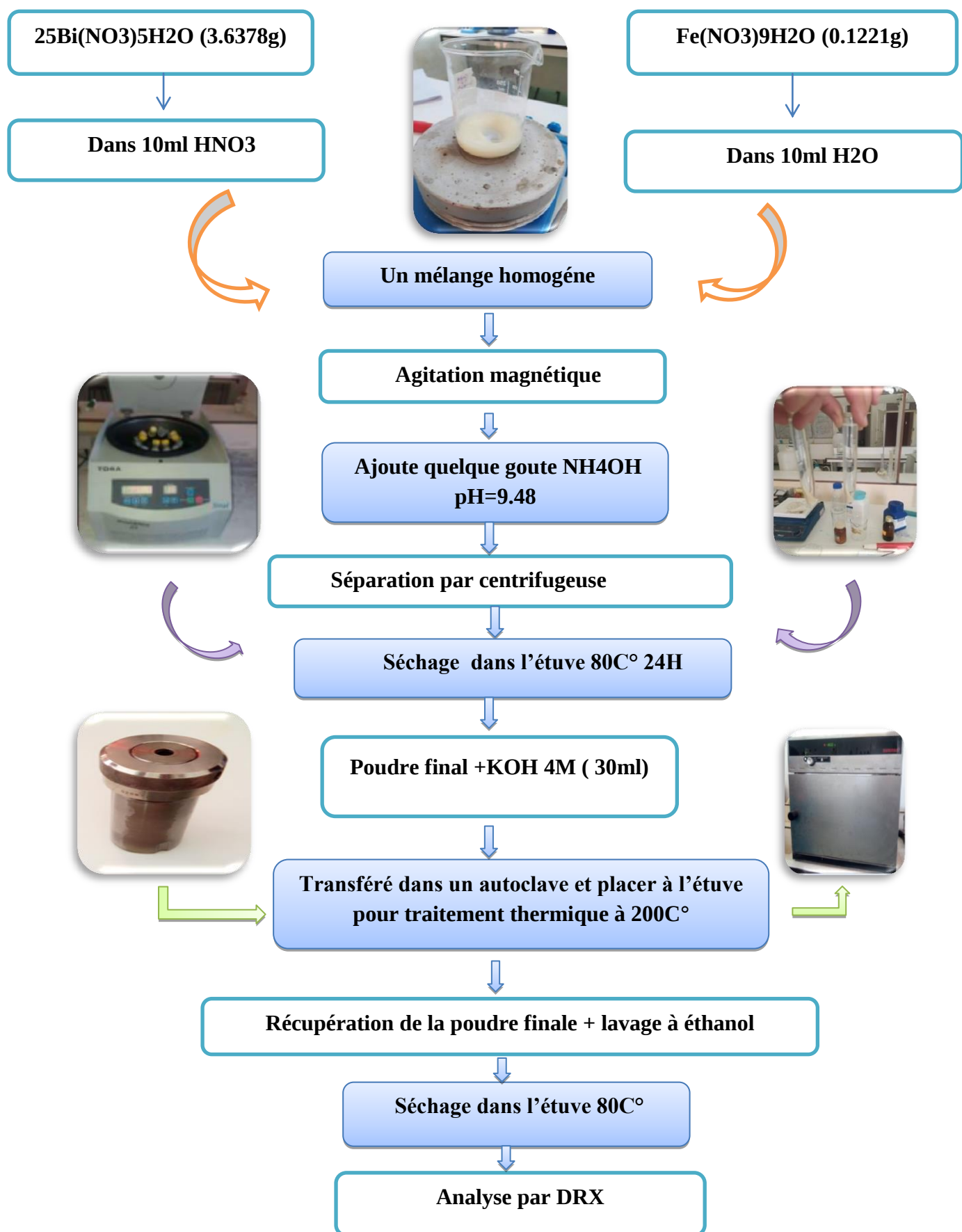


Figure II.11 : Organigramme de synthèse de la poudre BFO par voie Co-précipitation hydrothermal.

Tableau (II.12): Les différents expériences sont regroupés

Echantillon	1	2	3	4	5
Produit	Bi(NO ₃) ₃ Fe(NO ₃) ₉ H ₂ O	Bi(NO ₃) ₃ 5H ₂ O Fe(NO ₃) ₉ H ₂ O	25Bi(NO ₃) ₃ 5H ₂ O Fe(NO ₃) ₉ H ₂ O	25Bi(NO ₃) ₃ 5H ₂ O Fe(NO ₃) ₉ H ₂ O	25Bi(NO ₃) ₃ 5H ₂ O Al(NO ₃) ₃ XH ₂ O
pH	9.39	9.48	9.25	9.30	10.13
Masse	0.717	1.2126	1.2126	1.2126	0.0375
Temps	1h	1h	1h	24h	24h

II.4 Résultats et discussion

II.4.1 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

Afin de caractériser de façon précise nos échantillons pour identifier les phases produites, nous préférons de faire l'analyse par diffraction des rayons X. Le spectres expérimentale de diffraction de rayons X de produit finale de l'échantillons de Al préparé par co-précipitation et traité à 24h (hydrothermale) avec l'identification est montré dans **la figure II.12**.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon de Al préparé par Co-précipitation assisté par l'hydrothermal et la comparaison avec celle des fiches ICSD 156490 de la phase sillénite et la fiche ICSD 15752 Bi₂O₃, est présentés dans la figure (II.12).

La comparaison entre les trois diagrammes, donc montre une grande analogie ce qui est indiqué la cristallisation de la phase de **Al_{7.6}Bi_{18.4}O₄₀ Sillénite** et l'existence de la phase α -Bi₂O₃ de l'oxyde de Bismuth restante, ce qui confirme qu'il y a une co-précipitation de la phase α -Bi₂O₃ à cause la saturation de solution alcaline de KOH (4M).

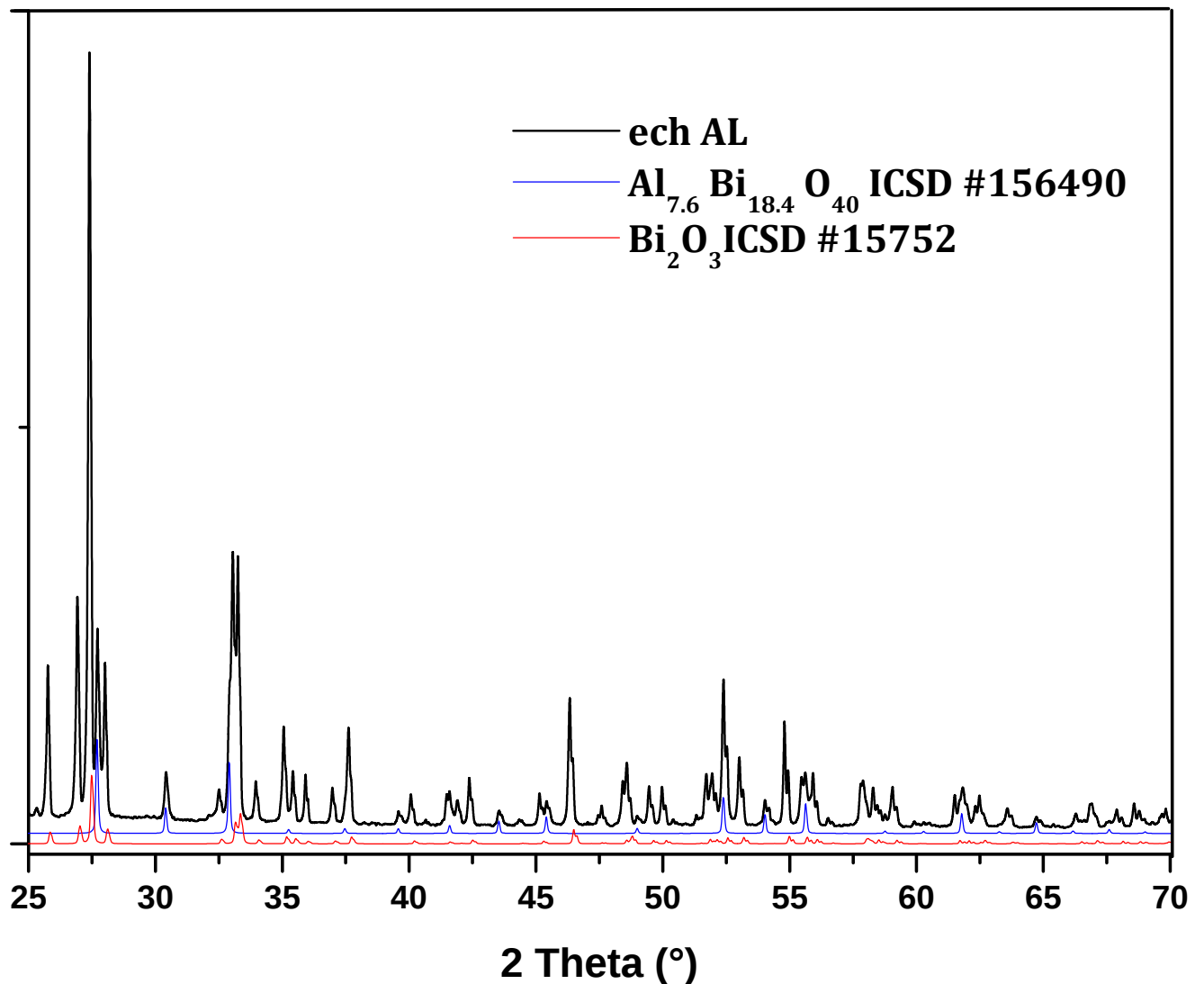


Figure II.13: la comparaison de diffractogrammes des poudres de l'échantillons à base de Al et les différent fiches de ICSD théoriques.

II.4.2 Calcule de la taille des particules « formule de Scherrer » :

Afin de calculer les tailles des particules pour les différents échantillons synthétisés à différentes conditions, la formule de « **Scherrer** » a été utilisée. Cette formule permet de déterminer la taille des particules nanométriques tenant compte des différentes largeurs à mi-hauteur **FWHM** des pics dans le spectre expérimental.

L'équation bien connue de **Scherrer** explique l'élargissement de la raie en termes de divergence du faisceau incident, ce qui permet de satisfaire la condition de **Bragg** pour les plans de diffraction non-adjacents. Une fois les effets instrumentaux sont exclus, la taille des cristallites est aisément calculée en fonction de la largeur de la raie (*spécifiée comme la largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale de la raie*), sa position et la longueur d'onde des RX utilisée. Cette méthode de **Scherrer** permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine **1-100 nm**. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante. De plus, elle est simple et rapide à mettre en œuvre .

L'application de la formule de **Scherrer** à plusieurs raies de diffraction (dans la mesure du possible) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des particules. La formule de **Scherrer** s'écrit :

$$L = K \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Où :

- ✎ **L** : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl),
- ✎ **λ**:est la longueur d'onde du rayonnement incident,
- ✎ **θ** : l'angle de Bragg,
- ✎ **β** : la contribution de la taille à l'élargissement de la raie à mi-hauteur (surface de la raie divisée par l'intensité de la raie au maximum), plutôt que la largeur à mi-hauteur **FWHM** « en anglais : **Full Width at Half Maximum** ».
- ✎ **K** : une constante choisie égale à **0,9** la dimension moyenne des cristallites suivant la direction de la rangée [hkl].

La mesure de l'intensité relative et de la largeur des raies nous renseigne respectivement sur l'orientation et la taille des cristallites. En effet, la formule de **Scherrer** permet de calculer la hauteur d'empilement des plans correspondant à la raie choisie. La position en **2 θ** d'un pic est imposée par la structure cristallographique. La surface nette du pic est imposée par la proportion de phase dans l'échantillon, l'absorption des rayons X par l'échantillon, et l'orientation des cristallites.

Mais pour une surface donnée, un pic peut être plus ou moins large (étalé), donc plus ou moins haut. On caractérise la largeur d'un pic par sa largeur à mi-hauteur **H** (FWHM), c.-à-d. la largeur du pic à mi-chemin entre la ligne de fond continue et le sommet du pic.

✍ Plus les cristallites sont petites, plus les pics sont larges. Cet effet devient visible pour les cristallites faisant moins de 1 μ m de diamètre.

Tableau II.14 : différentes tailles de nanoparticules préparées.

ECH Al 24 h	B obs. [$^{\circ}2\theta$]	Position de pic [$^{\circ}2\theta$]	taille [nm]
1	0,307	46,358	28,1
2	0,307	37,607	27,3
3	0,255	33,051	32,5
4	0,307	27,444	26,6
MOY	-	-	28,625

✍ la taille des nanoparticules pour est de 28.62 nm malgré que il est un mélange de phases et ça probablement confus nos résultats.

IV.3 Caractérisation par FTIR

IV.3.1 Condition de l'analyse FTIR

L'analyse infrarouge de différentes poudres de produits obtenus de Al et de Fe préparés par différents méthodes (dans des conditions différentes) a été effectuée sur un spectromètre Jasco FT/IR-4200 dans un domaine spectral compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , en utilisant la technique de FTIR. Les conditions de l'analyse montrent dans le tableau suivant :

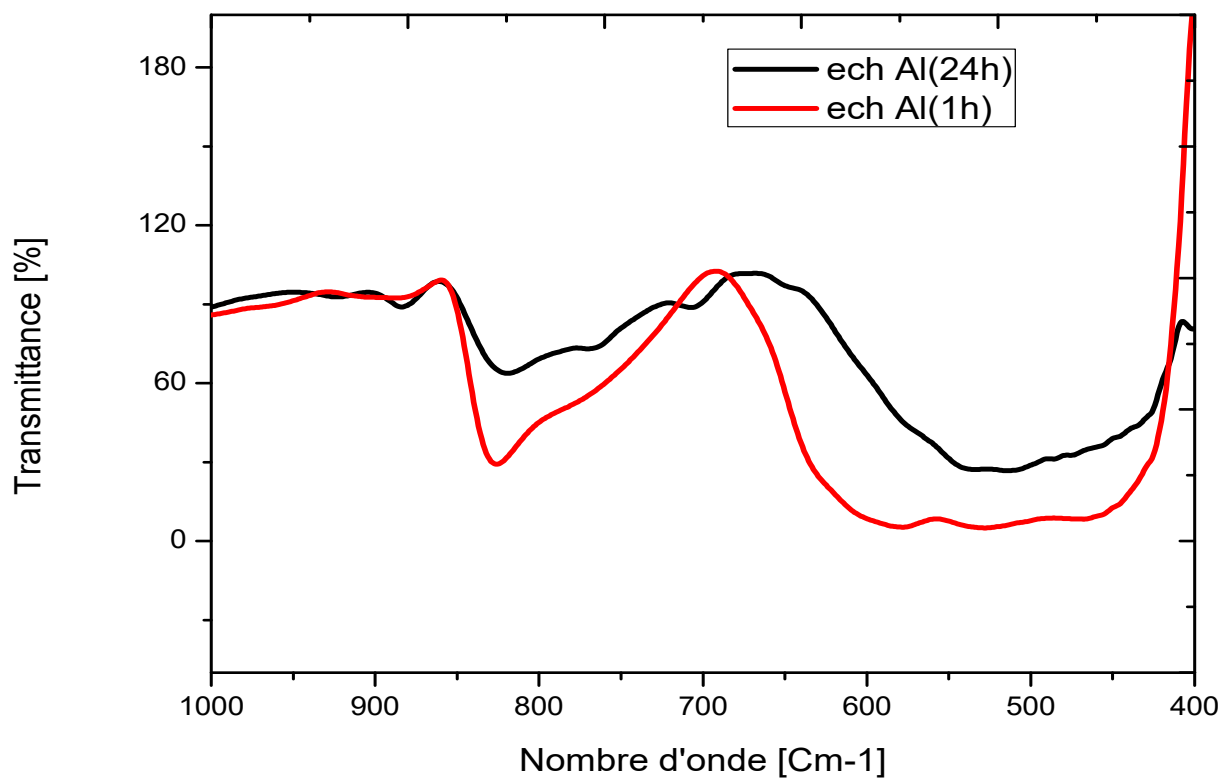
Tableau II.15: conditions d'analyse FTIR.

Type de spectromètre	FT/IR-4200
domaine spectral	4000 - 400 cm^{-1}
Longueur d'onde situe entre	2500-15000 nm
Résolution meilleure	0.85 cm^{-1}
Précision de Wavenumber	$\pm 0.01\text{cm}^{-1}$
Système de données	Ordinateur compatible

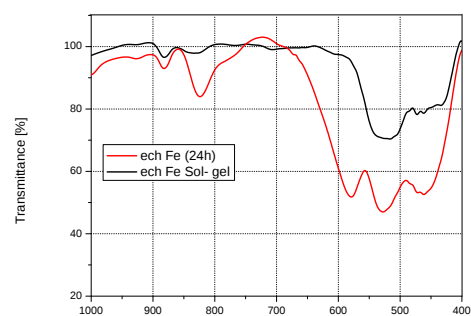
IV.3.2 les spectres FTIR de différents échantillons

Les spectres ainsi obtenus de ces 4 échantillons sont montrés dans les figures suivantes. Les figure montre l'existence de quelques bonds dans l'intervalle de 400 cm^{-1} à 850 cm^{-1} pour tous les échantillons.

On observe donc, dans les 4 expériences la présence de des bonds ver $400\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ et liée à l'ensemble des différentes vibrations correspondent aux modes de vibration **Bi-O**, caractéristiques de *sillénites* et une autre eutour $830\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ liée à l'ensemble des différentes vibrations des groupements **MO₄** dans la structure **Sillénite**.



- **Figure II.16** : spectre FTIR des poudres des échantillons de Al préparés et traités dans différents conditions.



- **Figure II.17 :** spectre FTIR des poudres des échantillons de Fe préparés par différents méthodes.

Références Bibliographiques

- [1] G. Biasotto, A. Z. Simões, C. R. Foschini, M. A. Zaghete, J. A. Varela, E. Longo, Microwave-hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles, Materials Research Bulletin. (2011), 46, 2543-2547.
- [2] V. Chevrier ; thèse doctorat ,Université Bordeaux I, 08 mars 1994 ,03-09
- [3] S. F. Radaev and V. I. Simonov, Structure of sillenites and atomic mechanisms of isomorphous substitutions, Kristallografiya, 1992. 37: p. 914-941.
- [4] R. D. Shannon, Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallographica Section A, 1976. 32: p. 751-767.
- [5] S. C. Abrahams, P. B. Jamieson and Bernstein, J., Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, Journal of Chemical Physics, 1967. 47: p. 4034-4041.
- [6] V. I. Burkov, V. S. Gorelik, A. V. Egorysheva and Y. F. Kargin, Laser Raman spectroscopy of crystals with the structure of sillenite, Journal of Russian Laser Research, 2001. 22: p. 243-267.
- [7] S. F. Radaev, L. A. Muradyan and V. I. Simonov, Atomic structure and crystal chemistry of sillenites $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}^{3+} 0.50\text{Fe}^{3+} 0.50)\text{O}_{19.50}$ and $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}^{3+} 0.67\text{Zn}^{2+} 0.33)\text{O}_{19.33}$, Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 1991. 47: p. 1-6.
- [8] H. S. Horowitz, A. J. Jacobson, J. M. Newsam, J. T. Lewandowski and M. E. Leonowicz, Solution synthesis and characterization of sillenite phases, $\text{Bi}_{24}\text{M}_2\text{O}_{40}$ (M = Si, Ge, V, As, P), Solid State Ionics, 1989. 32-3: p. 678-690.
- [9] M. Lebid, thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider Biskra, P 5 – 6, février(2016).
- [10] E.J. Baran , P.J. Aymonino, An. Asoc. Quim. Argent. 56 (1968),
- [11] GUERGOURI, Kamel, Nanotechnologie et nanomatériaux, 2020.
- [12] A. Collomb and al. «synthèse de quelques oxydes mixtes de type $\text{A}_6\text{B}_2\text{O}_6$ en milieu hydrothermal sous très haute pression. Journal of Solid State Chemistry, Volume 23, Issues 3-4, Pages 315-319, (1978).
- [13] KHELIFI Tassadit , Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$. Application : capteur d'humidité. MEMOIRE DE MASTER , 2017
- [14] R.E Riman and al. «Hydrothermal crystallization of ceramics. Annales de Chimie Science de Matériaux, Volume 27, Issue 6, Pages 15-36. Novembre- Décembre (2002).

[15] KHELIFI Tassadit , Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$. Application : capteur d'humidité, MEMOIRE DE MASTER , 2017

[16] G. Poncelet and al. «Preparation of catalysts III», Elsevier Science Publisher B.V. Amsterdam, (1983).

[17] KHELIFI Tassadit , Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$. Application : capteur d'humidité, MEMOIRE DE MASTER , 2017

[18] Griffiths et J.A. de Hasseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, Wiley-Blackwell, (2007).

[19] ATTIA FATIMA , TEGGAR ZINEB, Synthèse et description structurale de quelques oxydes mixtes « type pérovskite ». Mémoire de Master , Année Universitaire 2019- 2020

[20] J. Lucmartin, Amend Geor, Caractérisation Expérimental des Matériaux, (1998).

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie des matériaux est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et coût faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux.

Le travail présenté dans ce mémoire de master porte sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de type **Sillénite** à base de Fer ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) et à base d'Aluminium. Ces nanoparticules sont synthétisées par la méthode co-précipitation solvo-thermale et caractérisées par diffractions des rayons X sur poudre et l'infrarouge « FTIR ». Le calcul de tailles des cristallites a été par la suite réalisé par l'utilisation de la formule de **Scherrer** afin de corréler l'effet de changement des conditions de synthèse sur l'évolution des tailles des nanoparticules.

Les résultats obtenus montrent que :

- ✍ Le diffractogramme de l'échantillon synthétisé a indiqué la cristallisation de phase $\text{Al}_{7,6}\text{Bi}_{18,4}\text{O}_{40}$ **Sillénite**.
- ✍ La taille des particules est confirmée après les calculs de Scherrer.
- ✍ Les analyses FTIR confirment l'existence des bandes caractéristiques de structure Sillénite.

A la fin de ce travail, on recommande :

- De refaire la synthèse en changeant des autres conditions comme : les précurseurs, le solvant...etc.
- De compléter la caractérisation par DRX de tous les échantillons.
- De faire des images MEB de tous les échantillons pour étudier la morphologie et la taille des nanoparticules de façon plus précise.

ملخص:

يهدف هذا العمل الى تحضير مركبات نانوية لا عضويه من نوع سيلينيت ذات الأساس حديد و الالمنيوم .هذه المواد لديها خصائص كهروضغطية وضوئية خطية جد مهمة.تحضير هذه المواد "السيلينيت $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{40}$ تم باستعمال ثلاثة طرق وهي الطريقة الهيدروحرارية والترسيب المشترك والسول جل وذلك تحت شروط وهي :درجة حرارة ومدة تفاعل ووسط تفاعلي قلوي KOH ومدة خلط معينة وتراكيز معينة .تحليل المساحيق الناتجة تم باستعمال تقنية حيود الاشعة X (DRX) ,الاشعة تحت الحمراء (FTIR) بالإضافة الى حساب احجام المساحيق بطريقة شيرر .

الكلمات المفتاحية: البيسميث، سيلينيت، الهيدروحرارية، المساحيق النانوية، DRX

Résumé :

Ce travail de mémoire s'inscrit essentiellement sur la synthèse des nanoparticules de type sillénite à base de fer et alimimume. Ces nanomatériaux portent des propriétés piézoélectrique et optique non -linaire très remarquables. La synthèse de ces nanoparticules « sillénite » $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ et $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{40}$ a été faite par 3 méthode différents solvo-thermal , coprecipitation , sog gel selon des conditions : température et temps de réaction, temps d'agitation et concentration spécifique de KOH. La caractérisation de poudres finales à été faite par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge FTIR , ainsi que le calcul des tailles des particules par l'utilisation de la formule de SCHERRER. .

Mots clés : Bismuth , Sillénite, la synthèse solvo-thermale, les nano-poudres, DRX ,

Abstract :

This work is essentially based on the synthesis of nanoparticles "Sillénite type" based on fer and alimimume. These nano-materials have very remarkable non-linear piezoelectric and optical properties. The synthesis of these nanoparticles « sillénite » $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ and $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{40}$ was made by the solvo-thermal method according to conditions: temperature and reaction time, and concentration of KOH. The characterization of final powders was done by X ray diffraction (XRD) and RI-FT as well as the particle size calculation, using the SCHERRER formula.

Key word: Bismuth , Sillénite, solvo -thermal synthesis , nano- powder, XRD.