



Année Universitaire : 2016-2017

**Master Sciences et Techniques GMP
Génie des Matériaux et des Procédés**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Synthèse, caractérisation et étude de quelques propriétés
physiques de certaines phases formées au sein du système WO_3 -
 Bi_2O_3**

Présenté par:

Mr. AHOUZAR YOUSSEF

Encadré par:

- Pr. ABAOUZ ALI
- Pr. WAHBI HAMID

Soutenu Le 16 Juin 2016 devant le jury composé de:

- Pr. Ali ABAOUZ : professeur de la FS de Meknès
- Pr. Hamid WAHBI : professeur de la FST de Fès
- Pr. El Hadi LAMCHARFI : professeur de la FST de Fès
- Pr. Hicham CHTIOUI : professeur de la FST de Fès

**Stage effectué au : laboratoire de chimie minérale
appliquée de la faculté des sciences de Meknès**



Table des matières

Table des matières	i
Dédicace	iii
Remerciements	iv
Liste des figures	v
Résumé	vi
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Bibliographie.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralités sur les diagrammes des phases.....	3
I.3. Description du diagramme de phases du système WO_3 - Bi_2O_3	4
I.4. Structure des composés définis appartenant au système WO_3 - Bi_2O_3	4
I.4.1. WO_3 pur	5
I.4.2. $Bi_2W_2O_9$ (1:2)	5
I.4.3. Bi_2WO_6 (1:1).....	7
I.4.4. Bi_4WO_9	8
I.4.5. Bi_6WO_{12} (3:1)	8
I.4.6. $Bi_{12}WO_{21}$ (6:1)	9
I.4.7. Domaine d'existence des solutions solides dans le système WO_3 - Bi_2O_3	9
I.4.8 Bi_2O_3 pure	10
I.5. Méthode de synthèse.....	10
I.5.1. Réaction à l'état solide	10
I.5.2. Techniques de mise en forme	11
I.5.3. Frittage	12
I.6. Techniques de caractérisation	12
I.6.1. Diffraction des rayons X sur poudre.....	12
I.6.2. Microscopie électronique à balayage	13
I.6.3. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	14
I.6.4. Spectroscopie Raman	15
I.7. Propriétés physiques des oxydes synthétisés	16
I.7.1. Propriétés diélectriques	17
I.7.2. Propriétés de conduction	18
I.7.2.1. Mécanisme de conduction dans les solides	18
I.8. Propriétés photo catalytiques	19
I.8.1. Principe de la photocatalyse	19
I.8.2. Matériaux photocatalytiques	20
I.8.3. Impacts économiques et environnementaux.....	21

I.8.4. Applications de la photocatalyse.....	21
I.9. Références bibliographiques	22
Chapitre II : Synthèse et caractérisation des deux intermédiaires Bi_2WO_6 et Bi_4WO_9 et étude des propriétés optiques pour Bi_2WO_6	26
II.1. Introduction.....	26
II.2. Préparation de Bi_2WO_6 et Bi_4WO_9 par voie solide	26
II.3. Etude radiocristallographique de la phase Bi_2WO_6	28
II.4. Propriété optique : UV-solide pour Bi_2WO_6	31
II.5. Synthèse et caractérisation de la phase Bi_4WO_9	32
II.6. Références.....	33
Chapitre III : Etude radiocristallographique et diélectrique des phases de la solution solide de formule générale $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$ pour $x = 0,213$; $0,250$ et $0,263$	34
III.1. Introduction.....	34
III.2. Synthèse de $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$ avec $0,20 \leq x \leq 0,27$	34
III.3. Etude par rayons X de la S.S $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$	35
III.4. Analyse par spectroscopie IR de la solution solide	37
III.5. Mesures des propriétés diélectriques pour $x = 0,213$, $0,250$ et $0,263$	39
III.5.1. La phase à $x = 0,213$	40
III.5.2. La phase à $x = 0,250$	41
III.5.3. La phase à $x = 0,263$	41
III.6. Propriétés optiques : mesures UV-solide pour les cinq compositions de la solution solide.....	42
III.7. Références.....	43
Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des phases $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$, $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ et $\text{Bi}_{18}\text{WO}_{30}$	44
IV.1. Introduction	44
IV.2. Synthèse des trois phases par voie solide.....	44
IV.3. Etude par rayons X de $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$	44
IV.4. Etude par rayons X de $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$	i
IV.5. Etude par rayons X de $\text{Bi}_{18}\text{WO}_{30}$	46
Conclusion générale	47

Dédicace

**A ma mère pour son accompagnement le long du chemin
de ma vie estudiantine**

**A mon père pour tous ses efforts, son soutien dans tous les
moments**

A toute ma famille, proche ou lointaine

A tous mes collègues

A mes amis d'enfance

A tous ceux qui me connaissent

Remerciements

Ce travail de mémoire de fin d'étude de master sciences et techniques a été réalisé au laboratoire de Chimie Minérale Appliquée (CMA) durant quatre mois sous l'encadrement conjoint de monsieur **ABAOUZ ALI**, professeur à la faculté des sciences de Meknès et de monsieur **WAHBI HAMID**, professeur à la faculté des sciences et techniques de Fès.

Je voudrai dire que j'ai l'honneur et de la chance d'avoir profité de l'encadrement de monsieur **ABAOUZ ALI** que je remercie chaleureusement pour ses conseils pertinents et son aide sans réserve tout au long des quatre mois de stage.

Je tiens à remercier monsieur **WAHBI HAMID** pour son soutien et son encouragement pour aller le plus loin dans ce travail de recherche et pour m'avoir facilité l'accès aux analyses physico-chimiques.

Mes remerciements vont également à monsieur **MOHSINE ABDLKRIM**, professeur à la faculté des sciences de Meknès qui m'a beaucoup aidé surtout au niveau de la réalisation des analyses IR et UV du solide.

Merci aux deux professeurs responsables des deux appareils des rayons X, messieurs **NACIRI BENNANI MOHAMED** et **YAMNI KHALID** pour leur patience durant ce travail.

Je remercie aussi le professeur **TAJDIN LAMCHARFI** pour son accueil dans son laboratoire Signaux, Systèmes & Composants pour la réalisation des mesures diélectriques.

Et je tiens à remercier aussi les deux professeurs membres de jury **EL HADI LAMCHARFI** et **HICHAM CHTIOUI** pour avoir accepté de jugé ce travail.

Un grand merci à tous les membres du laboratoire matériaux et catalyse appliqués, le professeur **AHLAFI HAMOU**, le docteur **HAMOU** et les thésards **HAMID** et **MUSTAPHA** sans oublier **KASSOU SAID**.

Je tiens aussi à remercier tous mes amis pour l'encouragement et pour tous les moments extraordinaires qu'on a passés ensemble.

Liste des figures

- Figure I.1 : Diagramme de phases $\text{WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.
- Figure I.2 : Structure cristalline du trioxyde de tungstène.
- Figure I.3 : Spectres DRX de WO_3 .
- Figure I.4 : Structure de $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ vue le long de l'axe b.
- Figure I.5 : Images de la « Russellite ».
- Figure I.6 : Structure cristalline de Bi_2WO_6 .
- Figure I.7 : Spectre DRX de Bi_2WO_6 .
- Figure I.8 : (a) plan (a,b) ; (b) plan (a,c) pour de $\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$.
- Figure I.9 : Procédé d'élaboration des oxydes mixtes par voie solide.
- Figure I.10 : Moule pour le pressage uniaxial.
- Figure I.11 : Schéma explicatif de la géométrie $\theta\text{-}2\theta$.
- Figure I.12 : Schéma explicatif de la géométrie $\theta\text{-}\theta$.
- Figure I.13 : Schéma explicatif du MEB.
- Figure I.14 : (a) diffusion de Rayleigh ; (b) Stokes ; (c) anti-Stokes.
- Figure I.15 : Dispositif du spectromètre Raman.
- Figure I.16 : Origine de la conduction dans les solides : défauts structuraux.
- Figure I.17 : Mécanisme de dégradation des polluants organiques par TiO_2
- Figure I.18 : Réactions mises en jeu à la surface du catalyseur.
- Figure II.1 : Procédure générale de la synthèse des poudres par la méthode solide-solide
- Figure II.2 : Photo du matériel utilisé pour la synthèse, (a) mortier d'agate ; (b) four à moufle
- Figure II.3 : Photo du diffractomètre.
- Figure II.4 : Spectres DRX de Bi_2WO_6 à différentes températures et temps
- Figure II.5 : Fiche JCPDS de référence N° 00-039-0256.
- Figure II.6 : Traitement par méthode LE BAIL du spectre de Bi_2WO_6 .
- Figure II.7 : Courbe d'absorbance en fonction de ΔE de Bi_2WO_6 .
- Figure II.8 : Diffractogramme X de la phase Bi_4WO_9 : (o) la phase à 27% de WO_3 et (*) la phase Bi_2WO_6 .
- Figure III.1 : Spectres DRX des phases de la solution solide calcinées à 750°C , (a) 20% WO_3 , (b) 21,3% WO_3 , (c) 25% WO_3 , (d) 26,3% WO_3 et © 27% WO_3 .
- Figure III.2 : Superposition des spectres DRX des cinq phases de la solution solide.
- Figure III.3 : Fiche JCPDS de référence N° 00-039-0061.
- Figure III.4 : Photo de la pastilleuse uniaxiale
- Figure III.5 : Spectres IR pour les différentes compositions
- Figure III.6 : Photo de l'appareillage des mesures diélectriques
- Figure III.7 : Variations de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences pour $x = 0,213$
- Figure III.8 : Variations de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences pour $x = 0,250$
- Figure III.9 : Variations de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences pour $x = 0,263$
- Figure III.10 : Courbes UV-solide des phases de la solution solide
- Figure IV.1 : Spectre DRX de $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$
- Figure IV.2 : Spectre DRX de $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$, (*) pics pour deux phases : $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ et la phase à 20% de WO_3 , (°) pics de la phase à 20% de WO_3 et (") pics pour la phase $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$
- Figure IV.3 : Spectre DRX de $\text{Bi}_{18}\text{WO}_{30}$, (*) pics de $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$, (°) pics d'une phase inconnue proche de Bi_2O_3 .

Résumé

Ce travail de recherche a été basé sur l'élaboration et la caractérisation de plusieurs phases du diagramme des phases du système binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, parmi lesquelles Bi_2WO_6 synthétisée par voie solide à différents temps et températures, en suivant l'évolution de sa cristallinité par rayons X pour arriver enfin aux meilleures conditions de formation de ce composé et qui ont été obtenues à 800°C pendant trois jours de recuit.

Ensuite, les limites d'une solution solide $[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3, x\text{WO}_3]$ au sein de ce binaire ont été déterminées par diffraction X qui a conduit à la limite supérieure $x = 27\%$ en WO_3 . Des mesures diélectriques de trois compositions $x = 0,213$, $x = 0,250$ et $x = 0,263$ ont été effectuées et ont montré que ces matériaux sont des bons isolants à basse fréquence avec des pertes électriques acceptables.

Par ailleurs, la recherche de nouvelles phases cristallines dans la région du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ proche de Bi_2O_3 , matériaux possédant une conductivité ionique élevée d'ions O^{2-} , a conduit à l'identification d'une phase de formule $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$.

Enfin les propriétés optiques de Bi_2WO_6 et des cinq phases appartenant à la solution solide ont été étudiés par UV à l'état solide qui confirme le comportement semi-conducteur de ces structures.

Mots clés : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, diagramme des phases, Bi_2WO_6 , solution solide, matériaux diélectrique

Introduction générale

Depuis les années soixante-dix, le trioxyde de tungstène (WO_3) est communément considéré comme l'un des matériaux incontournable pour son application dans des dispositifs à effet électro-chromique et possède des propriétés optiques et électriques exceptionnelles. En effet, WO_3 est un semi-conducteur de type n, utilisé comme capteur à gaz pour la détection des gaz polluants tels que H_2S , CO , NO_x etc. Avec le développement des nanotechnologies, il a été récemment utilisé comme cathode dans des nano-batteries présentant une excellente stabilité.

Par ailleurs, les mélanges de WO_3 avec des oxydes d'éléments bi-, tri- ou tétravalents ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique, tant sur le plan théorique que des applications. Cet intérêt est tout à fait justifié par de nombreuses applications des oxydes à base de WO_3 dans des domaines aussi variés que la catalyse, la photovoltaïque, la photo-électrochimie ou encore la photocatalyse.

Dans le cadre de ce travail, nous avons entrepris la synthèse et la caractérisation des mélanges de WO_3 avec le sesquioxyde de bismuth. Le choix du système binaire WO_3 - Bi_2O_3 n'est pas fortuit. Il est tout à fait justifié par les propriétés physico-chimiques intéressantes présentées par Bi_2O_3 et qui sont donc susceptibles de renforcer celle de WO_3 , composé déjà performant.

Le mémoire présenté ici comporte quatre chapitres :

- le premier chapitre est consacré à une synthèse, loin d'être exhaustive mais assez représentative, des travaux antérieurs accomplis sur les oxydes, aussi bien de tungstène que de bismuth.
- le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation utilisées pour la préparation et l'étude de deux composés Bi_2WO_6 et Bi_4WO_9 .
- le troisième chapitre expose les résultats d'un long travail qui a été réalisé sur une solution solide de type $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$ avec $0.20 \leq x \leq 0.27$.
- le quatrième chapitre est réservé à la vérification de l'existence et l'étude structurale d'une autre solution solide dans la partie riche par Bi_2O_3 du système WO_3 - Bi_2O_3 .

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Bibliographie

I.1. Introduction

Notre travail de projet de fin d'étude a essentiellement porté sur la synthèse, la caractérisation et certaines propriétés physiques de quelques phases recelées au sein du système binaire $\text{WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. C'est ainsi que nous avons jugé utile de rappeler quelques notions notamment sur les diagrammes de phases. La synthèse bibliographique va décrire brièvement la structure cristalline de tous les composés intermédiaires de ce système ainsi que la méthode de synthèse et les techniques de caractérisations (DRX, MEB, IR, Raman...) utilisées, mais aussi des propriétés diélectriques, de conduction et photocatalytiques.

I.2. Généralités sur les diagrammes des phases

Pour caractériser les propriétés d'un système, il convient généralement de se reporter à son diagramme de phases [1]. Un diagramme de phases est un système construit à partir d'analyses thermiques des mélanges binaires, ternaires, quaternaires...etc., des constituants à température variable sous pression constante ; c'est-à-dire refroidissement de mélanges à diverses compositions avec l'enregistrement des variations de température en fonction du temps.

La compréhension d'un diagramme de phases sur la définition des notions suivantes :

- **Variance** : c'est un paramètre qui caractérise chaque domaine dans le diagramme de phases, elle est définie par la relation de Gibbs (1) :

$$\text{Variance} = c + 2 - r - \phi \quad (1)$$

- c : nombre de constituants.
 - 2 : deux paramètres intensifs T et P influençant l'état du système.
 - r : nombre de contraintes, il peut être intrinsèques (propres au système) ou extrinsèques (imposées au système).
 - ϕ : nombre de phases formant le système.
- **Composé défini** : représenté dans un diagramme de phases par une droite verticale et peut être défini comme une phase homogène séparée des autres parties du système par une interface. Pour les solides, il existe autant de phases solides que de structures cristallines. Dans le cas des oxydes, un composé défini possède un domaine d'existence lié à la pression d'oxygène [2].
 - **Solution solide** : solide monophasé qui supporte sans modification apparente de structure des variations de composition. On distingue les solutions solides d'insertion (un ion s'insère dans le réseau formé par l'autre ion) et de substitution (un ion se substitue à un autre). Une solution solide est obtenue si et seulement si les rayons ioniques sont voisins, en relation avec la coordinence de chacun d'eux. Dans les oxydes, une solution solide existe pour une seule pression d'oxygène [2].

- **Analyses thermiques** : ce sont des techniques d'établissement des diagrammes de phases. Dans la plupart des cas, l'analyse thermique directe (ou simple) est remplacée par l'analyse thermique différentielle (ATD) couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG).

I.3. Description du diagramme de phases du système WO_3 - Bi_2O_3

Le système WO_3 - Bi_2O_3 a fait l'objet de plusieurs études, parmi lesquelles on retient celle de Speranskaya qui a décrit les phases du diagramme établi par [3]. En effet, ce diagramme de phases est constitué de cinq composés définis : $Bi_2W_2O_9$ (2:2), Bi_2WO_6 (1:1), Bi_4WO_9 (2:1), Bi_6WO_{12} (3:1) et $Bi_{12}WO_{21}$ (4:1), dont le deuxième et le troisième sont à fusion congruente et les trois autres sont à fusion non congruente (Fig.I.1).

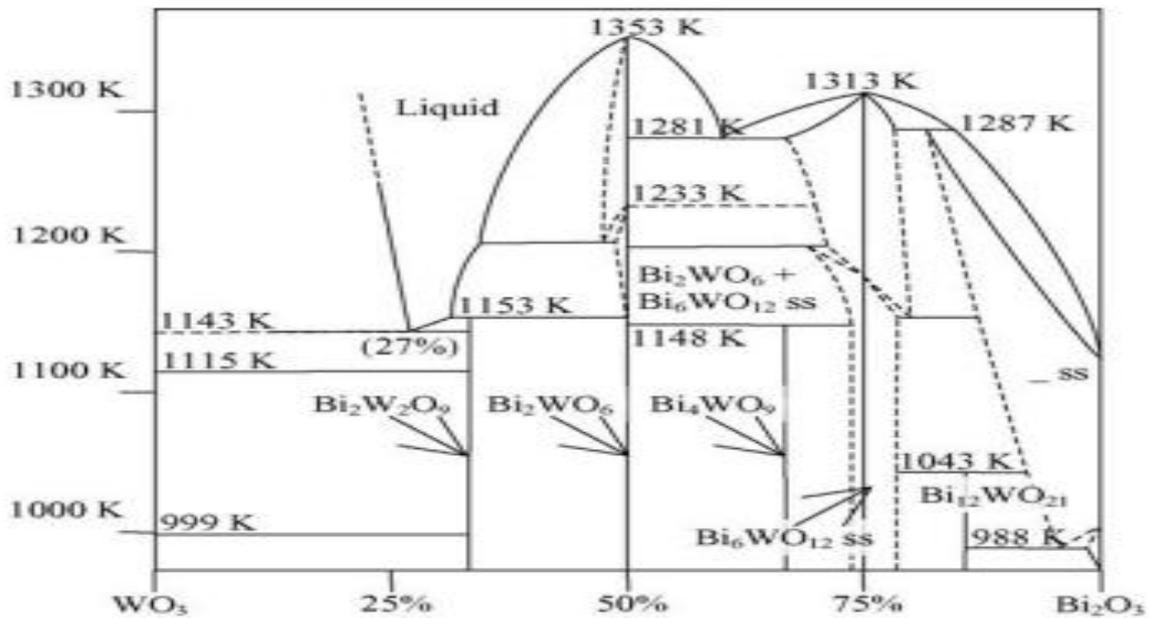


Fig.I.1 : Diagramme de phases binaire WO_3 - Bi_2O_3 [3]

Par ailleurs, le diagramme de phases du système binaire Bi_2O_3 - WO_3 semble assez compliqué. Trois domaines de solutions solides à faible teneur en WO_3 , présentant une structure de type β - Bi_2O_3 dont la formule générale peut s'écrire $Bi_{2-x}W_xO_{3+1,5x}$, ont été annoncés. Ces domaines correspondent respectivement à $0,064 \leq x \leq 0,134$, $0,134 \leq x \leq 0,286$ et $0,286 \leq x \leq 0,364$. Les mesures électriques de la solution solide du type $(Bi_2O_3)_{1-x}(WO_3)_x$ ($x = 0,05$ - $0,5$) indiquent par ailleurs une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-1} S.cm^{-1}$ à 880 °C pour $(Bi_2O_3)_{0,78}(WO_3)_{0,22}$ [4].

I.4. Structure des composés définis appartenant au système WO_3 - Bi_2O_3

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le système binaire Bi_2O_3 - WO_3 est formé de cinq composés intermédiaires. Certains de ces oxydes cristallisent dans le type structural d'Aurivillius. Plusieurs oxydes de cette structure cristalline ont été étudiés en profondeur depuis leur découverte afin de mieux comprendre la chimie du bismuth et de ses composés. La famille des oxydes binaires mixtes qui appartient à la série homologue $Bi_2A_nO_{3n+3}$ ($A = W$ ou Mo) peut être montrée comme un cas particulier de la série générale des phases de type Aurivillius. La structure de ces composés est formée par des couches $(Bi_2O_2)^{2+}$ entrelacées par des couches de type pérovskite $(A_nO_{3n+1})^{2-}$, où n représente le nombre de couches de pérovskite présentes (typiquement $n = 1$ ou 2 pour W et $n = 1$ pour

Mo) [5]. Ainsi, une description détaillée est faite pour chaque structure du système allant de WO_3 jusqu'à Bi_2O_3 .

I.4.1. WO_3 pur

-Description de la structure de WO_3

Le trioxyde de tungstène présente une structure de type pérovskite cubique, basée sur le partage d'angle de l'octaèdre régulier. Le réseau cristallin est le résultat d'une disposition alternée des plans O et WO_2 normalement à chaque direction cristallographique principale. En fait, la symétrie de WO_3 dérive de celle de la structure ReO_3 idéale par deux distorsions: inclinaison des octaèdres WO_6 et déplacement du tungstène du centre de l'octaèdre. La structure cristalline du trioxyde de tungstène (fig.I.2) est dépendante de la température. Elle est tétragonale à une température supérieure à 740°C , orthorhombique de 330 à 740°C , monoclinique de 17 à 330°C et triclinique de -50 à 17°C . La structure monoclinique de WO_3 cristallise avec le groupe spatial $\text{O}2_1/n$ [6].

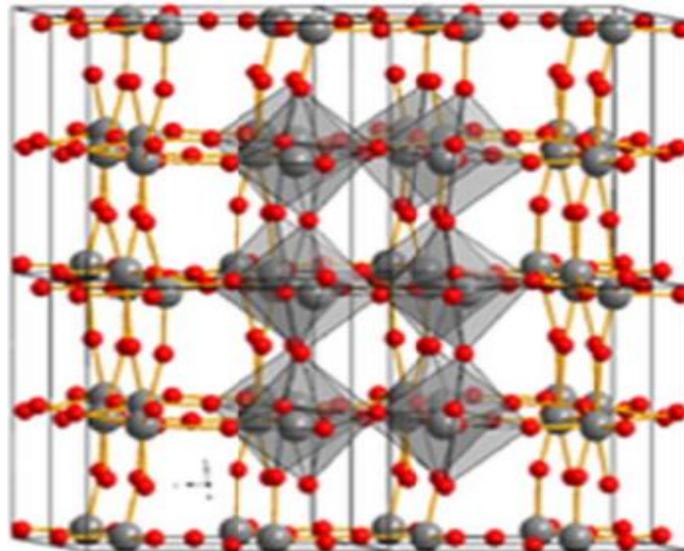


Fig.I.2 : Structure cristalline de WO_3 [3]

- Propriétés de WO_3

L'oxyde WO_3 présente un grand intérêt en raison de ses propriétés attractives telles que l'écart de bande de faible énergie (de 2,4 à 2,8 eV), les propriétés physico-chimiques stables, la non-toxicité et la résistance à la photocorrosion [7].

I.4.2. $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (1:2)

- Description de la structure de $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$

Le composé défini $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ est formé à partir de 73% de WO_3 et 27% de Bi_2O_3 . Il appartient à la famille des composés de bismuth stratifiés de formule chimique $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1})^{2-}$. En outre la structure $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ consiste à alterner les deux couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ et $(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$. A température ambiante, la structure est orthorhombique avec le groupe spatial $\text{Pna}2_1$ et les octaèdres WO_6 sont reliés par les atomes d'oxygène O3 axiaux et O4, O5,

O7 et O8 équatoriaux formant deux couches (W_2O_7)²⁻ (fig.I.4). Les atomes d'oxygène axiaux O6 et O9 rejoignent les polyèdres WO_6 et BiO_6 . On peut ajouter aussi que la structure à température ambiante peut être considérée comme une modification de la structure tétragonale $I4/mmm$ [8]. La diffraction des rayons X et la microscopie électronique à haute résolution ont démontré que $Bi_2W_2O_9$ a une structure consistant en un empilement alterné de la couche Bi_2O_2 et d'un feuillet de type ReO_3 déformée W_2O_7 qui contient deux unités octaédriques WO_6 liées à un angle (Fig.I.4) [9]. Par ailleurs, La structure cristalline de $Bi_2W_2O_9$ a été résolue sur monocristal et affinée à $R=0,046$ (facteur de confiance) pour 991 réflexions indépendantes. $Bi_2W_2O_9$ cristallise avec une symétrie orthorhombique, de groupe d'espace $Pna2_1$, $Z = 4$, $a=5,440\text{Å}$, $b=5,413\text{Å}$, $c=23,740\text{Å}$ [10].

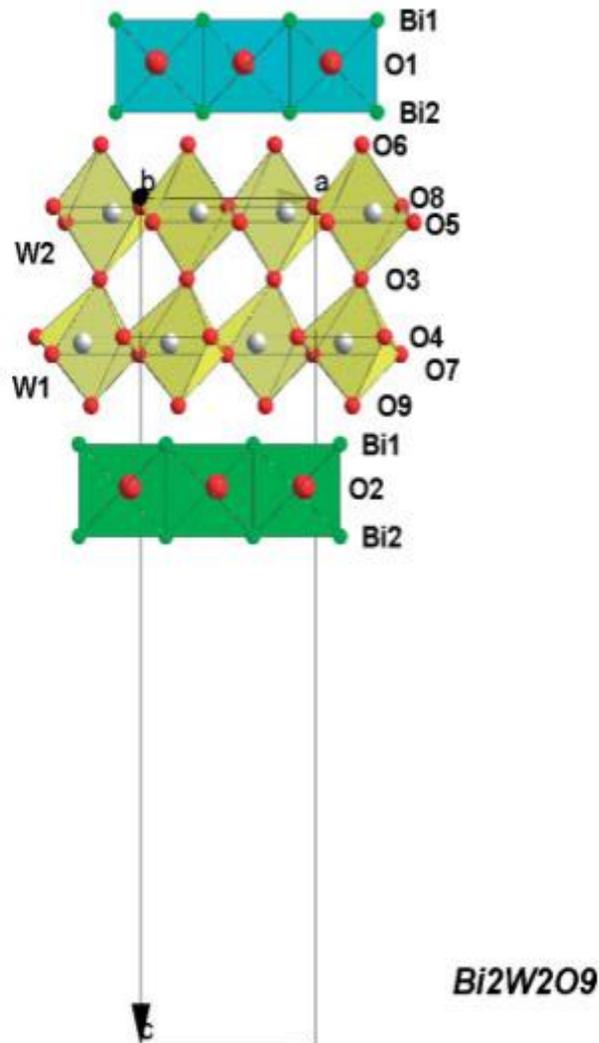


Fig.I.4 : structure de $Bi_2W_2O_9$, vue le long de l'axe b [8]

- Propriétés de $Bi_2W_2O_9$

Cet oxyde est un matériau ferroélectrique bien connu et est utilisé pour la préparation de $H_2W_2O_7 \cdot nH_2O$ par lixiviation acide avec de l'acide chlorhydrique [11]. De plus, le composé $Bi_2W_2O_9$ possède le pouvoir de dégradation des polluants organiques et Azael Martinez et al, ont évalué l'activité photocatalytique de ce matériau vis-à-vis de la dégradation de la RhD B.

I.4.3. Bi_2WO_6 (1:1)

- Le minérale Bi_2WO_6 à l'état naturel

Le cristal de formule Bi_2WO_6 est connu sous le nom de « Russellite ». Ce nom lui fut donné en 1938 par Max Hey et Frederick Allen Bannister en l'honneur de Sir Arthur Edward Ian Montague Russell [30 novembre 1878 Folkestone, Kent, Angleterre, 23 février 1964] (Fig.I.5) [12].



Fig.I.5 : Images de la « Russellite »

- Description de la structure cristalline de Bi_2WO_6

Bi_2WO_6 appartient à la famille des structures Aurivillius avec la formule générale $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$. Composé d'entrecroisement entre les feuillets $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ et les feuillets $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ de type pérovskite contenant $n = 1-8$ couches. Dans le cas de Bi_2WO_6 (c'est-à-dire $n=1$), la structure est constituée de couches alternées d'octaèdres WO_6 partagées en angle et de couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ (Bi_2O_3) perpendiculaires le long de l'axe $[010]$ (figure I.6 à gauche). Quatre types d'atomes d'oxygène pourraient être distingués dans la structure Bi_2WO_6 . Le premier est O(3), qui est présent dans les couches de Bi(1) pontant quatre atomes de métal. Deuxièmement, O(2) situé dans les couches de Bi(2) qui a également ponté quatre cations métalliques comme O(3). Le troisième type correspond à des atomes d'oxygène O(4) et O(5) se trouvant dans les plans des couches WO_4^{2-} et qui pontent 2 atomes de tungstène. Enfin O(1) et O(6) relie respectivement deux atomes Bi(2) et deux atomes Bi(1). Les octaèdres WO_6 dans la structure Bi_2WO_6 sont plutôt déformés et inclinés suivant l'axe $[010]$ (figure I.6 à droite) [13].

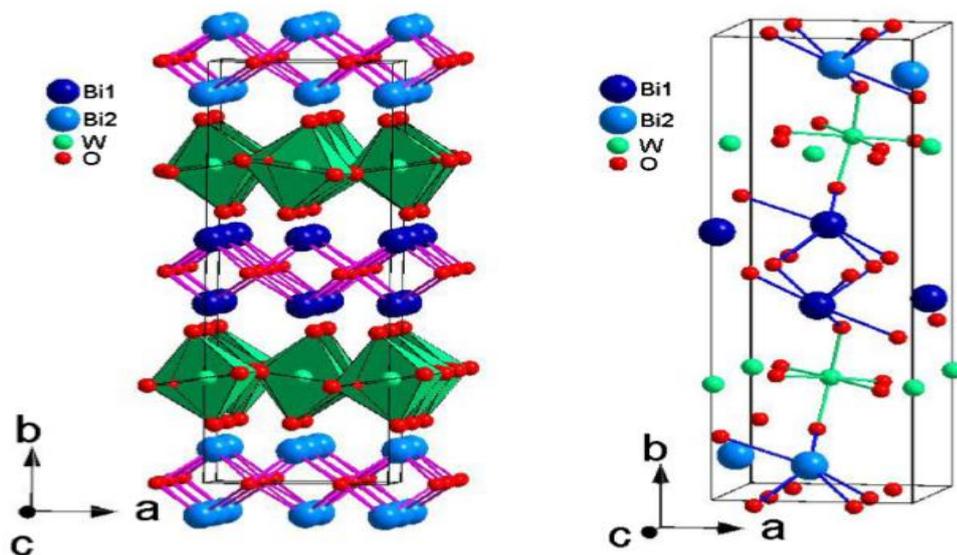


Fig.I.6 : Structure cristalline de Bi_2WO_6 [13]

- Spectre de Rayons X de Bi_2WO_6

La structure du composé Bi_2WO_6 a été résolue dans la symétrie orthorhombique par plusieurs auteurs. Parmi ces études on peut citer les travaux de Li et al qui ont conduits à des résultats en accord avec le fichier JCPDS N° 73-1126 et la figure I.7 montre le spectre de diffraction X de ce composé, et Yu Huang et al qui ont trouvé une structure similaire à la fiche 00-039-0256.

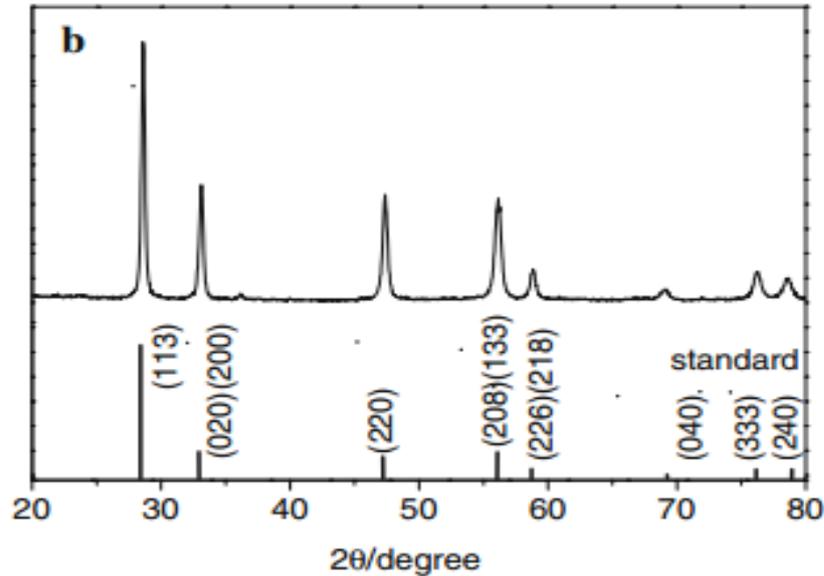


Fig.I.7 : Spectre DRX de Bi_2WO_6 [14]

- Propriétés de Bi_2WO_6

Ce composé a été largement étudié par différents scientifiques en raison de ses propriétés physiques remarquables telles que la piézoélectricité, la ferroélectricité, la susceptibilité diélectrique et sa température de curie élevée. C'est un semi-conducteur de type n avec un écart de bande de 2,7 eV. De plus, Bi_2WO_6 est un échantillon très connu par son activité photocatalytique et a été utilisé pour dégrader un grand nombre de composés organiques comme la Rhodamine [15], CHCl_3 et du CH_3CHO sous irradiation à la lumière visible [14].

I.4.4. Bi_4WO_9

Les renseignements concernant ce composé sont très éparses et mêmes contradictoires. La littérature lui accorde tantôt une formule chimique (composé stœchiométrique), tantôt un mélange biphasé et aucune donnée fiable (symétrie, formule chimique, stabilité,...) n'a été signalée. Ce composé a donc suscité notre grand intérêt et nous avons tenté de lever l'ambiguïté sur son existence et sa stabilité.

I.4.5. $\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$ (3:1)

- Description de la structure de $\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$

Le modèle structural de $\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$, peut être décrit comme un réseau de tétraèdres OBi_4 à partage de bord et des unités WO_x isolées (fig.I.8). Les sites d'oxygène partiellement occupés au centre des tétraèdres OBi_4 sont représentés en orange tandis que le site de tungstène

entièrement occupé est au centre des polyèdres gris. En outre, les sites d'oxygène entièrement occupés au centre des tétraèdres OBi_4 sont représentés en rouge. Par ailleurs, le site de tungstène entièrement occupé est coordonné par huit sites d'oxygène, mais quatre de ces sites d'oxygène sont partiellement occupés ; ce qui peut entraîner la réduction du nombre local de coordination du tungstène à quatre. Trois des huit sites d'oxygène qui coordonnent le site de cation mixte sont partiellement occupés. Par conséquent, on peut envisager que le nombre de coordination locale de tungstène sur le site de cation mixte puisse être réduit à cinq [16].

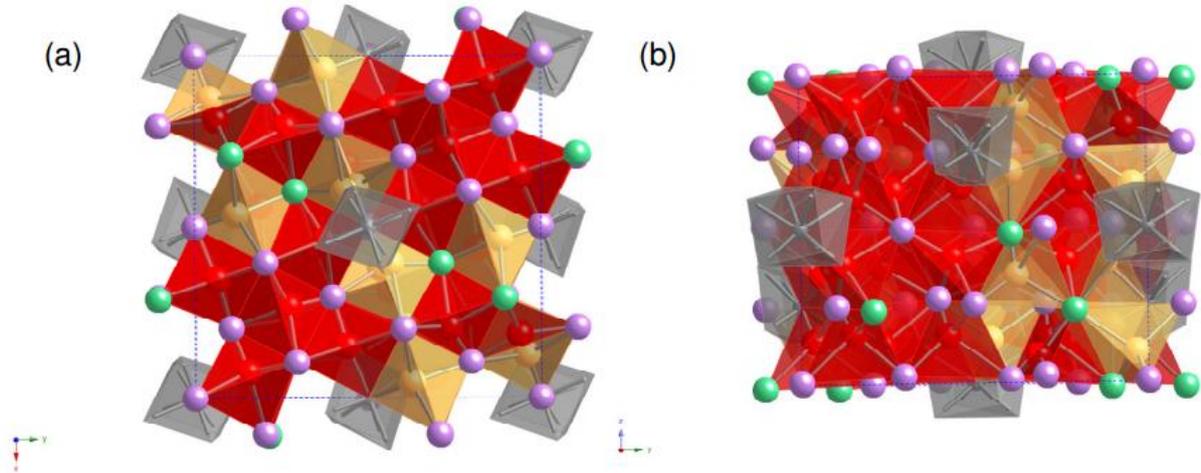


Fig.I.8 : (a) plan ab ; (b) plan ac pour $\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$ [16]

- Propriétés de $\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$

Cette phase est connue par sa meilleure conductivité ionique, le composé $\text{Bi}_7\text{WO}_{13.5}$ présente la plus grande valeur de conductivité (environ $0,14 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C), mais $\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$ aurait également une conductivité élevée d'ions d'oxyde comprise entre 400°C et 900°C , avec $\sigma=0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C [16].

I.4.6. $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$ (6:1)

- Description de la structure de $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$

La phase de formule générale $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$ est la cinquième structure connue dans le système $\text{WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, elle est située dans la partie riche de Bi_2O_3 . De plus, la plupart des recherches trouvent que ce composé est un membre de la seconde solution solide qui s'étend d'environ $\text{Bi}_{10}\text{WO}_{18}$ à Bi_2O_3 pure, probablement en raison de la trempe de la phase β à température ambiante. Elle a un treillis tétragonal de $4/m$, et d'une structure de type fluorine déficitaire en oxygène avec un désordre cationique dans les octaèdres de coordination W [17].

I.4.7. Domaine d'existence des solutions solides dans le système $\text{WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

L'examen du diagramme de phases pseudo-binaire de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ révèle la présence d'une région de solution solide s'étendant de la composition $\text{Bi}_5\text{WO}_{10.5}$ à $\text{Bi}_7\text{WO}_{13.5}$ en dessous de 1147K . Ces composés partagent une structure commune et se distinguent par des occupations différentes du site de Bi^{3+} et W^{6+} sur une sous-section des sites cationiques et à différents degrés d'occupation et de désordre du site anionique pour maintenir la neutralité globale de charge. Ainsi, la diffusion des rayons X de ces composés est suffisamment

semblable pour qu'ils ne puissent pas être distingués sans ambiguïté par la méthode courante et, alors que la structure standard $\text{Bi}_{5,8}\text{WO}_{11,56}$ (ICSD # 88840) a été utilisée, il serait erroné de supposer que les données simplement annoncées ($5 < \text{Bi} / \text{W} < 7$) puissent soutenir un rapport Bi / W de 5,8 [17], Watanabe et al, sont arrivés à démontrer que les bornes de cette solution solide sont 21,3-26,3 en teneur de WO_3 , de plus ces chercheurs ont travaillé sur la phase $\text{Bi}_7\text{WO}_{10,5}$ qui appartient à cette solution solide [18].

I.4.8 Bi_2O_3 pure

- Description de la structure de Bi_2O_3

Le bismuth de numéro atomique 83, découvert par Claude Geoffroy le Jeune en 1753, est un métal blanc avec des teintes roses, cristallin, fragile et relativement lourd ($d=9,780$). Il présente quatre degrés d'oxydation différents : les degrés II, III, IV et V dont le degré le plus stable est +III [19].

Bi_2O_3 peut se présenter sous quatre variétés polymorphiques différentes, à savoir la phase α monoclinique, β tétragonal, γ cubique centré et δ cubique à faces centrés. Parmi celles-ci, la phase α à température ambiante et la phase δ à température élevée ($>725^\circ\text{C}$) sont thermodynamiquement stables, tandis que les autres sont des phases métastables à haute température (Shi, 2017). Par ailleurs, la forme β est connue pour être quadratique et constituer une superstructure ordonnée de la phase δ [20].

- Propriétés de Bi_2O_3

Bi_2O_3 est un matériau fonctionnel inorganique important. Il a fait l'objet d'une attention particulière en raison de ses propriétés électriques et optiques uniques, ce qui a conduit à son utilisation étendue en catalyse, revêtements optiques, microélectronique, piles à combustibles solides, capteurs de gaz et fabrication de verre. En outre, il s'agit d'un photocatalyseur prometteur à la lumière visible avec un écart de bande étroit 2.6-2.9 eV [21]. Par ailleurs, la phase δ est très connue par ses excellentes propriétés de conduction ionique et ainsi elle peut être utilisée comme électrolyte solide dans les piles à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Cependant, elle est stable seulement dans le domaine étroit de température : $730 - 825^\circ\text{C}$ à pression normale ; ce qui n'est pas favorable pour l'utilisation de Bi_2O_3 pur comme électrolyte solide dans des piles à combustible [22].

I.5. Méthode de synthèse

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des oxydes mixtes scindées en deux types : les méthodes dites par voie solide (directes) et les méthodes par voie liquide ou bien de la chimie douce (sol-gel). Dans ce travail, nous avons opté pour la première méthode qui nous a semblé moins coûteuse et plus efficace.

I.5.1. Réaction à l'état solide

La méthode par voie solide est la technique d'élaboration universelle c'est-à-dire la plus utilisée au monde parce qu'elle est la plus facile en manipulation. Elle consiste à peser et broyer les matières premières (précurseurs) préalablement mélangés dans les proportions stoechiométriques voulues dans un mortier en agate ou en porcelaine. Ces mélanges subissent ensuite un cycle thermique qui dépend de la nature des produits de départ et des compositions

choisies au sein du diagramme des phases de ces composés. La procédure généralement admise de cette technique est représentée sur la figure I.9.

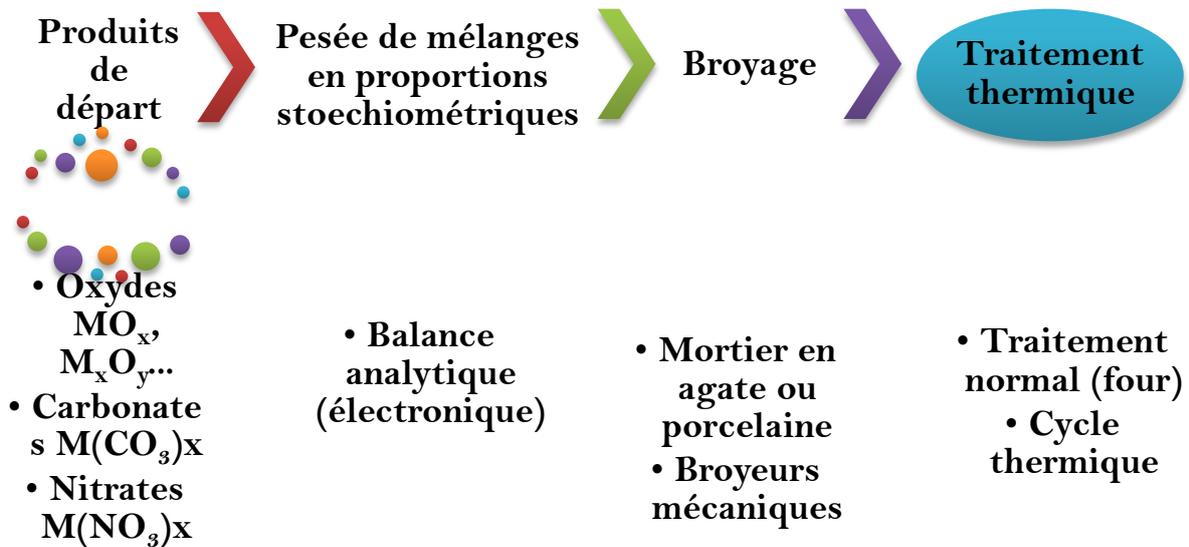


Fig.I.9 : Procédé d'élaboration des oxydes mixtes par voie solide

I.5.2. Techniques de mise en forme

Il s'agit des plus importantes techniques de mise en forme de poudres d'oxydes généralement utilisées dans des laboratoires de recherche. Dans le domaine des matériaux solides, ces techniques utilisent le pressage aussi bien uniaxial qu'isostatique ou encore le coulage en bande, l'injection à haute ou basse pression etc....

- pressage uniaxial

L'étude des propriétés physiques de certains matériaux solides exige leur mise en forme sous forme de pastilles cylindriques ou parallélépipédiques. La technique de pastillage uniaxial est la plus facile à mettre en œuvre pour la préparation de celles-ci. Elle consiste à presser une quantité de poudre d'un matériau entre deux pistons d'un moule en acier de forme cylindrique à des hautes pressions qui peuvent atteindre quinze tonnes. En outre cette opération peut s'effectuer à sec ou on utilisant des liants organiques, comme le PVA (Alcool Poly Vinyle). La figure I.10 montre une image illustrative d'une presse uniaxial [23].



Fig.I.10 : Moule pour le pressage uniaxial

I.5.3. Frittage

Le frittage est un procédé expérimental de consolidation des matériaux qui suit directement l'étape de mise en forme. Il sert à souder les grains entre eux par effet de la température qui devra être proche de la température de fusion de la poudre frittée. Dans le cas des poudres qui sont difficiles à mettre en œuvre par les procédés classiques, il existe d'autres techniques de consolidation comme le frittage flash qui est un procédé de compaction de poudre et qui consiste à appliquer un courant électrique pour échauffer la matière simultanément à l'application d'une pression [24].

I.6. Techniques de caractérisation

L'évaluation des propriétés des matériaux solides nécessite souvent le passage par l'étape de caractérisation structurale, microstructurale et morphologique ; dont le but est d'établir le lien entre la microstructure et les propriétés de ces matériaux. Plusieurs techniques d'analyses sont disponibles pour effectuer cette mission et parmi celles-ci on trouve la diffraction des rayons X, la spectroscopie Infrarouge, la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage et en transmission.

Dans cette synthèse bibliographique est abordé le principe de fonctionnement de chacune de ces trois techniques de caractérisation.

I.6.1. Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X est une technique très puissante d'analyse qualitative et quantitative des matériaux cristallins. Elle peut servir aussi bien dans l'identification des phases et la détermination des tailles des cristallites que dans le dosage des différents éléments constitutifs d'un matériau donné.

- Principe de la DRX

Un faisceau d'électrons arrachés par effet de la température sur un fil de tungstène est envoyé sur une cible de l'échantillon en poudre sous un angle bien déterminé. A chaque fois que le faisceau électronique est en interaction avec une famille de plans réticulaires et que la condition de Bragg est vérifiée, celle-ci réfracte le faisceau incident avec le même angle. Il existe deux types de géométries, à savoir θ - θ ou θ - 2θ . Cette dernière est la plus utilisée et elle est nommée Bragg-Brentano.

• La géométrie Bragg-Brentano

Dans ce cas la source de rayons X est fixe. Quand l'échantillon tourne d'un angle θ , le compteur tourne d'un angle 2θ [25] et la figure I.11 représente cette géométrie de mode θ - 2θ .

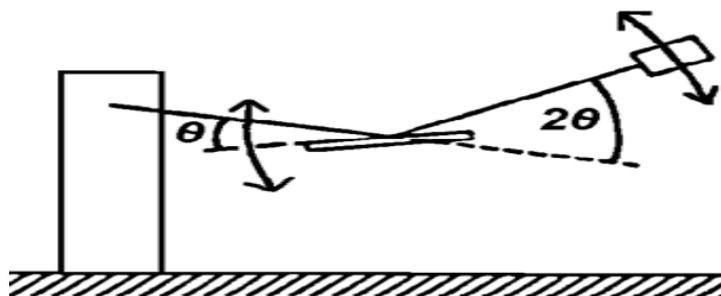


Fig.I.11 : Schéma explicatif de la géométrie θ - 2θ [25]

• La géométrie θ - θ

Pour ce mode d'utilisation de diffractométrie, l'échantillon disposé horizontalement est fixe. La source et le détecteur tournent de façon symétrique [25] la figure I.12 représente le mode θ - θ .



Fig.I.12 : Schéma explicatif de la géométrie θ - θ [25]

Après l'enregistrement des spectres de diffraction X, un ensemble de procédures est suivi pour arriver à l'identification d'une phase, mais également à l'affinement de structure de la phase identifiée. Les étapes de ces procédures sont résumées ci-dessous :

- **Identification de la phase** : cette étape consiste à comparer les mesures expérimentales avec celles stockées dans une base de données. Il existe plusieurs bases de données à travers le monde, classées selon la nature des composés : organiques (Fiches PDF 4) ou inorganiques (Fiches PDF 2).
- **Indexation du spectre** : soit manuellement ou bien de manière automatique à l'aide d'un logiciel, les plus utilisés sont DICVOL qui utilise la méthode de dichotomie, ou bien TREOR et ITO qui utilisent la méthode d'erreurs et d'essais.
- **Détermination des paramètres de maille et du groupe d'espace** : les paramètres de maille sont déterminés à partir des positions des pics de diffraction et les groupes d'espaces à partir des conditions systématiques d'existence des plans réticulaires (hkl) déduites de la liste des indices h,k,l.
- **Affinement de structure (méthode de Rietveld)** : cette technique s'appuie sur la connaissance préalable de quelques paramètres de la structure à déterminer comme les paramètres de maille, le groupe d'espace et les positions atomiques. Le logiciel le plus connu pour la résolution structurale avec la méthode de Rietveld est nommé FullProf.

I.6.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) connaît une expansion rapide dans les laboratoires de recherche, en particulier de Biologie, grâce aux progrès récents de la technologie qui ont rendu son utilisation facile et rapide. Elle a plusieurs fonctionnalités mais son objectif principal est l'étude morphologique des surfaces (26).

- Principe de fonctionnement de MEB

Le microscope électronique à balayage est un appareil qui permet l'analyse morphologique et structurale par détection des électrons réémis par la surface d'un échantillon bombardé par un faisceau pointu d'électrons de grande énergie. L'obtention de l'image de la surface du matériau nécessite le balayage de manière uniforme et dans deux directions (x,y) de la surface d'un matériau (fig.I.13). Il se compose essentiellement de cinq systèmes [26] :

- **Le système d'illumination** : destiné à produire le faisceau d'électrons et à le condenser sur l'échantillon.
- **Le système d'informations** : il est représenté par l'échantillon qui, sous l'effet du faisceau électronique primaire, produit différents signaux sous forme d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, de photons et de rayons X.
- **Le système de détection** : son rôle est de collecter et d'amplifier le signal produit par l'interaction faisceau-échantillon.
- **Le système de visualisation** : il a pour but de reproduire correctement la topographie de l'échantillon en même temps que celui-ci est balayé par la sonde.
- **Le système de vide** : il est destiné à évacuer les particules gazeuses contenues dans la colonne du microscope.

Les applications de la MEB sont nombreuses et peut conduire à plusieurs caractéristiques des matériaux: texture microscopique de matériaux, étude de l'état de surface, étude de la corrosion et des réactions de surface, étude et contrôle de microcircuits électroniques, etc., [27]. On peut ajouter aussi que l'utilisation d'un détecteur des rayons X permet d'accéder à la composition de l'échantillon et la détermination de la concentration de chaque élément par la méthode EDS (Spectroscopie de Dispersion d'Énergie).

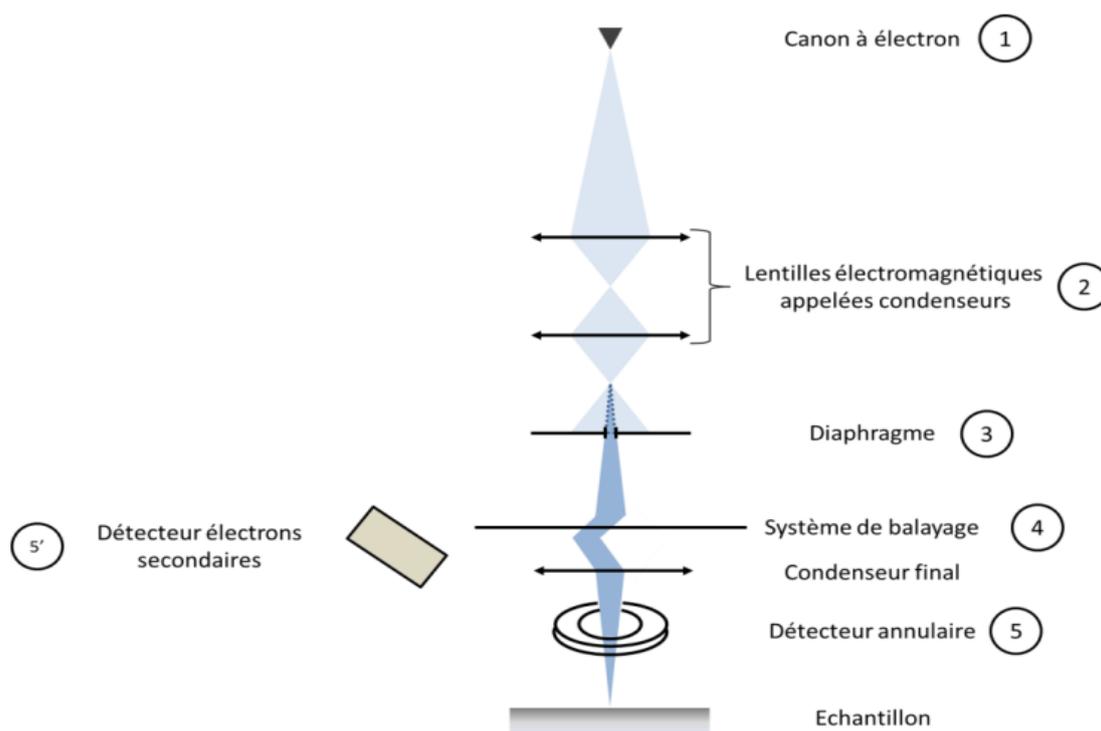


Fig.I.13 : schéma explicatif du MEB [28]

I.6.3. Spectroscopie Infrarouge (IR)

L'IR est une technique d'analyse des composés organiques et inorganiques à condition qu'ils soient polaires. Elle est très utilisée dans les laboratoires pharmaceutiques et de recherches physico-chimiques. Ainsi, la spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode simple, rapide, peu coûteuse et donne de nombreuses informations cristallographiques complémentaires des composés analysés [29].

- Principe de la spectroscopie IR

Comme avec d'autres types d'absorption d'énergie, les molécules sont excitées à un état d'énergie plus élevé lorsqu'elles absorbent le rayonnement infrarouge. L'absorption du rayonnement infrarouge est, comme d'autres processus d'absorption, un processus quantifié. Une molécule absorbe uniquement les fréquences sélectionnées (énergies) du rayonnement infrarouge. L'absorption du rayonnement infrarouge correspond à des changements d'énergie de l'ordre de 8 à 40 KJ/mole. Le rayonnement dans cette gamme d'énergie correspond à la gamme englobant les fréquences vibratoires d'étirement et de flexion des liaisons dans la plupart des molécules covalentes. Dans le processus d'absorption, les fréquences de rayonnement infrarouge qui correspondent aux fréquences vibratoires naturelles de la molécule en question sont absorbées et l'énergie absorbée sert à augmenter l'amplitude des mouvements vibratoires des liaisons dans la molécule. Notez cependant que toutes les liaisons dans une molécule ne sont pas capables d'absorber l'énergie infrarouge, même si la fréquence du rayonnement correspond exactement à celle du mouvement de liaison. Seuls les liens qui ont un moment dipolaire qui modifie une fonction du temps sont capables d'absorber le rayonnement infrarouge. Les liaisons symétriques, telles que celles de H₂ ou de Cl₂, n'absorbent pas le rayonnement infrarouge. Une liaison doit présenter un dipôle électrique qui change à la même fréquence que le rayonnement entrant pour l'énergie à transférer. Le dipôle électrique changeant de la liaison peut ensuite se coupler avec un champ électromagnétique changeant de manière sinusoïdale du rayonnement entrant. Ainsi, une liaison symétrique qui a des groupes identiques à chaque extrémité n'absorbera pas dans l'infrarouge [30].

I.6.4. Spectroscopie Raman

Tout a changé depuis la découverte et le développement des sources de lumière Laser, qui ont apporté une véritable révolution dans les techniques Raman en permettant la mise au point de spectromètres de plus en plus performants et d'une mise en œuvre aisée. Ces appareils permettent d'obtenir rapidement des spectres Raman de haute qualité à partir d'un volume très petit d'échantillons solides, liquides ou gazeux, même s'ils sont fortement colorés [31].

L'effet Raman a été découvert en 1928 par C.V. Raman (Prix Nobel de physique en 1930 aux côtés de K.S. Krishnan) [32]. Les applications de la Spectrométrie Raman-Laser couvrent des domaines très variés, de l'analyse chimique à la physique de l'état solide, et s'étendent aujourd'hui aux recherches en biochimie et en biologie [31]. En outre, La technique Raman peut être utilisée pour déterminer la structure chimique en détectant les vibrations moléculaires de la fréquence caractéristique [33].

- Principe de la diffusion Raman

La spectroscopie Raman exploite le principe d'une diffusion inélastique de la lumière dans un milieu et notamment en phase liquide un milieu illuminé est estimée à 1/100000000 et soit 10000 fois moins fréquente que la diffusion élastique ou solide. On sait que la probabilité de diffusion inélastique d'un photon incident dans dite aussi diffusion de Rayleigh, lorsque l'énergie du photon diffusée égale celle du photon incident. En revanche et en cas de diffusion inélastique, on peut identifier une légère perte ou un léger gain d'énergie que désignent respectivement les effets Stokes et anti-Stokes, la figure I.14 montre les trois processus. Ces différences d'intensité dans la lumière diffusée définissent le spectre Raman lequel est caractéristique d'une molécule et indépendamment de la source énergétique excitatrice [32].

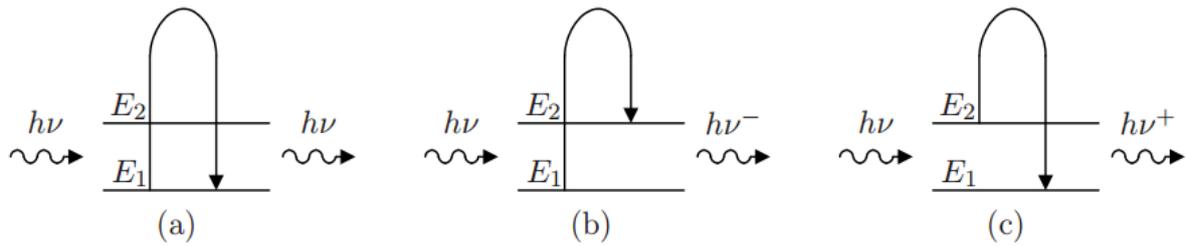


Fig.I.14 : (a) diffusion de Rayleigh ; (b) Stokes ; (c) anti-Stokes [34]

Par ailleurs, les règles qui régissent l'état vibrationnel d'un milieu dans le spectre IR sont distinctes de celles d'un spectre Raman. La spectroscopie IR présuppose l'existence d'un moment dipolaire tandis que la diffusion par effet Raman est constamment associée à une variation de la polarisabilité de l'édifice moléculaire illuminé [32].

De plus, on distingue deux systèmes de diffusion Raman: (a) un système conventionnel qualifié de dispersif et (b) un système à transformée de Fourier. Dans le premier cas, la source excitatrice peut émettre depuis le spectre UV et jusqu'au proche IR (785 nm). Dans la seconde situation, l'émission n'intervient que dans le proche IR, entre 785 et 1064 nm [32], la figure I.15 illustre les différents composants d'un appareil Raman.

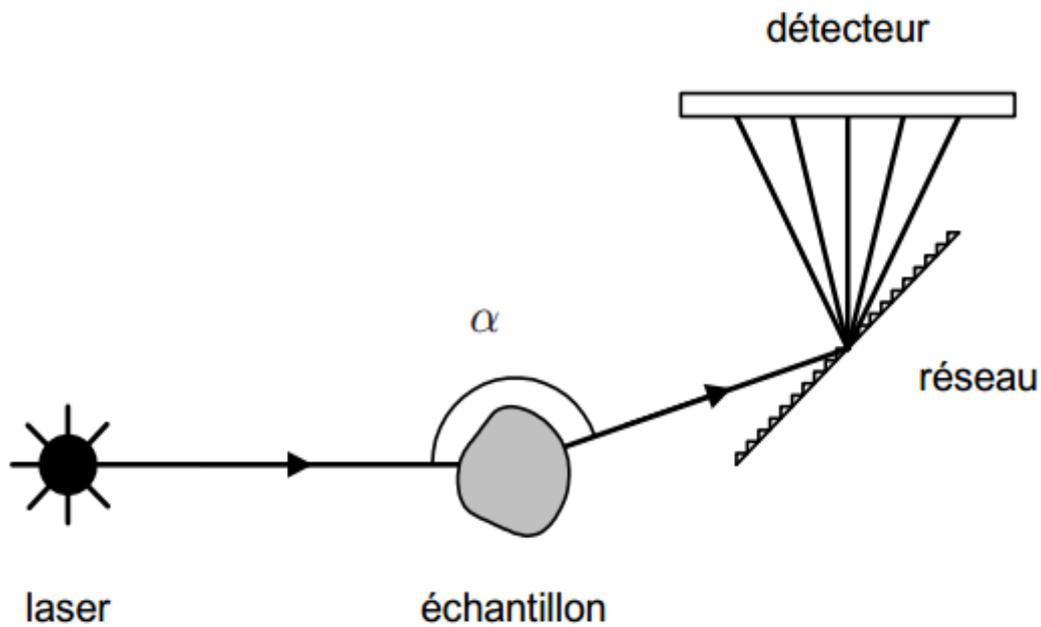


Fig.I.15 : Dispositif du spectromètre Raman [34]

I.7. Propriétés physiques des oxydes synthétisés

La plupart des recherches dans le domaine des matériaux pour l'énergie ou pour l'électronique a concerné des nouveaux matériaux avec des propriétés très performantes et à moindre coût. Parmi les matériaux synthétiques, les oxydes mixtes occupent une place de choix, car ils possèdent un grand nombre de propriétés aussi variées qu'électriques, optiques, mécaniques ou chimiques et cristallochimiques. Cependant, nous nous limiterons dans cette description à deux propriétés physiques : les propriétés diélectriques et les propriétés de conduction de courant électrique.

I.7.1. Propriétés diélectriques

Depuis quelques années, de nombreux travaux sont consacrés à l'étude des propriétés électriques des matériaux diélectriques. Ceci est dû, en particulier, aux applications actuelles et potentielles de ces systèmes [35], en tant que des condensateurs de grande capacité de stockage. Le terme diélectrique est utilisé pour une large variété de matériaux, et est employé en général pour des matériaux non conducteurs, ou l'application d'un champ électrique produit seulement une polarisation du milieu. Mais la permittivité diélectrique existe pour tous les matériaux, y compris les conducteurs [36]. Alors qu'est-ce que ça veut dire un matériau diélectrique?

- Matériaux diélectriques

Les matériaux qui présentent des propriétés d'isolation (diélectrique) sont essentiellement ferroélectriques ; la ferroélectricité formant un sous-groupe de la pyroélectricité. Un matériau ferroélectrique se caractérise par une température de transition structurale (T_c) entre une phase haute température présentant un comportement paraélectrique (non polaire) et une phase basse température présentant une polarisation spontanée, due à la distorsion spontanée de la maille cristalline [37]. Contrairement aux diélectriques « ordinaires » pour lesquels la polarisation P est une fonction linéaire du champ électrique appliqué E , les matériaux ferroélectriques ont une boucle d'hystérésis $P(E)$: la polarisation spontanée P_s reste en l'absence d'un champ appliqué et peut être inversée sous l'effet d'une amplitude de champ électrique supérieure à celle du champ dit coercitif E_c . Par ailleurs, Les analyses des permittivités réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' , de la polarisation P_s en fonction de la température T , de la fréquence f ou du champ électrique E représentent les meilleurs moyens de mettre en évidence et caractériser les propriétés ferroélectriques d'un matériau [38].

La ferroélectricité est détectable dans des matériaux cristallisés. La polarisation macroscopique correcte est due à des moments dipolaires existants dans le réseau cristallin. Les matériaux ferroélectriques classiques peuvent être divisés en deux types de base (« displacif » et « d'ordre-désordre ») [38].

- **La polarisation électronique P_e** : se manifeste lorsque le nuage électronique se déplace dans le sens opposé au champ électrique appliqué.
- **La polarisation ionique ou atomique P_a** : Les cations se déplacent dans le sens du champ et les anions dans le sens contraire.
- **La polarisation d'orientation P_o** : les matériaux céramiques sont constitués de molécules polaires orientées dans certains sens même en absence du champ.
- **La polarisation de charge d'espace P_c** : la matière est constituée de grains et de joints de grains, lors de l'application d'un champ extérieur les charges s'accumulent à l'interface des grains en créant des dipôles.

- Interaction onde électromagnétique-milieu diélectrique

Pour mieux expliquer la nature de l'interaction entre une onde électromagnétique et les matériaux diélectriques, on considère un milieu diélectrique (neutre et où toutes les charges sont liées) en interaction avec la composante électrique E du champ électromagnétique incident. Les charges q présentes dans le milieu seront donc soumises à une force F [39]:

$$F = q \times E$$

Ainsi, les charges positives et négatives auront tendance à se déplacer les unes par rapport aux autres dans des directions opposées. Du fait du déplacement localisé de ces charges, le milieu se polarise ; c'est-à-dire qu'un moment dipolaire est créé. Si la perturbation est suffisamment faible, la réponse P (polarisation) est proportionnelle à l'excitation E et le coefficient de proportionnalité est la susceptibilité linéaire du milieu [39] :

$$P = \chi \times E$$

La susceptibilité est une propriété intrinsèque du milieu considéré à l'équilibre thermodynamique et en l'absence de toute perturbation extérieure. Ce principe est important et toute mesure par spectroscopie consiste à évaluer la susceptibilité en perturbant légèrement le système pour en déduire ses propriétés structurales et dynamiques à l'équilibre (c'est le théorème de fluctuation-dissipation) [39].

I.7.2. Propriétés de conduction

L'objectif essentiel d'élaboration des matériaux céramiques réside dans les propriétés physico-chimiques que ces derniers possèdent. C'est pourquoi les spécialistes dans ce domaine tentent sans cesse la synthèse de nouveaux matériaux innovants, à l'échelle microscopique ou nanométrique, avec des propriétés de conduction du courant électrique très élevées.

I.7.2.1. Mécanisme de conduction dans les solides

La conduction dans les solides peut être électronique (assurée par des électrons libres) ou ionique (liée à la mobilité des ions eux-mêmes). De plus, la conduction dans les solides (métaux, semi-conducteurs) affecte une très large gamme d'applications en microélectronique, en thermométrie, ou encore en métallurgie. La compréhension des mécanismes (d'origine microscopique ou macroscopique) responsables du transport électrique dans ces solides et des propriétés physiques associées est un prérequis indispensable pour optimiser l'utilisation de ces matériaux à toutes températures [40].

- Conduction électronique

La conductivité électrique est liée aux courants de conduction. Elle exprime la facilité des charges libres à circuler dans le matériau sous l'effet d'un champ électrique E . Ce déplacement de charges s'accompagne des pertes d'énergie faisant atténuer le champ électrique appliqué sur le matériau. D'une autre manière, la conductivité électrique est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la densité de courant électrique et le champ électrique appliqué [40]. Elle est notée σ , mesurée en Siemens par mètre (S/m) et se définit par l'expression :

$$J = \sigma E$$

- J est la densité du courant électrique (A/m^2)
- E (V/m) est le champ électrique appliqué au matériau.

- Conduction ionique

Le phénomène de conductivité ionique, couramment rencontré dans les liquides, a été mis en évidence à l'état solide à partir de la fin du XIXe siècle avec les travaux de Warburg et Haber. Depuis, de nombreux matériaux présentant une conductivité ionique élevée ($\sigma > 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1}$)

$^1 \cdot \text{cm}^{-1}$) ont été identifiés ; associés à des applications technologiques variées, notamment celles liées au stockage et à la production d'énergie. Il peut s'agir aussi bien de verres (solides amorphes), de polymères (solides amorphes ou semi-cristallisés) que de céramiques (solides cristallins) dans lesquels les porteurs de charge pourront être des cations (Ag^+ , Cu^+ , H^+ , Li^+ , Na^+ ...) ou des anions (F^- , O^{2-} ...). La conductivité ionique par les ions dans des oxydes a été découverte en 1897 par Nernst lors de ses travaux sur les lampes à incandescence électrique qui utilisaient un filament à base de zircon stabilisée [41].

Par ailleurs, on peut dire que dans les solides cristallisés, comme les céramiques conductrices par ions oxydant, la conduction ionique résulte des défauts du réseau cristallin [41], la figure I.16 illustre les différents types de défauts cristallins qui peuvent directement influencer la conductivité ionique d'un tel matériau.

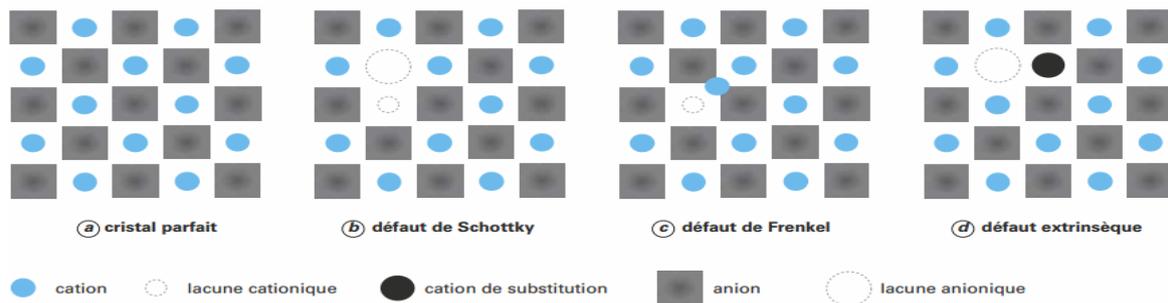


Fig.I.16 : Origine de la conduction dans les solides : défauts structuraux [41]

I.8. Propriétés photo catalytiques

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide [42].

I.8.1. Principe de la photocatalyse

L'irradiation par les rayons Ultra-Violet (UV) ou par la lumière visible d'une particule d'un semi-conducteur conduit à une absorption de photons. Les photons absorbés peuvent créer des paires électron/trou pour autant que leur énergie soit supérieure ou égale à leur énergie de gap E_g ($h\nu \geq E_g$). Ces paires se dissocient par la suite en photon-électron ($h\nu/e^-$) libres dans la bande de conduction et en photon-trou ($h\nu/t$) dans la bande de valence. En présence d'une phase fluide, une adsorption spontanée des contaminants organiques a lieu, il se produit alors un transfert d'électrons: les paires ($h\nu/e^-$) vers les corps accepteurs et les paires ($h\nu/t$) vers les donneurs, et ce en fonction du potentiel rédox de chaque adsorbât. Chaque ion formé réagit en donnant des intermédiaires (ion radical superoxyde, hyperoxyde, peroxyde d'hydrogène, radical hydroxyl). Ces derniers initient la transformation oxydative des substances organiques en produits finaux de réaction (CO_2 , H_2O et sels minéraux) [43].

Par ailleurs, le mécanisme de dégradation des polluants organiques par la photo catalyse est constitué par six étapes [43] :

- Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur.
- Adsorption sur le catalyseur.

- Réaction photo catalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées).
- Réduction des trous - électrons (réaction chimique).
- Désorption du produit de la réaction.
- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène).

I.8.2. Matériaux photocatalytiques

Le développement des photocatalyseurs qui s'activent par la lumière visible est d'une grande importance pour l'utilisation efficace de l'énergie solaire dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques dans les eaux usées et pour la division de la molécule d'eau pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène. Au cours de la dernière décennie, de nombreux efforts ont été faits pour modifier le polymorphe d'anatase du TiO_2 afin de déplacer son énergie entre les deux bandes de valence et de conduction vers une région visible du spectre solaire. De cette façon, plusieurs auteurs ont proposé des oxydes de substitution avec une activité photocatalytique plus élevée sous irradiation lumineuse visible que le TiO_2 traditionnel tel que InMO_4 ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$), CaIn_2O_4 , BiVO_4 , Bi_2WO_6 , \square - Bi_2MoO_6 et $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [44].

- Dioxyde de titane (TiO_2)

Compte tenu de la lumière du soleil, il est indispensable de développer des photocatalyseurs à haute visibilité. La photocatalyse par semi-conducteur est devenue l'objet des recherches en raison de ses applications potentielles pour la conversion de l'énergie solaire et la purification de l'environnement. À ce jour, le semi-conducteur TiO_2 s'est incontestablement prouvé être l'un des photocatalyseurs les plus excellents pour la décomposition oxydante de nombreux composés organiques. Mais, en raison de son large écart de 3,2 eV entre les deux bandes de valence et de conduction, TiO_2 ne peut qu'être excité par le rayonnement ultraviolet ou proche de l'ultraviolet, qui occupe uniquement environ 4% du spectre lumineux solaire, ce qui limite sa mise en pratique (fig.I.17) [45].

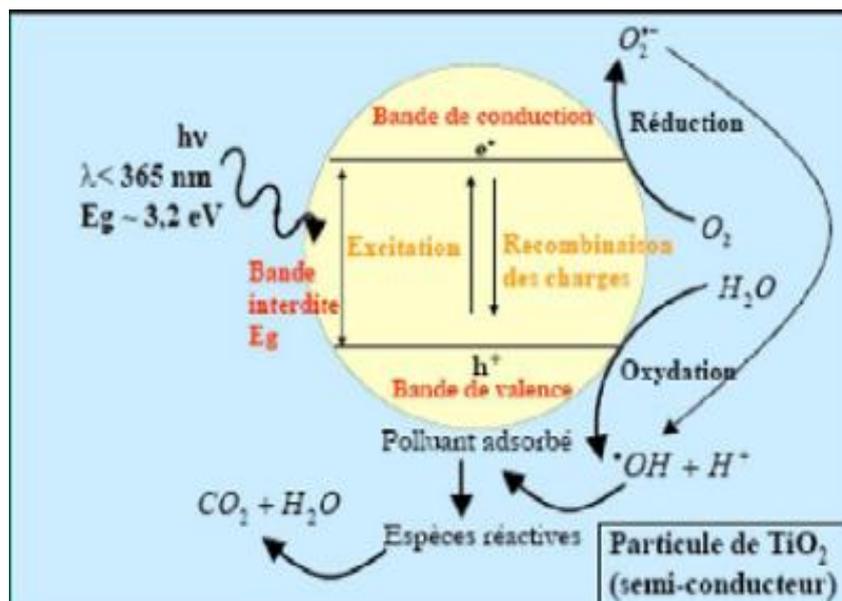


Fig.I.17 : Mécanisme de dégradation des polluants organiques par TiO_2 sous irradiation UV [43]

De plus, ce mécanisme peut bien s'expliquer par les réactions mises en jeu à la surface du catalyseur (TiO₂) et qui sont représentées dans la figure I.18.

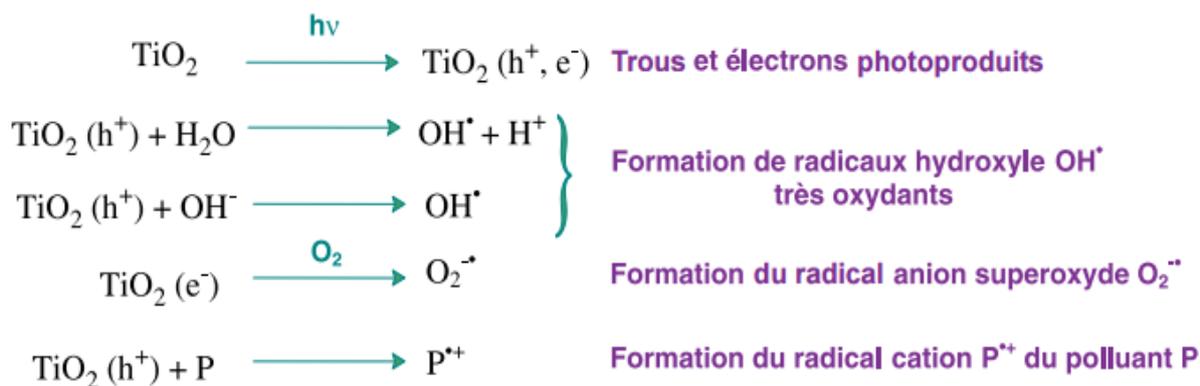


Fig.I.18 : Réactions mises en jeu à la surface du catalyseur (TiO₂) [42]

I.8.3. Impacts économiques et environnementaux

Depuis quelques années un changement climatique a été senti dans plusieurs pays du monde à cause de l'augmentation rapide du taux de pollution de l'air, de l'eau et du sol. Ceci exige du mouvement du comité scientifique du monde entier de trouver des solutions cruciales pour lutter contre ces problèmes environnementaux. La pollution des eaux de mer et des océans par le rejet direct des produits chimiques sans traitements peut déséquilibrer la vie aquatique, et l'augmentation des débits rejetés des eaux usées, alors les chercheurs s'engagent à trouver des solutions alternatives aux traitements chimiques des eaux usées qui provoquent des produits secondaires indésirables. En effet, de nouveaux matériaux semi-conducteurs apparaissent, comme des photocatalyseurs dont le plus connu est le dioxyde de titane (TiO₂) qui absorbe dans UV, et qui sont efficaces pour la dégradation de polluants organiques. L'utilisation accrue et incontrôlée de pesticides dans le secteur agricole menace la stabilité des écosystèmes et de la santé humaine. En effet, les pesticides peuvent se propager par volatilisation dans l'atmosphère lors de leur utilisation. Les résidus peuvent contaminer le sol et les eaux souterraines. Il y a alors besoin de solutions urgentes et efficaces pour se débarrasser de ces résidus en éliminant leur ingrédient actif. À l'heure actuelle, les réactions photocatalytiques se produisant sous l'éclairage solaire ont attiré des attentions mondiales en raison d'un grand ensemble de problèmes environnementaux [45].

I.8.4. Applications de la photocatalyse

L'obtention de matériaux autonettoyants sous exposition solaire est actuellement l'application la plus importante, car les composés à dégrader sont présents à la surface (il n'y aura aucun problème de transfert de la phase fluide à la surface) et une cinétique « lente » est acceptable. Néanmoins, il existe des limites : salissures épaisses ou à développement rapide (algues, mousses, etc.). Une autre application intéressante concerne la purification et la désodorisation de l'air dans l'habitat ou autres espaces confinés, étant donné les faibles concentrations des composés toxiques (hors CO) irritants ou malodorants et des micro-organismes. Enfin, la possibilité de traiter des effluents gazeux ou aqueux, ou de rendre potable de « petites quantités » d'eau doit être évaluée au cas par cas [43].

I.9. Références bibliographiques

- [1] J. M. Vincent, A. Skoulois (1965), « 'Gel' et 'Coagel'. I. Identification. Localisation dans un Diagramme de Phases et Détermination de la Structure du 'Gel' dans le cas du Stéarate de Potassium ». *Acta Cryst*, 20, 432.
- [2] M. H. Chambrier (2009), « Analyse structurale au sein du diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ et exploration des propriétés de conduction ionique ». *Thèse de doctorat*. 238p.
- [3] A. P. Finlayson et al (2005), « $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ compounds for photocatalytic applications by solid state and viscous processing », *Journal of Power Sources*, 667-674.
- [4] B. Muktha et T N Guru Row (2006), « Crystal structure and ionic conductivity of a new bismuth tungstate, $\text{Bi}_3\text{W}_2\text{O}_{10,5}$ ». *J. Chem. Sci.* Vol. 118.
- [5] A. Martínez-de la Cruz et al (2008), « Synthesis of $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ from an amorphous complex precursor: characterization and evaluation of its photocatalytic properties », *Journal of Ceramic Processing Research*, 490-494.
- [6] M. C. RAO (2013), « STRUCTURE AND PROPERTIES OF WO_3 THIN FILMS FOR ELECTROCHROMIC DEVICE APPLICATION », *Journal of Non-Oxide Glasses*, Vol. 5, p. 1-8.
- [7] Y. Lu et al (2016), « Fabrication of a monoclinic/hexagonal junction in WO_3 and its enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B », *Chinese Journal of Catalysis*, 349-358.
- [8] M. Maczka et al (2009), « Raman and IR spectra of the cation-deficient Aurivillius layered crystal $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ », *Journal of Raman Spectroscopy*, 2099-2103.
- [9] M. Ahmed (2014). « Metal oxide semiconductors as humidity and NO_x sensors for environmental monitoring », *Ceramic sensors*, 163-275.
- [10] J. C Champarnaud-Mesjard (1991), « Crystal structure of $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, the $n=2$ member of the homologous series $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{B}_n^{\text{VI}}\text{O}_{3n+1}$ of cation-deficient Aurivillius phases », *J. Mater. Chem.*, 1319-1322.
- [11] S. O. Alfaro, A. Martínez-de la Cruz (2010), « Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic properties of Bi_2WO_6 and $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ obtained by co-precipitation method », *Applied Catalysis A: General*, 128–133.
- [12] <https://www.mindat.org/min-3478.html>
- [13] V. D. Nithya et al (2013), « Synthesis of Bi_2WO_6 nanoparticles and its electrochemical properties in different electrolytes for pseudocapacitor electrodes », *Electrochimica acta*, 720-73.
- [14] Y. Li et al (2008), « Synthesis and Visible-Light Photocatalytic Property of Bi_2WO_6 Hierarchical Octahedron-Like Structures ». *Nanoscale Res Lett*. 365–371.
- [15] H. Ait Ahsaine et al (2013), « Synthesis and Characterization of Bi_2WO_6 and its Effect Towards the Degradation of Methylene Blue », *13th International Symposium on Nondestructive Characterization of Materials (NDCM-XIII)*, Le Mans, France.
- [16] J. L. Payne (2010), « Synthesis, Structure and Properties of Mixed Metal Oxides : From Pyrochlores to Fluorites », *Thèse de doctorat*. 199p.
- [17] A. Finlayson (2006), « Synthesis, Characterisation and Modelling of Tungsten (VI) Oxide Based Visible Light Photocatalysts », *Thèse de doctorat*. p.162.

- [18] A. WATANABE et al (1985), « An Outline of the Structure of $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ and Its Solid Solutions », *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, 252-257.
- [19] L. Bourja (2011), « Étude du système $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pour applications catalytiques et conductimétriques », *Thèse de doctorat*. 150p.
- [20] T. SEKIYA (1986), « ELABORATION ET PHOTOCONDUCTION DES FILMS DE $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_3$ (M=Mo OU W) OBTENUS PAR HYPERTREMPE », *Mat. Res. Bull.*, Vol. 21, pp. 601-608.
- [21] Y. Shi et al (2017), « Synthesis and characterization of $\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ with enhanced photocatalytic activity for $17\alpha\text{-ethynylestradiol}$ », *Ceramics International*, 7627–7635.
- [22] Florian Schröder , Nikolai Bagdassarov , Franz Ritter & Lkhamsuren Bayarjargal (2010): Temperature dependence of Bi_2O_3 structural parameters close to the $\alpha\text{-}\delta$ phase transition, *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 83:5, 311-325
- [23] <http://www.cttc.fr/expertises/technologies-et-procedes-ceramiques/>
- [24] P. Mondalek et al (2011), « Modelisation numerique des phenom`enes de chauffage et de densification durant le procede de frittage flash », *communication dans un congrès*, 8p.
- [25] P. Gravereau (2011). « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », *3rd cycle. Diffraction des rayons X par les poudres*, Université Bordeaux 1, France. pp.209.
- [26] C. Graulière et S. Molon-Noblot (1989), « LA MECROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE : PRINCIPE ET APPLICATIONS », *Rev. Fr. Histotechnol.*, p. 49-54.
- [27] F. Otmani et al (2007), « Recuit sous hydrogène des couches du silicium poreux », *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen*, 47–52.
- [28] A. DELVALLEE (2014), « Métrologie dimensionnelle de nanoparticules mesurées par AFM et par MEB », *Thèse de doctorat*. p.186.
- [39] S. Petit et al (2003), « Utilisation de dépôts d'argile sur lame de verre pour leur étude en spectroscopie infrarouge », *C. R. Geoscience*, 737–741.
- [30] D. L. Pavia et al (2008), « Introduction to Spectroscopy », Cengage Learning, 752 pages.
- [31] D. Michel et M. Jean-Claude (1975). « Introduction h la spectromdtrie Raman », *BIOCHIMIE*, 401-415.
- [32] P. Bourget et al (2012), « La Spectroscopie Raman (SR) : un nouvel outil adapte´ au controle de qualité analytique des préparations injectables en milieu de soins. Comparaison de la SR aux techniques CLHP et UV/visible-IRTF appliquée a` la classe des anthracyclines en cancé rologie », *Pathologie Biologie*, 369–379.
- [33] S. N. Campbell Roberts (2002), « Quantitative analysis of mannitol polymorphs. FT-Raman spectroscopy », *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1135–1147.
- [34] V. Mazet (2005), « Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques : estimation de la ligne de base et du spectre de raies », *Thèse de doctorat*. p.165.
- [35] D. Darmon et al (1979), « UNE METHODE NON DESTRUCTIVE DE DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION SPATIALE DES POTENTIELS DANS LES DIELECTRIQUES », *Journal of Electrostatics*, 75-79.

- [36] C. Fechant et A. Tabbagh (1999), « Mesure en laboratoire de la permittivité diélectrique moyenne fréquence de végétaux à 430 kHz à l'aide d'un capacimètre. Relation entre permittivité apparente d'un ensemble d'épis de blé et leur contenu en eau », *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 327, Série II b*, p. 285-298.
- [37] F. Benabdallah (2013). Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ / corrélations structures et propriétés. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
- [38] J. Ravez (2000), « Ferroelectricity in solid state chemistry », *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie / Chemistry*, 267–283.
- [39] F. Guillaume et M. Couzi (2010), « Spectroscopie optique : les vibrations et les phonons », *Collection SFN* 467-485.
- [40] O. BOURGEOIS et H. GUILLOU, « Matériaux conducteurs et plasmas : Conduction électrique dans les solides », *Techniques d'ingénieurs*, 43-47.
- [41] A. ROLLE et al, « Fondamentaux en chimie : Conducteurs ioniques par ions oxyde », *Techniques d'ingénieurs*, 35-39.
- [42] S. Lacombe et al (2007), « La photo catalyse pour l'élimination des polluants », *l'actualité chimique*, n° 308-309.
- [43] S. Chergui – Bouafia et R. Alloune (2007), « Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications », *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen* 163 -170.
- [44] E. Luévano-Hipolito et al (2017), « Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of \square - Bi_2MoO_6 prepared by co-precipitation assisted with ultrasound irradiation », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2749–2754.
- [45] A. Taoufyq et al (2015), « Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant Reacting with Tungstates: Role of Microstructure and Size Effect on Oxidation Kinetics », *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, Vol: 9.

Matériels et Méthodes

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des deux intermédiaires Bi_2WO_6 et Bi_4WO_9 et étude des propriétés optiques pour Bi_2WO_6

II.1. Introduction

Le but de cette partie expérimentale est d'essayer de synthétiser deux phases pures, Bi_2WO_6 et Bi_4WO_9 , en utilisant la méthode traditionnelle par voie solide. Des données structurales précises concernant la phase Bi_4WO_9 n'existent pas dans la littérature et aucune propriétés la concernant n'été indiquée. C'est ainsi qu'un effort a été dédié dans ce travail à l'élaboration de ce composé et sa caractérisation.

II.2. Préparation de Bi_2WO_6 et Bi_4WO_9 par voie solide

- Produits de départ

Les produits de départ utilisés dans notre synthèse possèdent les caractéristiques suivantes :

- **Bi_2O_3**
 - Source : Aldrich Chem.Co.
 - Densité $d=8,9$
 - Pureté annoncée 99,99%
 - Masse molaire $M = 465,96 \text{ g/mol}$
- **WO_3**
 - Source : SIGMA-ALDRICH Co
 - $d=7,6$
 - $P=99,9\%$
 - $M = 231,84 \text{ g/mol}$

Dans le but d'étudier les propriétés physiques du composé défini Bi_2WO_6 on avait utilisé un procédé d'élaboration scindé en cinq étapes. Dans un premier temps, les produits de départ sont mélangés en proportions stœchiométriques selon la réaction (1). Le tableau II.1 montre les masses utilisées, pesées, mélangées puis broyées longuement dans un mortier en agate (fig.II.1) et placées dans un creuset en zircone. Le mélange ainsi homogénéisé subi deux traitements thermiques successifs à 800°C durant 48 heures, entrecoupés par un broyage prolongé. Le procédé complet est illustré par la figure II.2.

Pour l'élaboration de 2g de Bi_4WO_9 , on a mélangé et broyé deux masses 1,6016g et 0,3984g respectivement de Bi_2O_3 et WO_3 en respectant les proportions stœchiométriques (réaction 2), puis traité la poudre obtenue à 800°C pendant 72 heures.

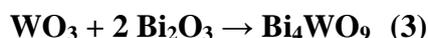
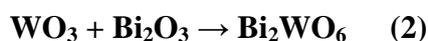


Tableau II.1 : Masses utilisées pour la préparation de Bi_2WO_6

Produits de départ	WO_3	Bi_2O_3	Bi_2WO_6
Pourcentages molaire %	50%	50%	100%
Masses (g)	0,7728	1,5532	2,3260

- Matériels d'élaboration



Fig.II.1 : Photo du matériel : (a) mortier d'agate ; (b) four à moufle

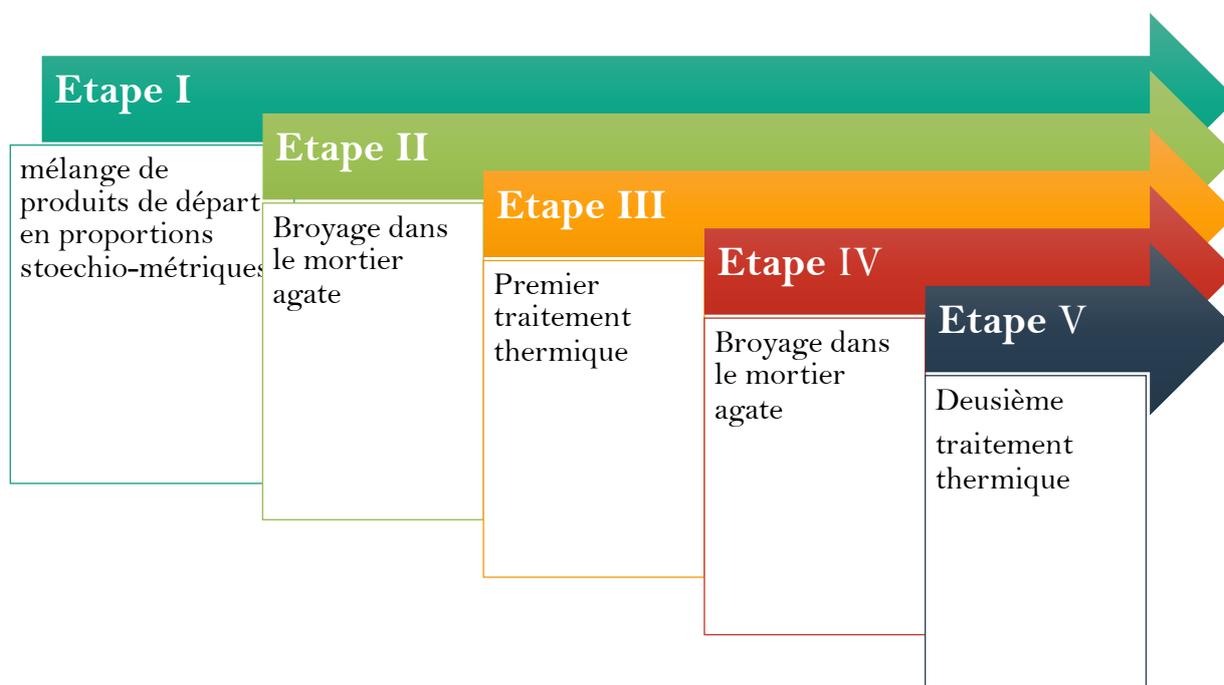


Fig.II.2 : Procédé de synthèse des poudres par la méthode directe

II.3. Etude radiocristallographique de la phase Bi_2WO_6

Le diffractogramme des rayons X du composé Bi_2WO_6 a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre sur poudre de type PHILIPS PW 1800 (fig.II.3) mené d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha}=1,5418\text{\AA}$). Le générateur utilisé fonctionne sous une tension de 40kV et un courant de 20mA et la géométrie adoptée est de θ -2 θ . Le domaine angulaire utilisé varie entre 5° et 70° avec un pas de $0,04^\circ$. Le spectre de Bi_2WO_6 ainsi obtenu est représenté dans la figure II.4.



Fig.II.3 : Photo du diffractomètre PHILIPS PW 1800

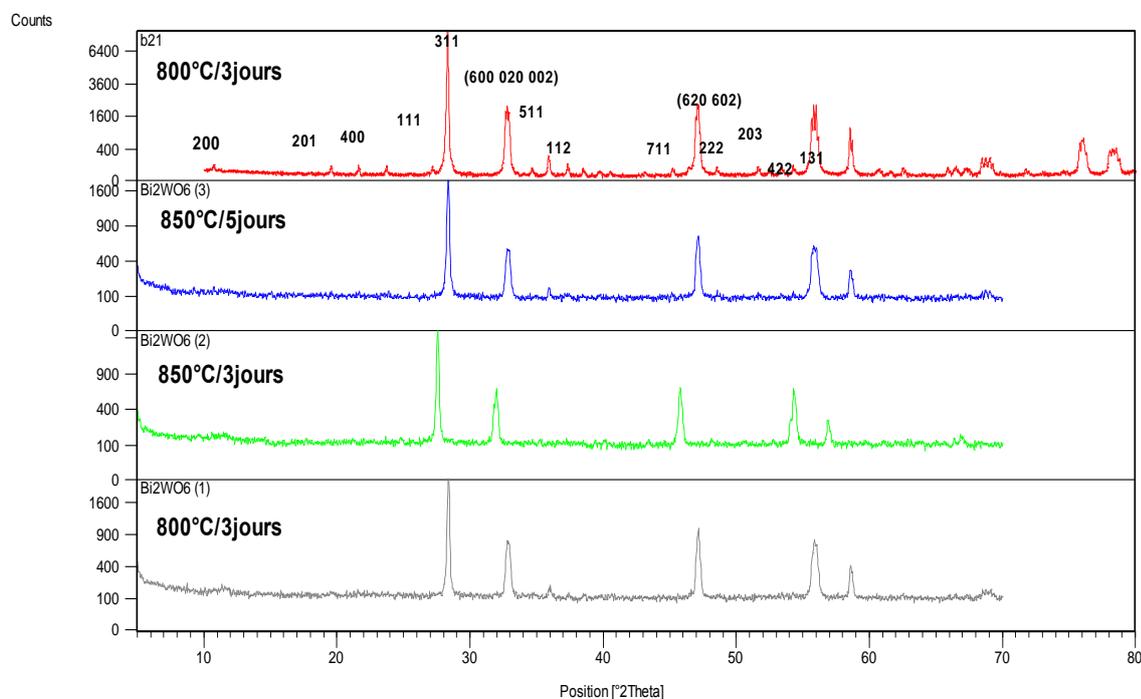


Fig.II.4 : Spectres DRX de Bi_2WO_6 à différents temps et températures :
(a) $800^\circ\text{C}/3\text{jours}$, (b) $850^\circ\text{C}/3\text{Jours}$, (c) $850^\circ\text{C}/5\text{jours}$, (d) $800^\circ\text{C}/3\text{jours}$

Le spectre DRX de Bi_2WO_6 synthétisé par voie sèche présente des pics fins ; ce qui montre que la phase est bien cristallisée et son identification a été réalisée à l'aide du logiciel X'Pert HighScore conduisant à une symétrie orthorhombique identique à celle de la référence (JCPDS N° 01-039-0256) (fig.II.5) avec les paramètres de maille $a=5,4568 \text{ \AA}$; $b=16,4355 \text{ \AA}$ et $c=5,4382 \text{ \AA}$ et le groupe d'espace Pbca. Les résultats que nous avons obtenus sont en très bon accord avec ceux publiés notamment par Scheetz [1], par Yu Huang et al [2] et Li et al [3].

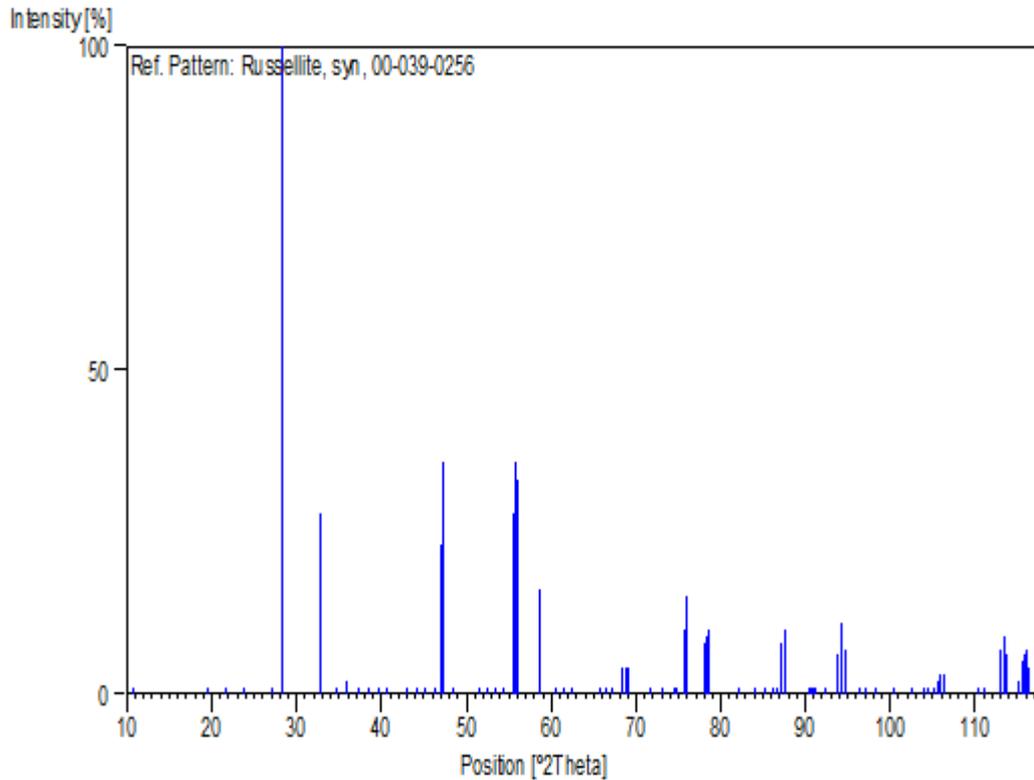


Fig.II.5 : Fiche JCPDS de référence N° 00-039-0256

Des tentatives ont été effectuées pour l'indexation de la phase calcinée à 850°C pendant 5 jours par quatre logiciels les plus connus ; à savoir DICVOL, TREOR, ITO et McMaille, mais seul DICVOL (qui utilise la méthode Dichotomie) a permis l'indexation sans ambiguïté de la phase (voir tableau II.2) dans le système orthorhombique avec les paramètres $a=16,4363 \text{ \AA}$; $b=5,4617 \text{ \AA}$, $c=5,4407 \text{ \AA}$ et $V=488,41$ avec des figures de mérite $M(20)=25$ et $F(20)=26,3$. On remarque que ces valeurs sont proches de celles de la fiche (JCPDS N° 00-039-0256) établie par B. Scheetz [1].

Tableau II.2 : Liste des indices h,k,l générés par le programme DICVOL

h	k	l	d_{Obs}	d_{Cal}	$d_{\text{Obs}}-d_{\text{Cal}}$	$2\theta_{\text{Obs}}$	$2\theta_{\text{Cal}}$	DIF. 2θ .
2	0	0	8.22002	8.21893	0.00109	10.763	10.764	-0.001
2	0	1	4.53554	4.53684	-0.00130	19.572	19.566	0.006
4	0	0	4.10937	4.10926	0.00010	21.625	21.626	-0.001
1	1	1	3.75118	3.75290	-0.00171	23.719	23.708	0.011
4	0	1	3.28053	3.27910	0.00143	27.182	27.194	-0.012
4	1	0		3.28368	-0.00315		27.156	0.027
3	1	1	3.15233	3.15262	-0.00030	28.310	28.308	0.003
6	0	0	2.73864	2.73946	-0.00082	32.698	32.688	0.010
0	2	0	2.73154	2.73092	0.00062	32.786	32.793	-0.008
0	0	2	2.72204	2.72043	0.00161	32.903	32.923	-0.020
5	1	1	2.50173	2.50127	0.00046	35.895	35.902	-0.007
1	1	2	2.40855	2.40879	-0.00025	37.334	37.330	0.004
2	2	1	2.33991	2.33971	0.00019	38.472	38.475	-0.003
7	1	1	2.00610	2.00532	0.00077	45.198	45.216	-0.018
6	2	0	1.93446	1.93405	0.00041	46.970	46.981	-0.011
6	0	2	1.92927	1.93031	-0.00104	47.104	47.077	0.027
2	2	2	1.87620	1.87640	-0.00021	48.521	48.515	0.006
2	0	3	1.77120	1.77099	0.00021	51.601	51.608	-0.007
4	2	2	1.74490	1.74491	-0.00001	52.438	52.437	0.000
1	3	1	1.71678	1.71705	-0.00027	53.364	53.355	0.009
2	3	1	1.69060	1.68962	0.00098	54.258	54.292	-0.034
7	1	2		1.69026	0.00034		54.269	-0.012

Les conditions d'existence des plans (hkl) de diffraction relevées sur cette liste confirment le groupe d'espace Pbc_a de la fiche JCPDS.

Un traitement par la méthode LE BAIL, basée sur la méthode des contraintes de maille, a été réalisé par le biais du logiciel FullProf. Le résultat obtenu est représenté sur la figure II.6.

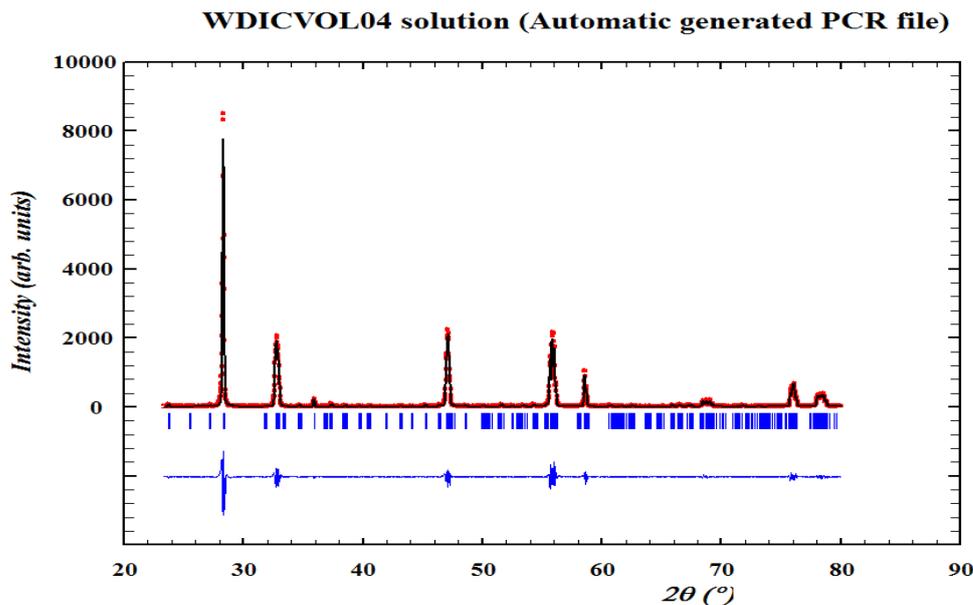


Fig.II.6 : Traitement par méthode LE BAIL du spectre de Bi_2WO_6

Le programme fait dix cycles pour arriver à des facteurs de reliabilité minimisés $R_p = 21\%$, $R_{wp} = 26.9\%$ et $R_{ex} = 12.51\%$. Les paramètres de maille affinés sont $a = 16.4370 \text{ \AA}$, $b = 5.4584 \text{ \AA}$ et $c = 5.4387 \text{ \AA}$.

II.4. Propriété optique : UV-solide pour Bi_2WO_6

La figure ci-dessous représente la courbe absorption du composé Bi_2WO_6 en fonction de l'énergie, elle est obtenue par un spectromètre UV à l'état solide.

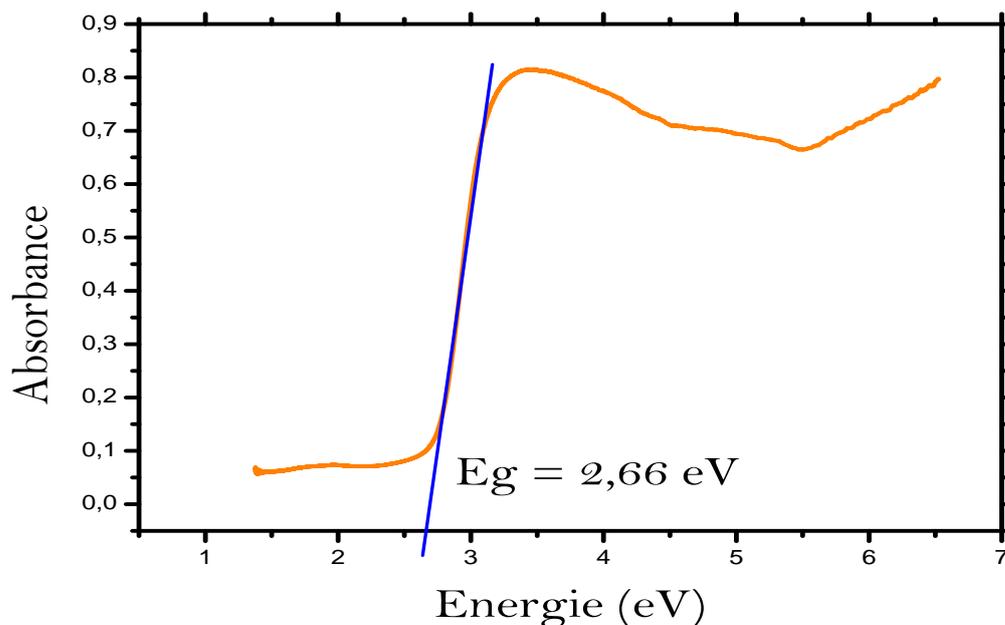


Figure.II.7 : Courbe d'absorbance en fonction de ΔE de Bi_2WO_6

L'énergie de gap pour le composé défini Bi_2WO_6 est 2,66eV (voir la figure II.7) et correspond au transfert de charges entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette valeur est la même que celle trouvée par Ai-Min Yang et al [4].

II.5. Synthèse et caractérisation de la phase Bi_4WO_9

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés à température ambiante à l'aide du diffractomètre automatique SHIMADZU équipé d'une anticathode de cuivre ($K\alpha_1 = 1,5406\text{\AA}$) selon la méthode Bragg-Brentano en mode Θ - 2Θ le spectre de cette phase est représenté sur la figure II.8.

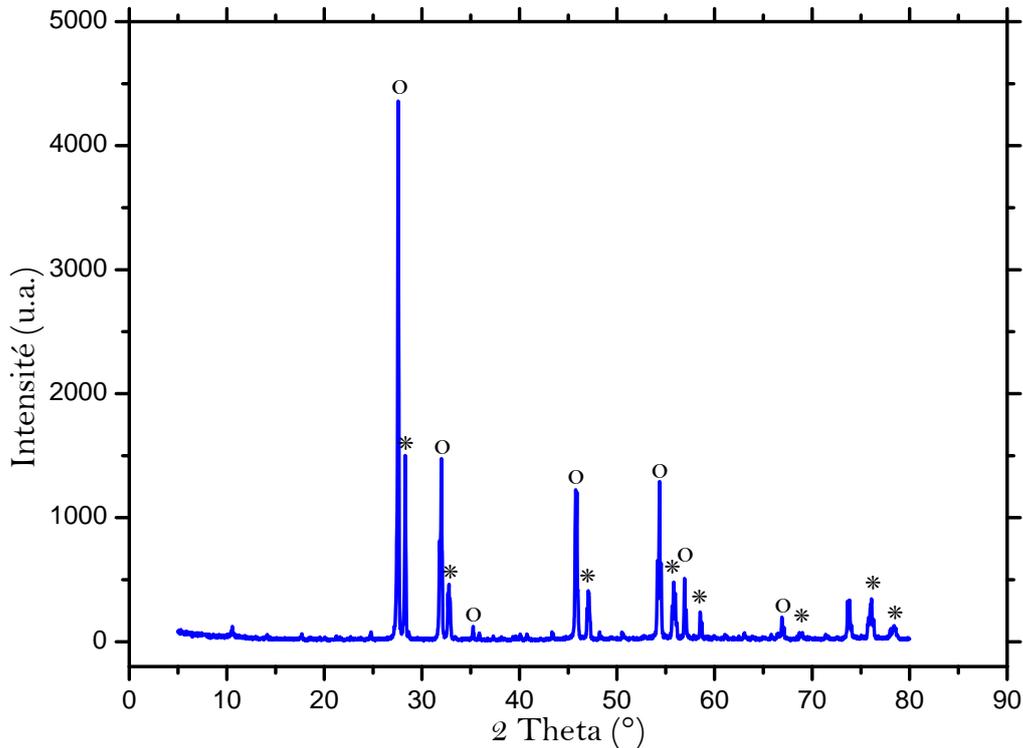


Figure.II.8 : Diffractogramme X de la phase Bi_4WO_9 :

(o) la phase à 27% de WO_3 et (*) la phase Bi_2WO_6

Le spectre DRX de Bi_4WO_9 présente un mélange de deux phases : Bi_2WO_6 et la composition limite de la solution solide $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$ existant à 27% en WO_3 . Ce qui veut dire que Bi_4WO_9 est biphasé et que cette phase annoncée comme composé défini dans le diagramme des phases Bi_2O_3 - WO_3 est vraisemblablement erronée, du moins dans nos conditions de synthèse.

II.6. Références

- [1] Scheetz, B., Zellmer, Nelson, Smith, Penn State University, University Park, PA, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1988).
- [2] Yu Huang et al (2010), « Ultrasonic Spray Pyrolysis Synthesis of Porous Bi₂WO₆ Microspheres and Their Visible-Light-Induced Photocatalytic Removal of NO », *J. Phys. Chem.* 6342–6349.
- [3] C. Li et al (2015), « A novel mesoporous single-crystal-like Bi₂WO₆ with enhanced photocatalytic activity for pollutants degradation and oxygen production », *CS Appl. Mater. Interfaces*,
- [4] A.-M. Yang et al, (2016), Synthesis and comparison of photocatalytic properties for Bi₂WO₆ nanofibers and hierarchical microspheres, *Journal of Alloys and Compounds*, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.10.188.

Chapitre III : Etude radiocristallographique et diélectrique des phases de la solution solide de formule générale $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$ pour $x = 0,213 ; 0,250$ et $0,263$

III.1. Introduction

La solution solide existant au sein du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ a fait l'objet de nombreuses investigations destinées à l'étude du comportement de cette solution solide et à l'évaluation de la variation de ses propriétés en fonction des paramètres et des nombreux défauts structuraux dont elle est le siège. Dans cette étude, nous avons tenté de déterminer les limites de cette solution solide, ainsi que l'évolution de sa constante diélectrique en fonction de la variation de la composition et de la température.

III.2. Synthèse de $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$ avec $0,20 \leq x \leq 0,27$

Afin d'étudier l'effet de l'occupation progressive des sites de tungstène dans la structure Aurivillius proposée pour cette solution solide, nous avons synthétisé plusieurs compositions de $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$: $0,20 \leq x \leq 0,27$. Ces phases ont été préparées à la température de 750°C à partir de mélanges (réactions 4, 5, 6, 7 et 8) choisis de Bi_2O_3 et WO_3 .

L'élaboration des cinq compositions ($x=0,200 ; 0,213 ; 0,250 ; 0,263$ et $0,270$) de la solution solide a été réalisée par la méthode céramique en broyant les masses des précurseurs Bi_2O_3 et WO_3 (voir tableau III.1) dans le mortier d'agate, le traitement thermique a été mené à la température de synthèse 750°C .

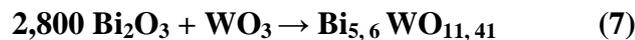


Tableau III.1 : Masses utilisées pour chaque composition

Valeurs de x	Formules	Masses de Bi_2O_3	Masses de WO_3
0,200	$\text{Bi}_8\text{WO}_{15}$	2,2234	0,2759
0,213	$\text{Bi}_{7,39} \text{WO}_{14,08}$	2,2033	0,2967
0,250	$\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$	2,1444	0,3556
0,263	$\text{Bi}_{5,6} \text{WO}_{11,41}$	2,1226	0,3772
0,270	$\text{Bi}_{5,4} \text{WO}_{11,11}$	2,1078	0,3884

III.3. Etude par rayons X de la S.S $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$

Les spectres X correspondant respectivement aux cinq phases synthétisées ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS équipé d'une anticathode Cu ($K\alpha_1, K\alpha_2$) de longueur d'onde $\lambda = 1,5418\text{\AA}$. Ils sont regroupés dans la figure III.1.

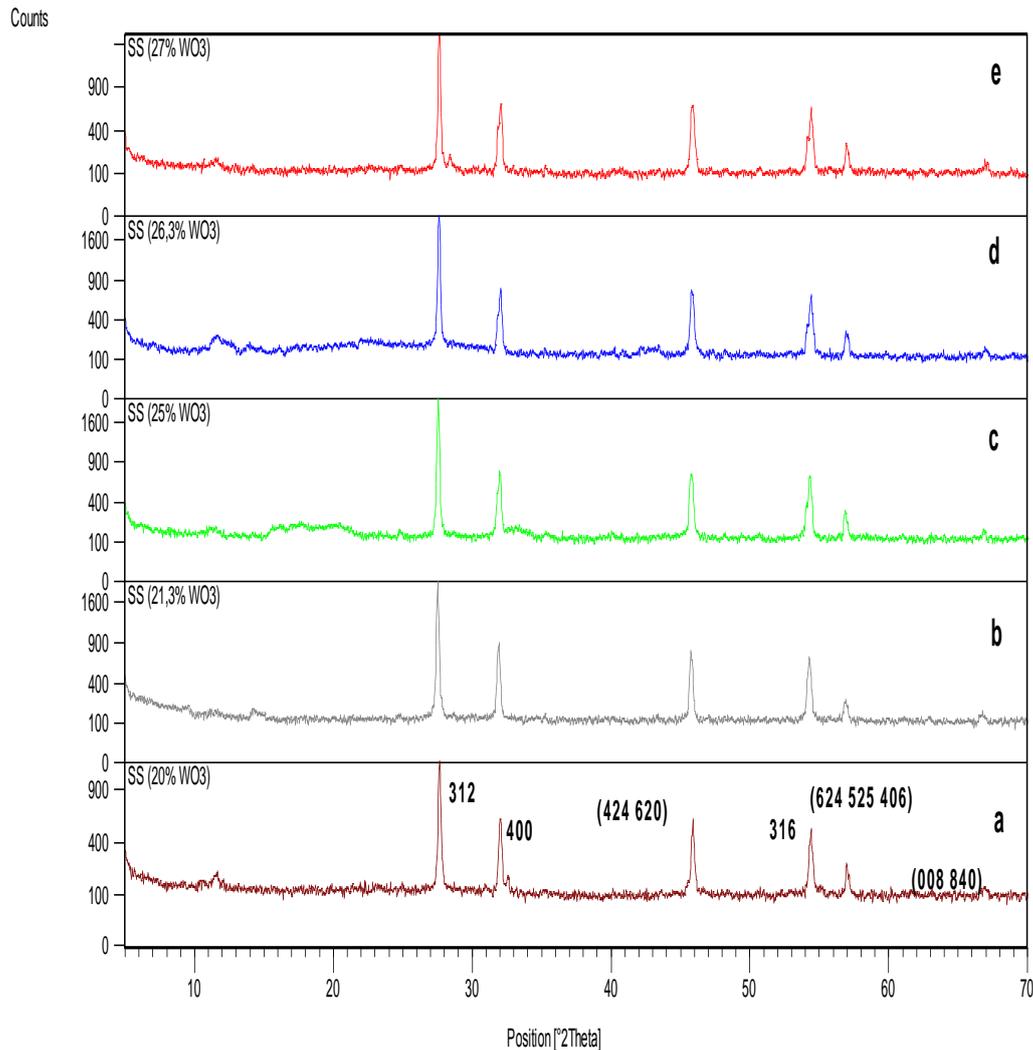


Fig.III.1 : Spectres DRX des phases de la solution solide calcinés à 750°C, (a) 20% WO₃, (b) 21,3% WO₃, (c) 25% WO₃, (d) 26,3% WO₃ et (e) 27% WO₃

L'observation attentive de ces spectres montre bien que les cinq compositions sont celles d'une phase non-stœchiométrique qu'est la solution solide. Pour mieux mettre en exergue les caractéristiques de cette dernière, nous avons superposé les cinq spectres sur un seul graphes (voir la figure III.2).

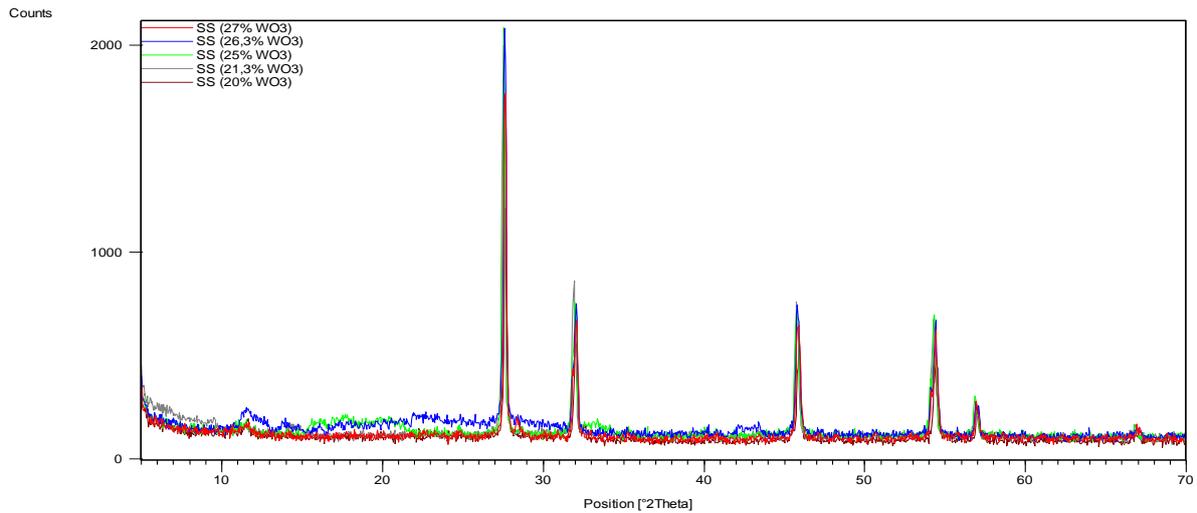


Fig.III.2 : Superposition des spectres DRX des cinq phases

La figure ci-dessus montre que toutes les phases préparées cristallisent dans le même type structural. Les légers déplacements détectés au niveau des positions angulaires des pics sont logiquement liés à la variation de la composition et l'apparition du pic de faible intensité appartenant à la phase Bi_2WO_6 dans le spectre en rouge de la phase à 27% de WO_3 indique qu'on atteint la limite supérieure de cette solution solide. La même limite a été annoncée par Takehiko Takahashi et Hiroyasu Iwahara (**Takehiko et Hiroyasu, 1978**).

Les diverses compositions ont été traitées par le biais du programme X'Pert HighScore Plus qui compare chaque spectre à la base des données PDF 2, à fin de générer une phase isotype. Ce programme a proposé la phase tétragonale $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{27}$ avec la fiche (JCPDS : 00-039-0061) établie par Watanabe (**Watanabe, 1985**) (Figure III.3) comme phase isotype de paramètres de maille $a = 12,5143 \text{ \AA}$; $b = 12,5143 \text{ \AA}$; $c = 11,2248 \text{ \AA}$ et de groupe d'espace $I4_1/a$.

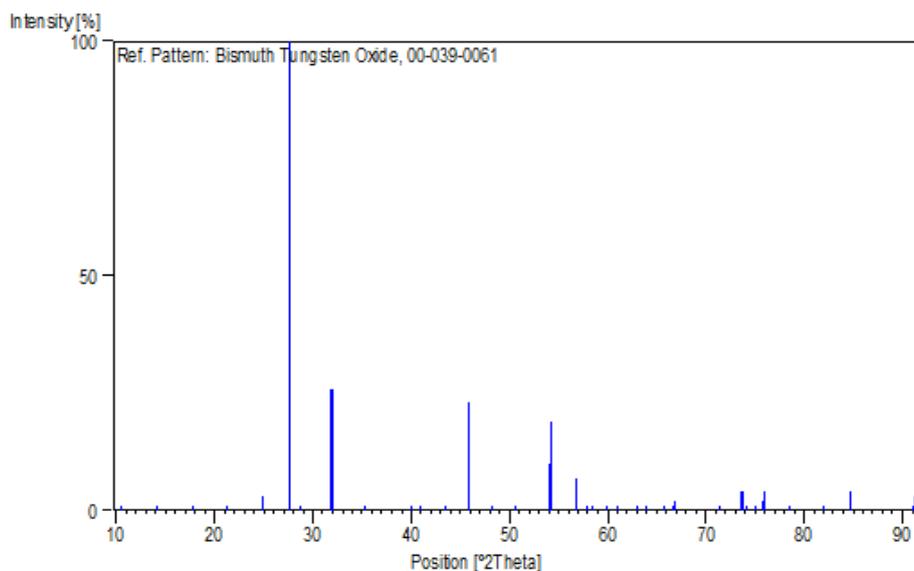


Fig.III.3 : Fiche JCPDS de référence N° 00-039-0061

Chapitre III : Etude radiocristallographique et diélectrique des phases de la solution solide de formule générale $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$ pour $x = 0,213 ; 0,250$ et $0,263$

Les diverses compositions de la solution solide s'indexent parfaitement dans le système quadratique. Cette indexation, ainsi que l'affinement des paramètres de maille ont été facilités par utilisation du programme « U-FIT ». Pour la composition $x=0,25$, le tableau III.2 regroupe l'indexation des pics de diffraction et les distances réticulaires observées et calculées.

Tableau III.2 : Indexation de la phase correspondant à $x = 0,25$

N° de raie	d_{Obs}	d_{Cal}	I/I_0	hkl
1	3,241	3,236	100	312
2	2,804	2,807	43	004
3	1,9829	1,9827	38	424
4	1,8101	1,9803	32	620
5	1,6899	1,6921	34	316
6	1,6187	1,6182	12	624
7	1,6146	1,6155	10	525
8	1,6104	1,6064	7	406
9	1,4030	1,4036	7	008
10	1,3996	1,4003	6	846

Le calcul et l'affinement des paramètres de maille pour chacune des phases de cette solution solide a été réalisé par le même programme, l'évolution de ces derniers en fonction de la composition est donné dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Evolution des paramètres de maille en fonction de x

X	a (Å)	c (Å)
0,200	12,488	11,176
0,213	12,526	11,230
0,250	12,531	11,192
0,263	12,518	11,164
0,270	12,506	11,164

III.4. Analyse par spectroscopie IR de la solution solide

La spectroscopie d'absorption infrarouge mesure les modes de vibrations des molécules ou des ions présents dans un échantillon. Cette mesure est précédée par la préparation des pastilles dans KBr et à l'aide d'une pastilleuse uniaxiale (figure III.4). Les spectres d'absorption IR caractérisant les compositions de la solution solide préparées à 750C° sont

Chapitre III : Etude radiocristallographique et diélectrique des phases de la solution solide de formule générale $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$ pour $x = 0,213 ; 0,250$ et $0,263$

enregistrés par un spectromètre de type JASCO FT/IR "Fourier Transform Infrared" irradié par un laser.



Fig.III.4 : Photo de la pastilleuse uniaxiale

Les spectres représentant la transmission en fonction du nombre d'onde sont donnés dans la figure III.5.

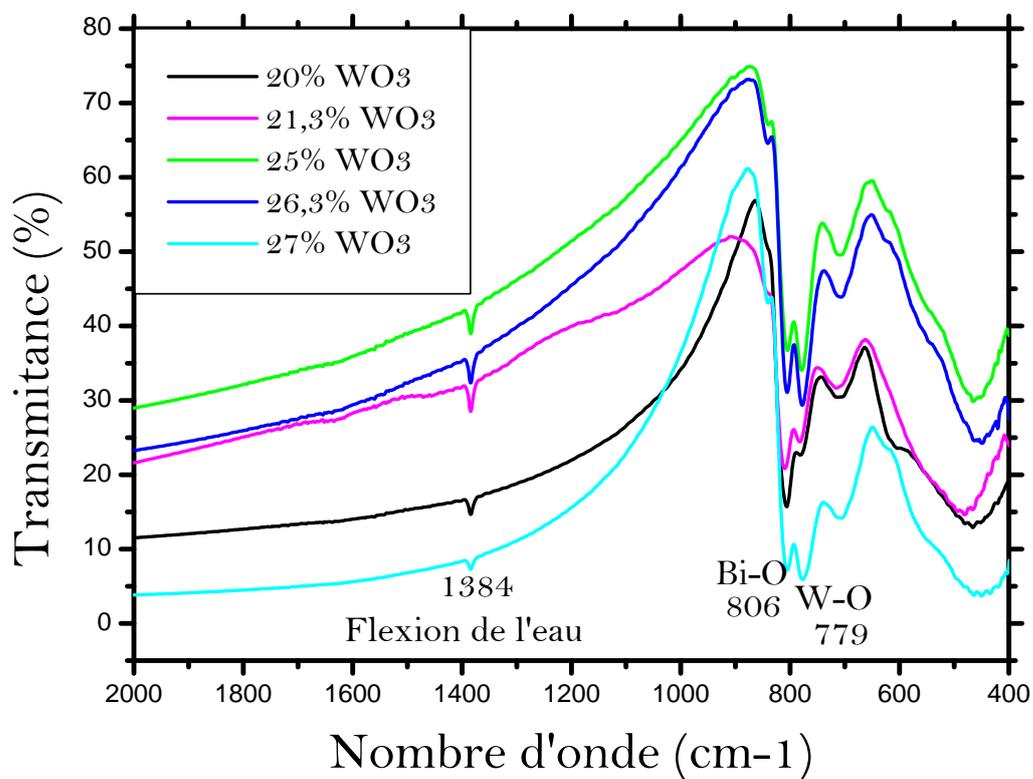


Fig.III.5 : Spectres IR pour les différentes compositions

Chapitre III : Etude radiocristallographique et diélectrique des phases de la solution solide de formule générale $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$ pour $x = 0,213 ; 0,250$ et $0,263$

Selon la littérature les bandes d'absorption de W-O et Bi-O apparaissent respectivement à 779 et 804 cm^{-1} ; ce qui est le cas pour les cinq phases de la solution solide (voir la figure III.5). Cette figure met en évidence une nette évolution en fonction de la composition de la bande d'absorption de Bi-O beaucoup plus sensible que celle correspondant à W-O. Ce qui se traduit vraisemblablement par des changements au niveau de l'environnement anionique du bismuth plus marqué que celui du tungstène. En effet, le cation Bi^{3+} possède un doublet libre susceptible de s'orienter différemment et entraîner des changements dans sa coordination que seule une étude structurale permet de déterminer avec précision.

III.5. Mesures des propriétés diélectriques pour $x = 0,213, 0,250$ et $0,263$

Le développement du domaine de la microélectronique, notamment la fabrication des condensateurs, s'appuie sur la recherche de nouveaux matériaux isolants. Ainsi, nous avons tenté de trouver des matériaux ferroélectriques possédant des constantes diélectriques très élevées.

La mise en œuvre des propriétés diélectriques de la solution solide synthétisée au paravent a été réalisée par la mesure des variations de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences de trois phases ($x=0,213 ; 0,250$ et $0,263$) appartenant à la solution solide $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$.

- Matériel utilisé pour les mesures diélectriques

Avant de soumettre les échantillons à des mesures diélectriques, il est indispensable de transformer les échantillons en poudre à des pastilles cylindriques à l'aide d'une pastilleuse uniaxiale. Un lac d'argent est ensuite étalé sur les deux surfaces de chaque pastille qui est enfin frittée à 800°C . Les instruments servis aux mesures diélectriques sont représentés sur la figure III.6.

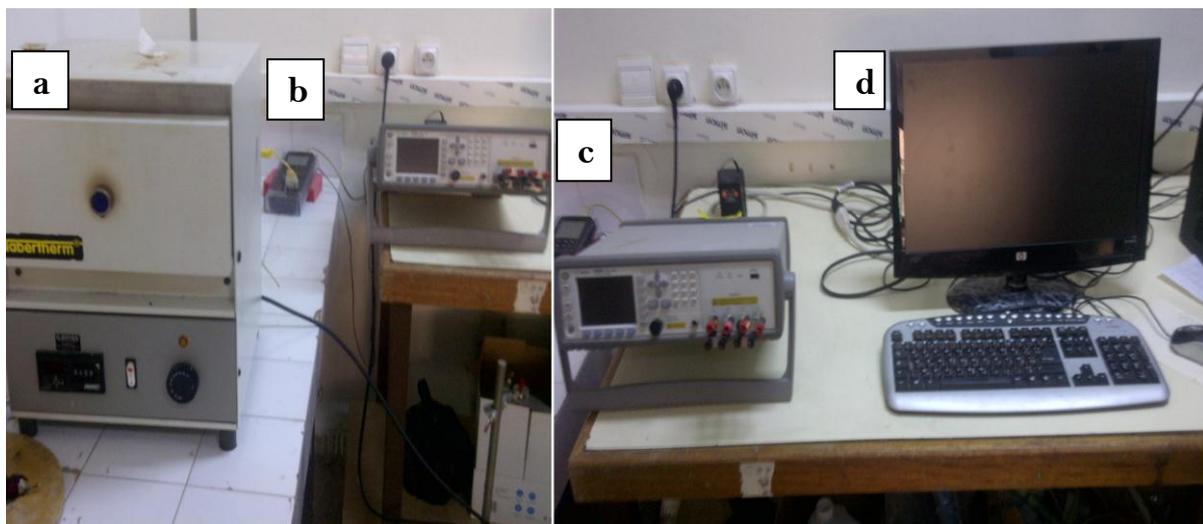


Figure.III.6 : Appareillage de mesures diélectriques : (a) four à moufle, (b) thermocouple (c) impédancemètre et (d) ordinateur

Le but de cette étude est de vérifier dans un premier temps l'existence du phénomène de ferroélectricité dans les trois phases de la solution solide préparées pour ensuite étudier les variations en fonction de la température de la constante diélectrique.

Les données générées par le diapositifs sont la capacité du condensateur plan et les pertes diélectriques, et on sait que la relation entre la capacité et la constante diélectrique d'un matériau s'écrit sous la forme suivante :

$$C = \varepsilon S \cdot d$$

C : la capacité du condensateur plan

ε : la constante diélectrique

S : la surface de la pastille

d : le diamètre de la pastille

III.5.1. La phase à $x = 0,213$

La figure III.7 montre l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température entre 100 Hz et 8000 Hz. Ce matériaux présente une anomalie à La température de transition structurale ferroélectrique-paraélectrique $T_c = 363^\circ\text{C}$ pour toutes les fréquences et entre autre on constate que la constante diélectrique atteint un maximum de 1842790 à 100 Hz et diminue avec l'augmentation de la fréquence et les pertes diélectriques augmentes en passant de 100 Hz à 8000 Hz. Et on constate que cet pertes arrivent au maximum avant la température de Curie et un minimum à cette température.

Ces observation montre que la phase à $x = 0,213$ de WO_3 est une phase ferroélectrique classique.

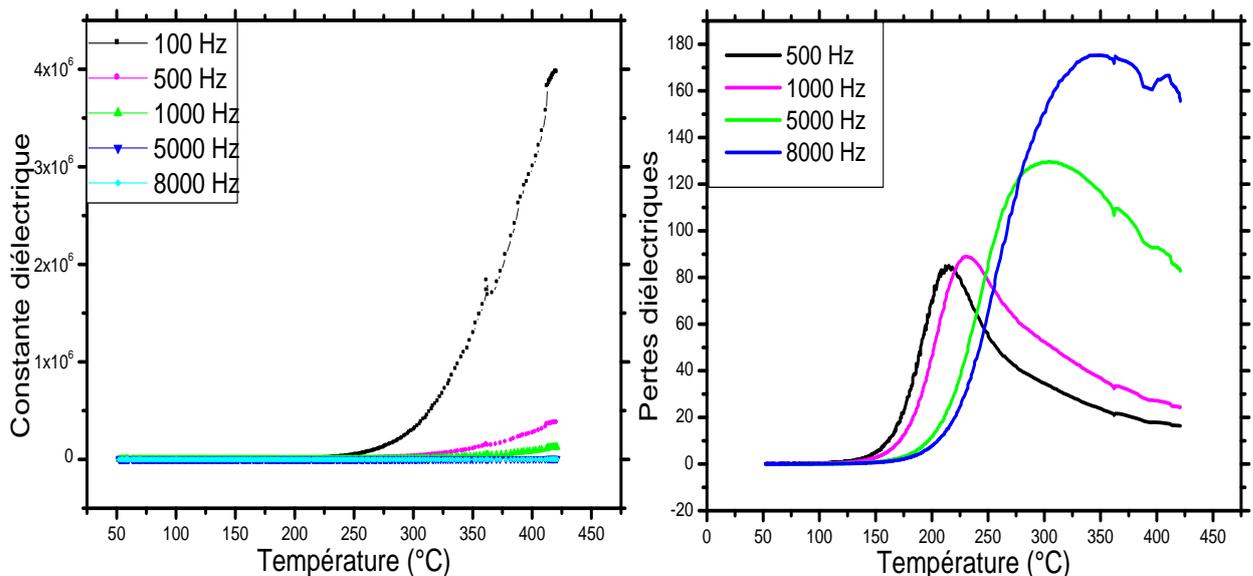


Figure.III.7 : Variations de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences pour $x = 0,213$

III.5.2. La phase à $x = 0,250$

Dans ce cas, la constante diélectrique prend une valeur maximale de 778663 à 100 Hz pour une température de Curie $T_c = 411^\circ\text{C}$ et diminue progressivement avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à 1551 pour la même température, ce qui confirme aussi le comportement classique de cette solution solide. Et on remarque aussi que les pertes diélectriques passent par un maximum à des températures inférieures à la température de Curie, et par un minimum à cette dernière.

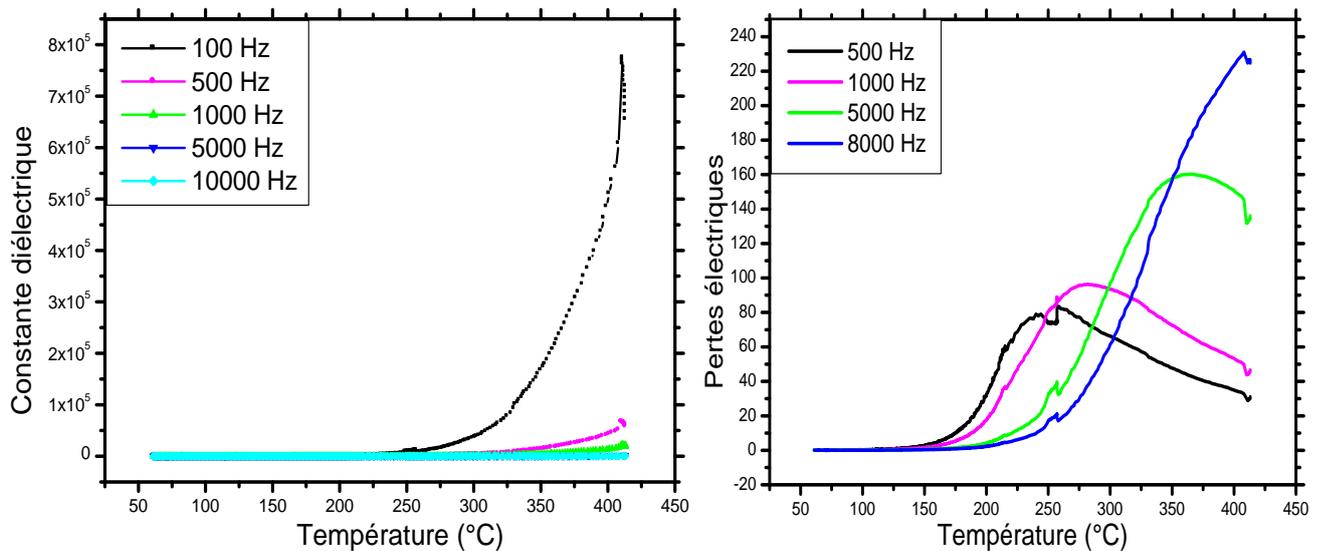


Figure.III.8 : Variations de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences pour $x = 0,250$

III.5.3. La phase à $x = 0,263$

La même observation que précédemment reste valable pour $x = 0,263$, elle conserve la même la température de transition ferr-parra $T_c = 411^\circ\text{C}$ que $x = 0,250$. Et la constante diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence. Pour les pertes diélectriques la même remarque que la première phase, elles atteignent des valeurs maximales juste avant T_c et minimales à cette température.

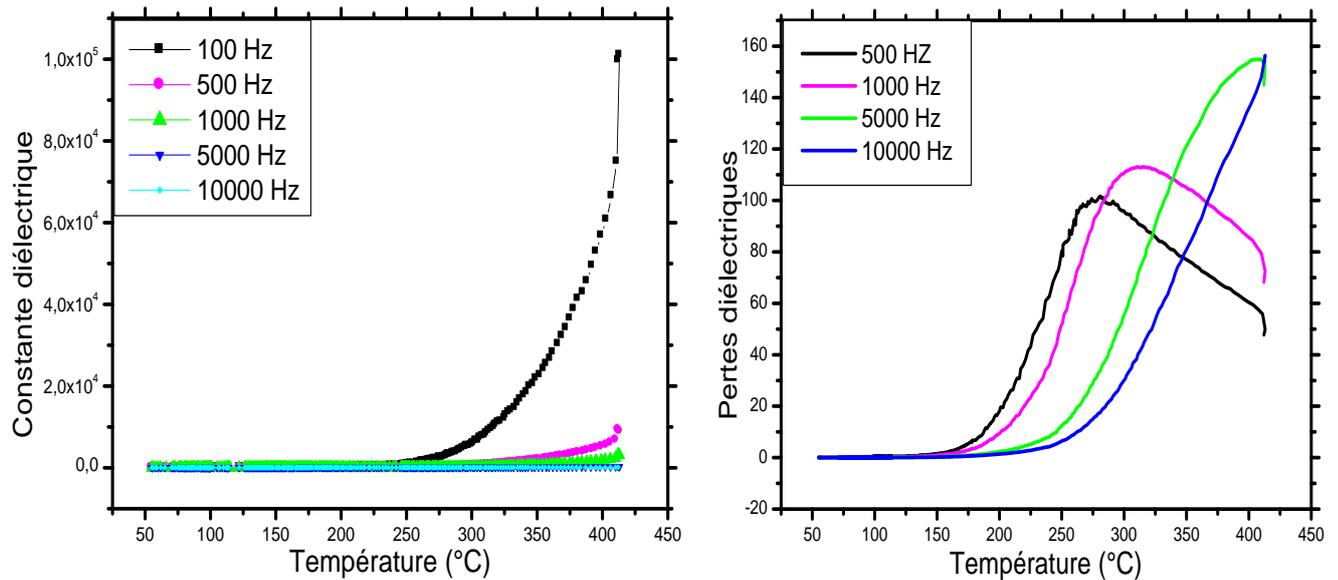


Figure.III.9 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences pour $x = 0,263$

III.6. Propriétés optiques : mesures UV-solide pour les cinq compositions de la solution solide

Les courbes d'absorption UV des phases de la solution solide ont été enregistrées par un spectromètre JASCO entre 190 et 900 nm. Elles sont regroupées dans la figure ci-dessous

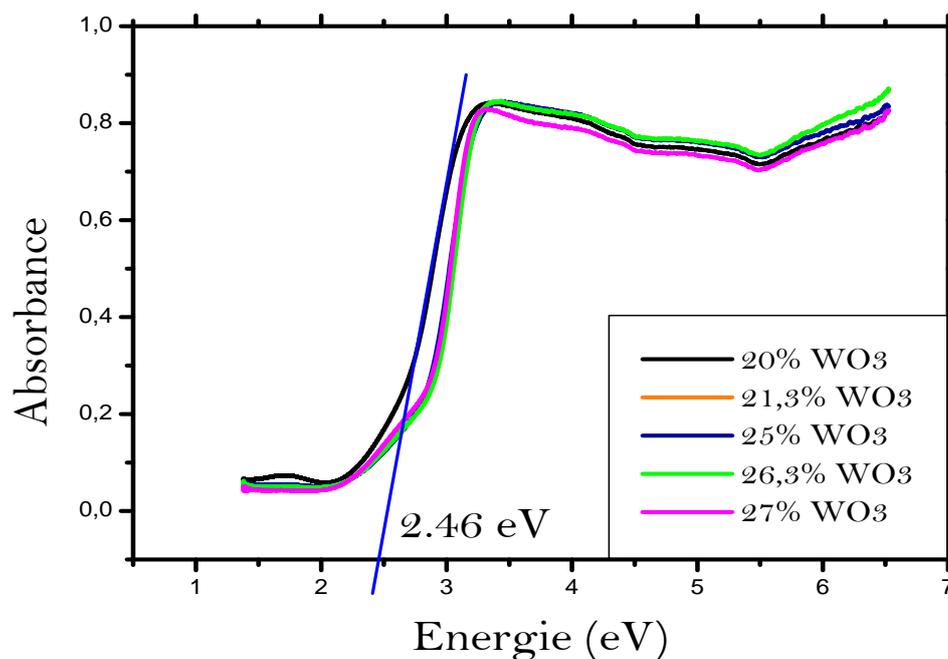


Figure.III.10 : Courbes UV-solide des phases de la solution solide

Chapitre III : Etude radiocristallographique et diélectrique des phases de la solution solide de formule générale $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$ pour $x = 0,213 ; 0,250$ et $0,263$

Ces spectres nous ont permis de calculer l'énergie de gap pour chaque composition et on a constaté de légères variations, selon le cas, de ce dernier entre 2,62 et 2,73eV.

III.7. Références

[1] Takehiko Takahashi and Hiroyasu Iwahara (1978), « OXIDE ION CONDUCTORS BASED ON BISMUTHSESQUIOXIDE », *Mat. Res. Bull. Vol. 13*, pp. 1447-1453.

[2] Watanabe, A., Ishizawa, N., Kato, M., *J. Solid State Chem.*, 60, 252, (1985).

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des phases $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$, $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ et $\text{Bi}_{18}\text{WO}_{30}$

IV.1. Introduction

Les composés Bi_2O_3 et WO_3 , ainsi que leurs mélanges, sont connus par leurs propriétés excellentes de conduction ioniques. La recherche de nouveaux matériaux encore plus performants a suscité un grand nombre de travaux, en particulier dans la région riche en Bi_2O_3 du diagramme des phases du système $\text{WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Notre choix a porté sur la synthèse des trois composés $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$, $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ et $\text{Bi}_{18}\text{WO}_{30}$.

IV.2. Synthèse des trois phases par voie solide

Comme pour les produits précédents, la synthèse des trois composés a été effectuée par mélange en proportion voulue des oxydes WO_3 et Bi_2O_3 selon les réactions suivantes :



IV.3. Etude par rayons X de $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$

Les pics de diffraction des rayons X de la phase $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ sont obtenus à température ambiante à l'aide du diffractomètre montré par la figure IV.1.

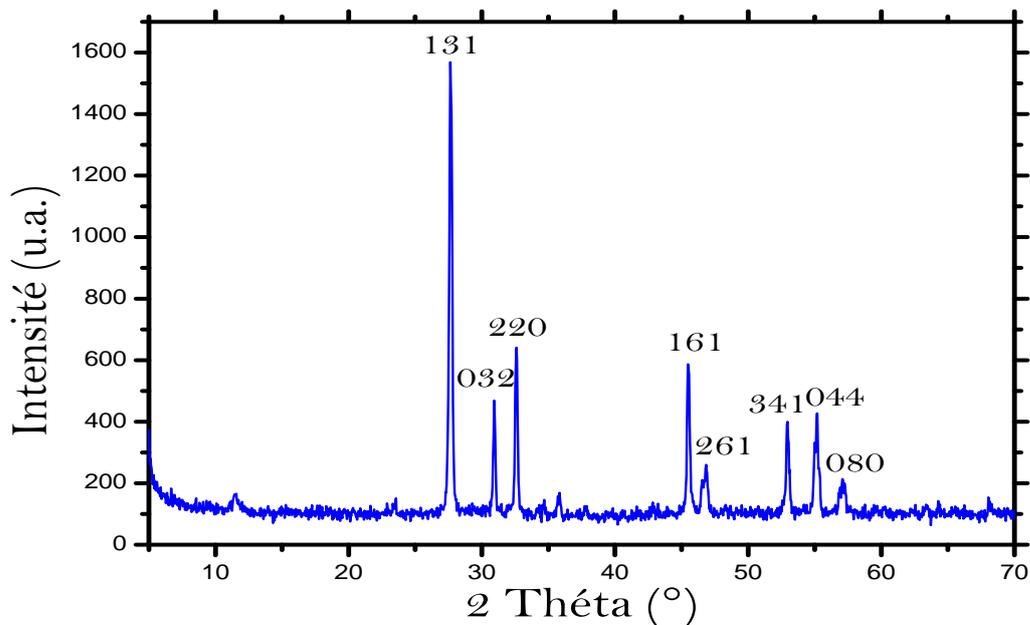


Figure.IV.1 : Spectre DRX de $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$

Ce composé de formule expérimentale $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$, semble stœchiométrique ; mais son indexation est difficile à réaliser, en raison de l'existence des pics de très faible intensité mélangés à ceux du fond continu. Néanmoins, nous avons pu indexer les pics les plus intenses caractéristiques du réseau de base dans le système orthorhombique de mode P. Les logiciels utilisés, McMaille et U-FIT, ont conduits aux paramètres affinés de maille $a = 5,9991 \text{ \AA}$, $b = 13,2471 \text{ \AA}$ et $c = 7,6912 \text{ \AA}$. Les résultats de l'indexation sont consignés dans le tableau IV.1 ci-dessous.

Tableau IV.1 : Indexation de la phase pur $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$

2 Théta (°)	I/I ₀	hkl
27,643	100	131
30,921	30	032
32,601	41	220
45,480	37	161
52,958	26	261
54,999	21	341
55,118	27	044
55,320	16	080

IV.4. Etude par rayons X de $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$

Le diffractogramme X de la phase $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$ est représenté sur la figure IV.2.

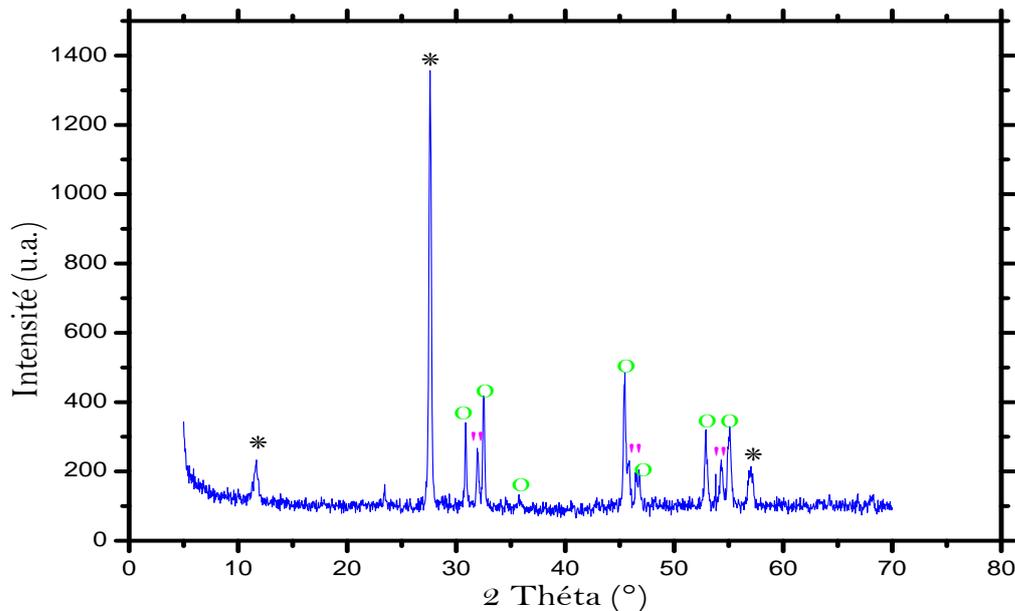


Figure.IV.2 : Spectre DRX de $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$, (*) pics pour deux phases : $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ et la phase à 20% de WO_3 , (°) pics de la phase à 20% de WO_3 et (") pics pour la phase $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$

Il montre clairement qu'on est en présence d'un mélange biphasé ; à savoir la composition limite de la solution solide $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$ située du côté de Bi_2O_3 et du composé défini $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$.

IV.5. Etude par rayons X de $\text{Bi}_{18}\text{WO}_{30}$

Son spectre X est donné dans la figure IV.3.

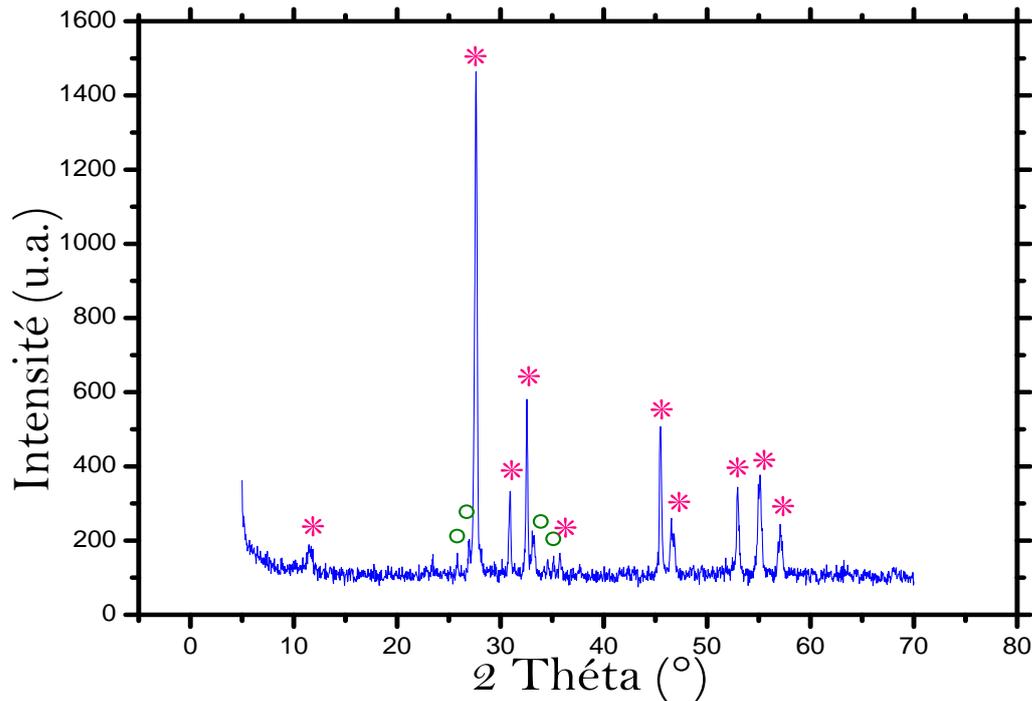


Figure.IV.3 : Spectre DRX de $\text{Bi}_{18}\text{WO}_{30}$, (*) pics de $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$, (°) pics d'une phase inconnue proche de Bi_2O_3

Comme dans le cas qui précède, le diffractogramme de $\text{Bi}_{18}\text{WO}_{30}$ est celui d'un mélange de deux phases. La première est $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ et la deuxième est encore inconnue pouvant être une phase très proche de Bi_2O_3 pur.

Conclusion générale

La synthèse et la caractérisation de phases à base des oxydes de tungstène et du bismuth se révèlent très complexes pour au moins trois raisons :

- l'existence de plusieurs variétés allotropiques des oxydes WO_3 et Bi_2O_3 purs,
- la tendance de ces oxydes à former des composés sous-stœchiométriques (WO_{3-x}),
- la tendance de WO_3 pur à se sublimer partiellement dès 700°C .

Néanmoins, il nous a semblé intéressant d'entreprendre, dans le cadre de ce travail, l'étude du système $\text{WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pour vérifier si effectivement aucune phase solide (définie ou non-stœchiométrique), autre que celles signalées dans la littérature, ne se forme (à des températures inférieures ou égales à 1000°C) entre les composés extrêmes.

Ce travail nous a appris la maîtrise d'une synthèse bibliographie des travaux de recherche portant sur un (ou des) matériau(x) donné(s), en l'occurrence celui du système binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$. Il nous a également appris les méthodes de synthèse des composés solides et les techniques de caractérisations des produits synthétisés.

C'est ainsi que nous avons pu retrouver les composés formés au sein de ce système dont les caractéristiques cristallographiques et structurales sont déjà connues. Nous avons en outre pu obtenir et caractériser un certain nombre de composés au sein de ce système binaire et nous avons tenté la détermination de certaines de leurs propriétés physiques.

Par ailleurs, il semblerait que toutes les phases formées dans ce système dérivent de celle de Bi_2O_3 qui dérive elle-même de la structure bien connue de type fluorine déficitaire anions.

Dans ces matériaux, la façon dans laquelle les lacunes anioniques sont mises en ordre est vraisemblablement le seul responsable de l'existence du nombre important de composés, aussi bien définis que non-stœchiométriques, dans ce système.

Il serait judicieux de poursuivre ce travail par des études structurales approfondies qui permettraient de dégager, aussi bien les relations structurales existant entre ces phases, que les corrélations « structure-propriétés physiques » de ces matériaux.



Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: Mr. AHOUZAR Youssef

Titre: Synthèse, caractérisation et étude de quelques propriétés physiques de certaines phases formées au sein du système WO_3 - Bi_2O_3

Résumé

Ce travail de recherche a été basé sur l'élaboration et la caractérisation de plusieurs phases du diagramme des phases du système binaire Bi_2O_3 - WO_3 , parmi lesquelles Bi_2WO_6 synthétisée par voie solide à différents temps et températures, en suivant l'évolution de sa cristallinité par rayons X pour arriver enfin aux meilleurs conditions de formation de ce composé et qui ont été obtenues à $800^\circ C$ pendant trois jours de recuit.

Ensuite, les limites d'une solution solide $[(1-x)Bi_2O_3, xWO_3]$ au sein de ce binaire ont été déterminées par diffraction X qui a conduit à la limite supérieure $x = 27\%$ en WO_3 . Des mesures diélectriques de trois compositions $x = 0,213$, $x = 0,250$ et $x = 0,263$ ont été effectuées et ont montré que ces matériaux sont des bons isolants à basse fréquence avec des pertes électriques acceptables.

Par ailleurs, la recherche de nouvelles phases cristallines dans la région du système Bi_2O_3 - WO_3 proche de Bi_2O_3 , matériaux possédant une conductivité ionique élevée d'ions O^{2-} , a conduit à l'identification d'une phase de formule $Bi_{14}WO_{24}$.

Enfin les propriétés optiques de Bi_2WO_6 et des cinq phases appartenant à la solution solide ont été étudiés par UV à l'état solide qui confirme le comportement semi-conducteur de ces structures.

Mots clés: Bi_2O_3 - WO_3 , diagramme des phases, Bi_2WO_6 , solution solide, matériaux diélectrique

