



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Zaamoune Ikram

Le : 02/06/2025

Synthèse d'un matériau de type pérovskite à base de titanate de sodium et de bismuth

Jury :

Dr.	Abdessalem Noura	Prof	Université Med Khider de Biskra	Examineur
Dr.	Abba Malika	Prof	Université Med Khider de Biskra	Rapporteur
Dr.	Sriti Fatima Zohra	MCA	Université Med Khider de Biskra	Président

Année universitaire : 2024/2025

Remerciement

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah, le Tout-Puissant, de m'avoir donné la force, le courage, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce modeste travail. L'ensemble de ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Département des Sciences de la Matière à l'Université de Biskra.

*Toute notre gratitude à notre encadreur, **Pr. Abba Malika** avec qui nous avons eu l'honneur de travailler. Nous la remercions sincèrement d'avoir assuré le bon déroulement de ce travail, malgré ses nombreuses responsabilités, ainsi que pour ses conseils précieux. Nous lui sommes également reconnaissants pour le temps qu'elle a consacré à la lecture attentive de notre manuscrit, ainsi que pour ses corrections et suggestions pertinentes.*

*Je souhaite également exprimer mes remerciements respectueux aux membres du jury : **Dr. Sriti Fatima Zohra** et **Pr. Abdessalem Noura** pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail.*

*Nous remercions vivement les nombreuses personnes qui nous ont aidé à l'aboutissement de ce travail en particulière **Dr Chaïma BENBRIKA**.*

*Je tiens à mentionner Mme Hayet Benmachiche, responsable du laboratoire, **Mme Nadia Bouzize**, Mme Soumia Khelifa, qui m'ont permis de réaliser les analyses en spectrométrie infrarouge.*

*Nous sommes très reconnaissantes à **Mr. Gasmî Brahim**, Ingénieur au laboratoire de recherche physique des couches minces et applications « **LPCMA** » de l'université de Biskra pour la réalisation des analyses DRX.*

*Nous remercions aussi du laboratoire de chimie moléculaire et environnement « **LCME** » de l'Université de Biskra.*

Je suis aussi redevable envers tous les enseignants de chimie qui m'ont suivi tout au long de mes études, ainsi que toutes les personnes ayant contribué de quelque manière que ce soit à la réussite de ce travail.

Ikram Zaamoune



Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents, qui ont toujours été mon soutien infailible et qui m'ont accompagnée avec amour et dévouement tout au long de mes années d'études.

A mes soeurs et mes frères

Et A tous mes amis, et à tous ceux que j'aime et à toutes les personnes qui m'ont Prodigué des encouragements et se sont données la peine de me soutenir durant cette année de formation.

Ikram zaamoune



Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : Généralités sur les composés de type BNT	
I.1. Introduction	5
I.2. Généralités sur la structure pérovskite	5
I.2.1. Définition.....	5
I.2.2. Description de la structure pérovskite	5
I.2.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite	7
I.2.3.1. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)	7
I.2.3.2. Ionicté des liaisons anions-cations	7
I.2.3.3. Critère d'électro-neutralité	8
I.3. La piézoélectricité	8
I.3.1. Définition.....	8
I.3.2. La piézoélectricité liée à la symétrie cristalline.....	9
I.3.3. Domaine d'application des céramiques piézoélectriques	10
I.4. La pyroélectricité.....	10
I.5. La ferroélectricité	11
I.6. La diélectricité.....	12
I.7. La photocatalyse.....	12
1.7.1. Définition.....	12

SOMMAIRE

1.7.2. Principe.....	12
1.7.3. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.....	13
I.8. Céramiques piézoélectriques sans plomb	14
I .8.1. Le titanate de bismuth et de sodium (BNT)	14
I .8.1.1. Historique	14
I .8.1.2. Structure	14
I.8.1.3. Evolution de la structure cristalline du BNT en fonction de la température	15
I.8.1.4. Les propriétés diélectriques et ferroélectriques du (BNT)	16
I.8.1.5. Avantages et inconvénients de BNT	16
I.8.1.6. Solutions solides formées par dopage en sites A de BNT	17
Références bibliographiques.....	18

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.1. Introduction.....	22
II.2. Méthodes de préparation.....	22
II.2.1. Synthèse par voie solide (céramique).....	22
II.2.1.1. Les matières premières.....	23
II.2.1.2. Mélange et broyage.....	23
II.2.1.3. Le chamottage ou la calcination.....	24
II.2.1.4. Rebroyage	24
II.2.1.5. La mise en forme.....	24
II.2.1.6. Le frittage.....	25
II.3. Les méthodes de caractérisation structurale et morphologique des céramiques	26
II.3.1. La densité des céramiques (d).....	26

SOMMAIRE

II.3.2. La porosité (P).....	26
II.3.3. La diffraction de rayons X (DRX)	27
II.3.4. Microscopie électronique à Balayage (MEB)	29
II.3.5. Spectroscopie infrarouge (IR).....	30
II.3.6. Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis)	31
Références bibliographiques	32
Chapitre III Synthèse et étude structurale de la solution solide $(\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x)_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	
III.1. Introduction.....	35
III.2. Méthode de synthèse.....	35
III.2.1. Produits de départ	35
III.2.2. Synthèse par la méthode céramique.....	35
III.3. Résultats et discussions.....	39
III.3.1. Caractérisation des poudres par la diffraction des rayons X (DRX)	39
III.3.1.1. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition.....	40
III.3.2. Etude morphologique des céramiques obtenues	41
III.3.2.1. Masse volumique ρ (ou Densité) et Porosité	41
III.3.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	41
III.3.3. Caractérisation des échantillons par FTIR.....	42
III.3.4. Caractérisation optique par UV-Visible	43
III.3.5. Caractérisation photocatalytique	44
III.3.5.1. Polluant étudié	44
III.3.5.2 Vérification de la loi de Beer-Lambert (courbe d'étalonnage)	45
III.3.5.3. L'activité photocatalytique de Violet de Gentiane (GV) par irradiation Solaire de BNT et BNT dopées.....	46

SOMMAIRE

III.3.5.4 Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	49
Références bibliographiques.....	51
Conclusion générale.....	53

Annexe

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Représentation de la structure pérovskite ABO_3	6
Figure I.2: Schéma de l'effet piézoélectrique direct et indirect	9
Figure I.3: Classes cristallines et propriétés électriques.....	9
Figure I.4: Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique	11
Figure I.5: Schéma illustrant le principe de la photocatalyse	13
Figure I.6: Structure pérovskite de BNT	15
Figure I.7: Représentation de différentes transitions de phases de BNT avec les paramètres de maille correspondants.....	15
Figure I.8: Schéma récapitulatif des transitions de phase et des transitions d'état électrique de NBT.....	16

Chapitre II

Figure II.1 : Organigramme des différentes étapes de synthèse par la méthode céramique...23	
Figure II.2: Schéma des cycles de calcination	24
Figure II.3: Illustration et image de la presse uniaxiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.....	25
Figure II.4 : Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique	25
Figure II.5 : Balance électrique couplée à l'instrument basé sur la technique de poussée d'Archimède	26
Figure II.6 : Principe de la loi de Bragg	28
Figure II.7 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre à rayons X.....	28
Figure II.8: Diffractomètre Miniflex 600 en configuration (Bragg-Brentano) dite $\ll\theta-\theta\gg$...	29
Figure II.9: Schéma du MEB	29
Figure II.10: Préparation d'échantillons IR	30

Liste des figures

Figure II.11: spectromètre infrarouge FTIR utilisés	30
Figure II.12 : Un spectromètre UV-Visible-NIR de type Perkin Elmer Lambda 950	31
Chapitre III	
Figure III.1 : Les étapes fondamentales de la fabrication des céramiques	
(Bi _{0.98} A _{0.02}) _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	38
Figure III.2 : Diffractogrammes des rayons X de céramique (Bi _{0.98} A _{0.02}) _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	39
Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X des céramiques (Bi _{0.98} A _{0.02}) _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	40
Figure III.4 : Micrographie MEB de céramique (Bi _{0.98} Sm _{0.02}) _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	42
Figure III.5 : Micrographie MEB de céramique (Bi _{0.98} Eu _{0.02}) _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	42
Figure III.6 : Spectre d'absorption IR des compositions (Bi _{0.98} A _{0.02}) _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	43
Figure III.7 : Evaluations de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction l'énergie ($h\nu$) pour les deux compositions étudiées.....	44
Figure III.8. Structure chimique du Violet de gentiane.....	44
Figure III.9 : Courbe d'étalonnage du GV ($\lambda_{\max} = 583 \text{ nm}$)	46
Figure III.10: Dégradation du couleur des échantillons	47
Figure III.11. Spectres d'absorption des solutions d'GV montrent l'effet de l'addition de BNT-Sm et BNT-Eu et BNT-Ba et BNT	48
Figure.III.12. Dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation et tracés linéaires et constantes de vitesse ordre des différents composés.....	50

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	7
Tableau I. 2 : Applications des matériaux piézoélectriques	10
Tableau III.1 : Les caractéristiques des produits de départ	35
Tableau III.2 : Formule chimique, masses molaires des deux compositions	36
Tableau III.3 : Les masses nécessaires des oxydes pour les deux matrices.....	37
Tableau III.4 : Les paramètres des mailles hexagonal et leurs volumes	41
Tableau III.5 : Résumé des masses volumiques (expérimentales et théoriques), de la compacité et de la porosité des deux compositions frittés à 1150°C.....	41
Tableau III.6. Les caractéristiques physiques et chimiques du colorant violet de gentiane	45

INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale

Depuis plus d'une décennie, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des matériaux à structure pérovskite de type ABO_3 . Ces composés présentent des propriétés remarquables liées à leur structure cristalline, telles que : des effets piézoélectriques significatifs (utilisés dans les capteurs et actionneurs), un coefficient pyroélectrique élevé (utile pour les détecteurs infrarouges), des propriétés ferroélectriques (mémoires non volatiles), une permittivité importante (condensateurs), ainsi qu'une capacité à dégrader des colorants organiques ou à produire de l'hydrogène. Les pérovskites ont la particularité de pouvoir accueillir différents cations sur les sites A (par exemple : Na^+ , Bi^{3+} , Ba^{2+} ...) et sur les sites B (par exemple : Ti^{4+} , Nb^{5+}), ce qui permet d'ajuster leurs propriétés en fonction de la nature et des proportions de ces ions [1].

Parmi ces matériaux, le titanate de sodium et de bismuth, de formule $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (abrégé BNT), suscite un intérêt particulier en raison de ses propriétés diélectriques et piézoélectriques notables, ainsi que de sa séquence particulière de transitions de phase. Les fortes valeurs de sa permittivité à température ambiante et de ses constantes piézoélectriques en font un candidat prometteur pour remplacer les pérovskites contenant du plomb. Des études antérieures ont montré que le BNT forme des solutions solides avec d'autres composés pérovskites via des substitutions sur les sites A ou B [2].

L'objectif de cette étude est de synthétiser deux nouveaux matériaux sans plomb de type BNT et de formule $(Bi_{0.98}A_{0.02})_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (où $A = Sm^{3+}$, Eu^{3+}), élaborés par la méthode céramique classique. Ensuite, nous nous sommes attachés à la caractérisation physico-chimique sur les matériaux finaux obtenus. Par ailleurs, l'efficacité catalytique de ces matériaux sera évaluée à travers leur capacité à dégrader certains colorants organiques sous irradiation solaire.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres principaux :

- **Le premier chapitre** propose une revue bibliographique sur la structure pérovskite, ainsi que sur les propriétés physiques des céramiques, en mettant l'accent sur les céramiques piézoélectriques sans plomb de type BNT et leurs propriétés photocatalytiques.
- **Le deuxième chapitre** décrit le procédé d'élaboration des poudres de type BNT, ainsi que les différentes techniques de caractérisation expérimentales utilisées dans cette étude : diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectroscopie UV-visible.
- **Le troisième chapitre** présente les résultats obtenus sur les échantillons BNT synthétisés, ainsi que leur activité photocatalytique pour l'élimination du colorant le gentiane violet (GV) sous irradiation solaire.

Enfin, une conclusion résume les principaux résultats de cette étude et propose des perspectives pour le développement futur de ce type de matériaux.

Références bibliographiques

- [1] MESRAR.M, Synthèse et Etude Physico-chimique de Nouveaux Matériaux Diélectriques, Piézoélectriques à Base de NBT/KBT, Thèse de Doctorat, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès, (2020)
- [2] SAIDI. M, L'effet de dopage d'éléments sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ synthétisée par technique Sol-Gel, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2012)

Chapitre I
Généralités sur les composés de
type BNT

I.1. Introduction :

Ce premier chapitre sera consacré aux généralités sur la structure pérovskite, ainsi que des informations générales sur la ferroélectricité, la pyroélectricité, la piézoélectricité, les matériaux diélectriques, et les propriétés photocatalytiques. Il est suivi d'une étude bibliographique sur les céramiques de type $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT).

I.2. Généralités sur la structure pérovskite :

I.2.1. Définition :

La pérovskite est à la base le nom d'un oxyde minéral composé de calcium et de titanate de formule CaTiO_3 . Ce minéral fut découvert en 1839 par **Gustav Rose** dans l'Oural, et nommé pérovskite d'après le minéralogiste russe **Aleseiievitch Perovski (1792-1856)**. Une structure cubique est la maille typique d'une pérovskite, bien que, de nombreuses exceptions existent, présentant des structures similaires mais déformées. La composition chimique de ces oxydes est généralement constituée d'un cation alcalino-terreux (A), d'un cation de transition tétravalent (B) et d'anions oxyde. Cette formule ($\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$) correspond à la composition de référence CaTiO_3 [1,2].

I.2.2. Description de structure pérovskite :

La structure idéale de la pérovskite présente une symétrie cubique et est caractérisée par la formule chimique ABO_3 , comme l'illustre la **Figure I.1**.

- ✓ L'atome A est un cation de grand rayon, présentant une valence nominale variable entre +1 et +3 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K.....), avec une coordination 12
- ✓ L'atome B est un cation de rayon plus faible, présentant une valence nominale variant entre +3 et +5 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta...), avec une coordination 6.
- ✓ L'atome de l'oxygène O, un anion O^{2-} est entouré par 2 cations B et 4 cations A.

La pérovskite idéale ABO_3 est décrite dans le groupe d'espace $\text{P}_{\text{m}3\text{m}}$ où :

- L'atome de cation A est situé sur les sommets des cubes.
- L'atome de cation B est situé sur les centres des cubes.
- L'atome de l'anion O est situé sur les centres des faces des cubes [3].

Cette structure peut être décrite comme un empilement relativement compact d'octaèdres BO_6 , liée entre eux par leurs sommets.

Le site B est situé au centre de chaque octaèdre, tandis que le site A correspond au centre de chaque cuboctaèdre.

La **Figure I.1** illustre la maille élémentaire de la structure idéale de la pérovskite cubique (**I.1a**) ainsi que l'empilement régulier des octaèdres BO_6 (**I.1b**) [4].

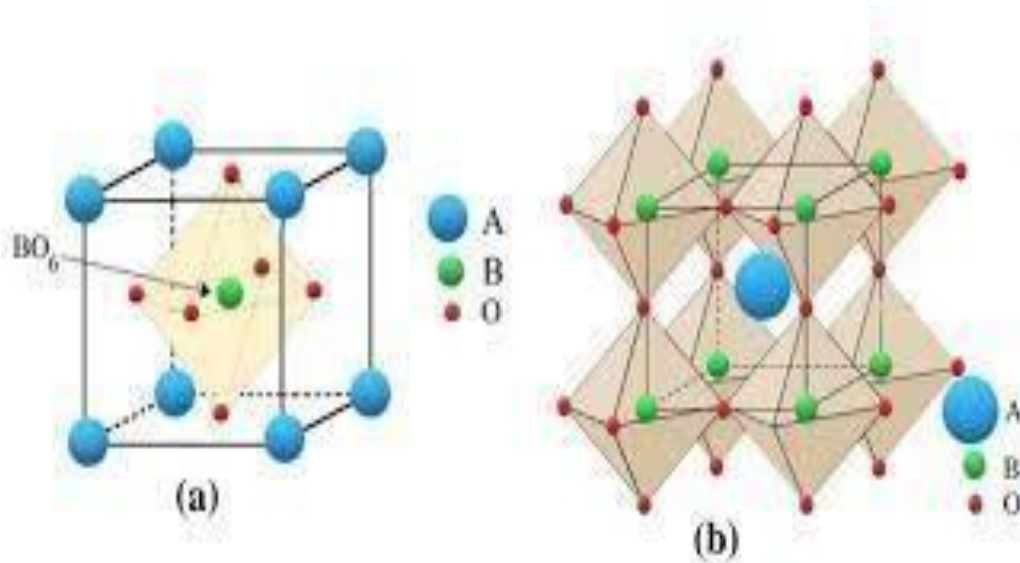


Figure I.1: Représentation de la structure pérovskite ABO_3 .

Les structures pérovskites peuvent être classées en deux catégories principales en fonction des atomes occupant les sites A et B :

- ✓ **Les pérovskites simples** : caractérisées par la présence d'un seul type d'atome sur chacun des sites **A** et **B**, comme dans BaTiO_3 , KNbO_3 et PbTiO_3 .
- ✓ **Les pérovskites complexes** : distinguées par l'occupation de l'un des sites **A** ou **B** par deux types d'atomes différents, à l'exemple de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (KBT).

I.2.3. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de trois facteurs :

I.2.3.1. Facteur de tolérance t (Goldschmidt)

Goldschmidt a défini un facteur de tolérance qui tient compte de la taille des cations pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite comme [5] :

$$t = \frac{(R_O + R_A)}{\sqrt{2}(R_O + R_B)}$$

Où R_A , R_B et R_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

Tableau I-1. Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

$t \leq 0.75$	$0.75 \leq t \leq 1.06$			$t > 1.06$
ilménite	$0.75 < t < 0.96$ Distorsion orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ Cubique	hexagonal

I.2.3.2. Ionicté des liaisons anions- cations :

Le caractère ionique moyen de la structure ABO_3 est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de **Pauling** [6] :

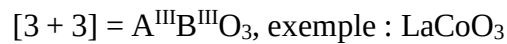
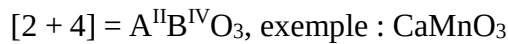
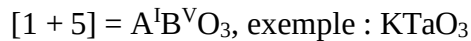
$$\bar{\chi} = \frac{(\chi_{A-O} + \chi_{B-O})}{2}$$

Où :

χ_{A-O} , χ_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite devient plus stable quand les liaisons citées en haut présentent un fort comportement ionique. Les pérovskites de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme $BaTiO_3$ ou $SrTiO_3$.

I.2.3.3. Critère d'électro-neutralité :

Pour qu'un oxyde adopte une structure pérovskite, le couple de cations (A^{m+} , B^{n+}) doit répondre à un ensemble de critères spécifiques. L'une des conditions fondamentales est que la somme des nombres d'oxydation des cations m et n soit égale à +6, garantissant ainsi la neutralité électrique globale du composé. Dans le cas des oxydes simples de type ABO_3 , une classification est possible selon les valences cationiques [7] :

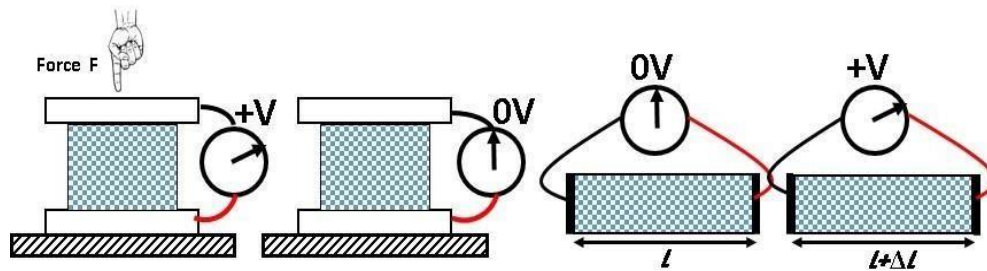


I.3. La piézoélectricité :

I.3.1. Définition :

Le phénomène de la piézoélectricité a été découvert et quantifié en 1880 par les frères **Pierre** et **Jacques Curie** dans le sel de la rochelle, la blende (ZnS) et le quartz. En 1881, **W. Hankel** suggère le terme de piézoélectricité [8].

Le mot « piézo », du Grec « piézein » signifie « appuyer » ou « presser ». On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct. L'effet réciproque, encore appelé effet inverse, fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau [9]. Ces effets piézoélectriques ne sont observables que dans des matériaux isolants et sont illustrés à la **Figure I.2** [10].



Effet direct : on applique une force et On obtient une tension
Effet indirect : on applique une tension et On obtient une déformation

Figure I.2: schéma de l'effet piézoélectrique direct et indirect. [11]

I.3.2. La piézoélectricité liée à la symétrie cristalline :

La symétrie cristalline joue un rôle fondamental dans l'existence de la piézoélectricité.

Un cristal possédant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique, tandis qu'un cristal dépourvu de centre de symétrie peut l'être.

La piézoélectricité se manifeste sous forme d'une polarisation à l'échelle de la maille cristalline. Lorsqu'une contrainte externe est appliquée, la déformation du réseau entraîne un déplacement relatif des ions positifs et négatifs, générant ainsi des dipôles internes.

Pour qu'un cristal soit piézoélectrique, sa structure cristalline doit être non centro symétrique. Parmi les 32 classes de symétrie cristalline, 21 sont non centrosymétriques, et sur ces dernières, 20 présentent un effet piézoélectrique [12].

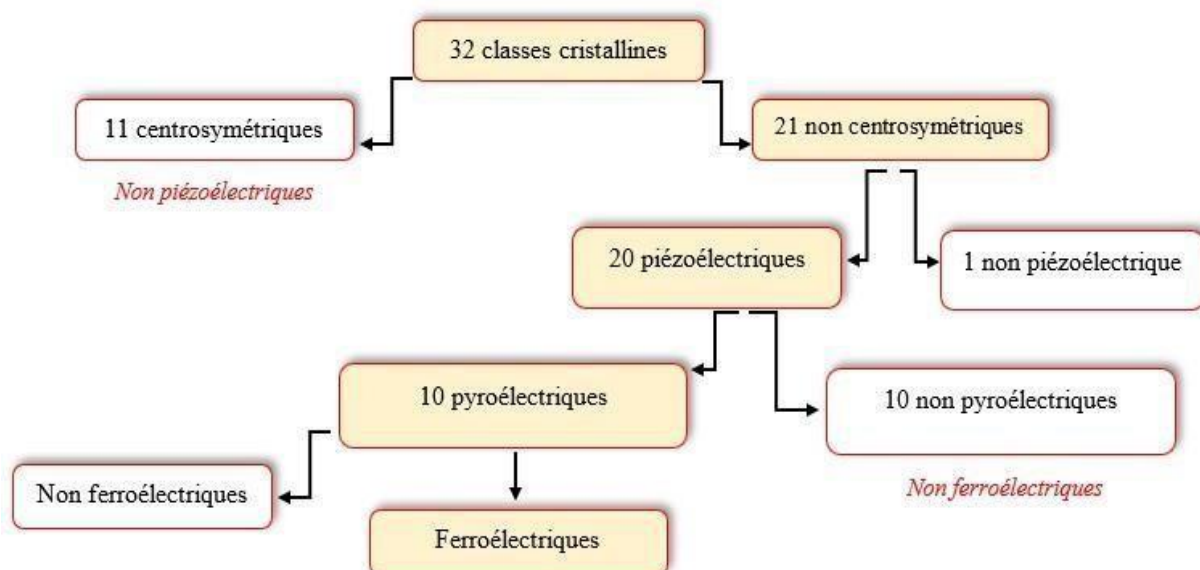


Figure I.3: Classes cristallines et propriétés électriques. [10]

I.3.2. Domaine d'application des céramiques piézoélectriques :

Les matériaux piézoélectriques possèdent un large domaine d'application, car ils permettent d'exploiter aussi bien **l'effet direct**, **l'effet inverse**, ou une combinaison des deux de manière alternée.

Ces applications se répartissent en trois grandes catégories :

1. Applications basées sur l'effet direct
2. Applications basées sur l'effet inverse
3. Applications combinant les deux effets [13]

Le tableau I.2 présente quelques exemples d'applications des matériaux piézoélectriques en fonction du type d'effet utilisé.

Tableau I. 2 : Applications des matériaux piézoélectriques

Application basées sur l'effet direct	Application basées sur l'effet inverse	Application basées sur les deux effets
Microphone	Haut-parleur	Transducteur d 'ultrasons
Hydrophone	Transducteur sonar	pour diagnostic médical
Capteur de choc	Nettoyage par ultrasons	(Échographie)
Accéléromètre	Moteurs ultrasonores	Mesure de distance ou de
Bouton de poussoir	Micro positionnement	débits
Capteur de la pression ou de contraintes	Pompe piézoélectrique	Transformateur piézoélectrique

I.4. La pyroélectricité :

Un matériau piézoélectrique ne développe une polarisation qu'en réponse à l'application d'une contrainte mécanique, un phénomène connu sous le nom d'effet piézoélectrique direct. En revanche, un matériau pyroélectrique présente une polarisation même en l'absence de contrainte mécanique, appelée polarisation spontanée et notée P_s . Ainsi, un matériau pyroélectrique peut être défini comme un matériau piézoélectrique possédant une polarisation spontanée. L'étymologie du terme « pyroélectrique » provient du grec **pyr**, signifiant « **feu** », en référence à la variation de la polarisation spontanée en fonction de la température. Cette sensibilité thermique confère aux matériaux pyroélectriques une utilité particulière dans la détection et la mesure des variations de température [13].

I.5. La ferroélectricité :

La ferroélectricité forme un sous-groupe de la pyroélectricité comme est montré dans la Figure I.3, la direction de polarisation d'un cristal ferroélectrique varie en fonction du champ électrique, elle peut être simplement réorientée voir même s'inverser si le champ est suffisamment intense. La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique poly-cristalline ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus coûteuses.

Les céramiques poly- cristallines sont composées par des grains et joints des grains, un grain est composé par des domaines, chaque domaine peut avoir des dipôles orientés dans la même direction, chaque domaine présente donc une polarisation spontanée, deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée mur de domaine [14].

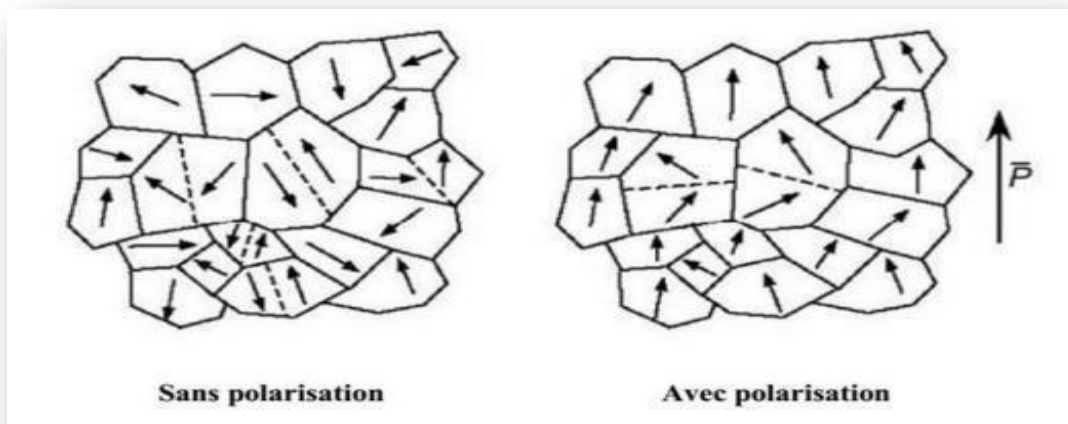


Figure I.4 : Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique

I.6. La diélectricité :

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique. Les isolants ou diélectriques sont des matériaux ayant une résistivité très élevée : 10^{+8} à $10^{+16} \Omega.m$, car ils contiennent très peu d'électrons libres. Un bon isolant ne devrait pas laisser passer de courant lorsqu'il est soumis à une tension continue. Un isolant est caractérisé par ses propriétés mécaniques, chimiques, thermiques et électriques [15].

I.7. La photocatalyse :

1.7.1. Définition :

La photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur.

Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur [16].

Les réactions photocatalytiques peuvent être classées en deux types, homogènes ou hétérogènes, en fonction du milieu réactionnel. Dans la photocatalyse homogène, le catalyseur et les réactifs se trouvent dans la même phase. En revanche, la photocatalyse hétérogène implique la présence de phases distinctes, où le catalyseur est généralement solide tandis que les réactifs sont en phase liquide ou gazeuse.

1.7.2. Principe :

En utilisant l'énergie lumineuse, l'eau et l'oxygène présents dans l'air, les photocatalyseurs génèrent des molécules très réactives appelées radicaux libres. Ces dernières ont la capacité de décomposer certaines substances en composés totalement inoffensifs par des réactions d'oxydoréduction. Le processus de photocatalyse impliquant des matériaux semi-conducteurs (SC) se déroule en plusieurs étapes, comme illustré dans la **Figure I.5**. Lorsque l'énergie des photons est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (E_g) d'un semi-conducteur donné, ces photons sont absorbés, ce qui entraîne la formation de paires électron-trou (e^-/h^+). L'électron (e^-) migre vers la bande de conduction (BC), tandis que le trou (h^+) reste dans la bande de valence (BV). Ces charges créées participent aux réactions d'oxydoréduction à la surface des photocatalyseurs, provoquant ainsi la dégradation des contaminants [17,18].

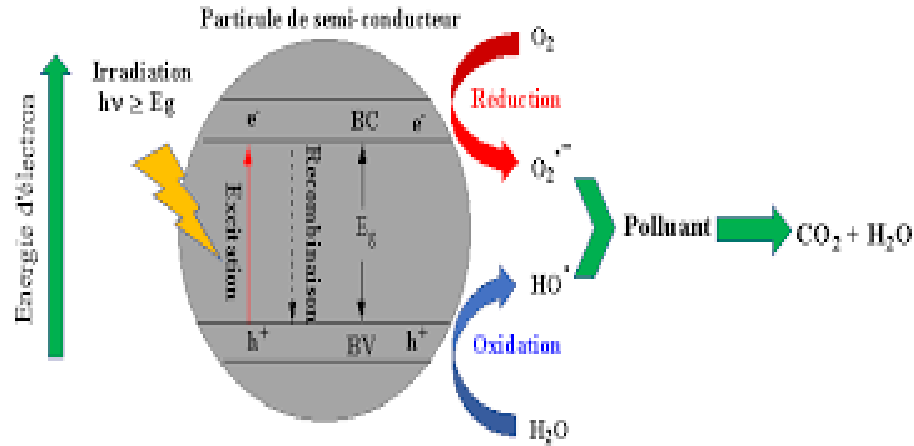


Figure I.5: Schéma illustrant le principe de la photocatalyse.

Les réactions d'oxydoréduction soutenues par un photocatalyseur semi-conducteur SC suivent des réactions dédiées à la dégradation des polluants dans l'eau. Elles comprennent,

Photocatalyseur + photons ($h\nu$) = $e^- + h^+$

Polluant + e^- = produits (réduction)

Polluant + h^+ = produits (oxydation)

1.7.3. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

a) Les avantages de la photocatalyse

- ✓ C'est une technologie destructive et non sélective.
- ✓ Fonctionnement possible à température ambiante.
- ✓ Catalyseur non toxique, actif sous diverses formes et économique.
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- ✓ Dégradation efficace des composés organiques.

b) Les inconvénients de la photocatalyse

- ✓ Limitation par le Transfert de masse.
- ✓ Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- ✓ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- ✓ Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique [19].

I.8. Céramiques piézoélectriques sans plomb :

La motivation sous-jacente à la recherche de matériaux piézoélectriques exempts de plomb réside dans la nécessité de développer des alternatives présentant un impact environnemental et toxicologique réduit par rapport aux titanates de plomb zirconate (PZT), ainsi que dans l'élargissement des domaines d'application grâce à des matériaux piézoélectriques capables de fonctionner dans des conditions dépassant les capacités actuelles des PZT. L'étude des matériaux piézoélectriques sans plomb a permis d'identifier trois familles principales de composés. La première famille est constituée de solutions solides à base d'alcalins et de niobium, dont le niobate de potassium-sodium $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) et ses dérivés représentent des exemples notables. La seconde famille englobe les composés à base d'alcalins et de bismuth, tels que le titanate de bismuth-sodium $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ (BNT) ou le titanate de bismuth-potassium $(\text{Bi},\text{K})\text{TiO}_3$ (BKT), ainsi que leurs dérivés.

Enfin, la troisième famille comprend les dérivés du titanate de baryum, avec une mention particulière pour le titanate de baryum-calcium-zirconium $(\text{Ba},\text{Ca})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (BCTZ) [20].

I .8.1. Le titanate de bismuth et de sodium (BNT) :

I .8.1.1. Historique

En 1960, Smolensk et al découvrent le composé $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) qui de par sa structure, est rattaché à la famille des pérovskites doublement substituées en site A par deux cations de valence différente. Le BNT est rhomboédrique et ferroélectrique (donc piézoélectrique) à température ambiante.

Entre 1962 et 1970, il y a eu très peu d'activité dans le domaine de BNT, seulement cinq articles sur ces matériaux sous forme de céramique. Les nouvelles directives portant sur la toxicité du plomb ont néanmoins provoqué un regain d'intérêt dans le domaine de BNT comme un matériau ferroélectrique sans plomb [21].

I .8.1.2. Structure

Le BNT a une structure pérovskite complexe, où les ions Bi^{3+} et Na^{+} occupent le site A, tandis que l'ion Ti^{4+} occupe le site B de la cellule pérovskite ayant la formule générale ABO_3 . (les sommets du cube) sont occupés aléatoirement par un atome de Bismuth (Bi) ou un atome de Sodium (Na), le site B (le centre du cube) est occupé par le Titane (Ti) et les atomes d'Oxygène (O) sont placés au centre des faces. Ces atomes d'Oxygène forment des sites octaédriques au centre desquels on trouve les atomes de Titane.

Les sites octaédriques sont reliés entre eux par les sommets ; leur arrangement géométrique forme des cubes au centre desquels on trouve les atomes de Sodium et de Bismuth [22].

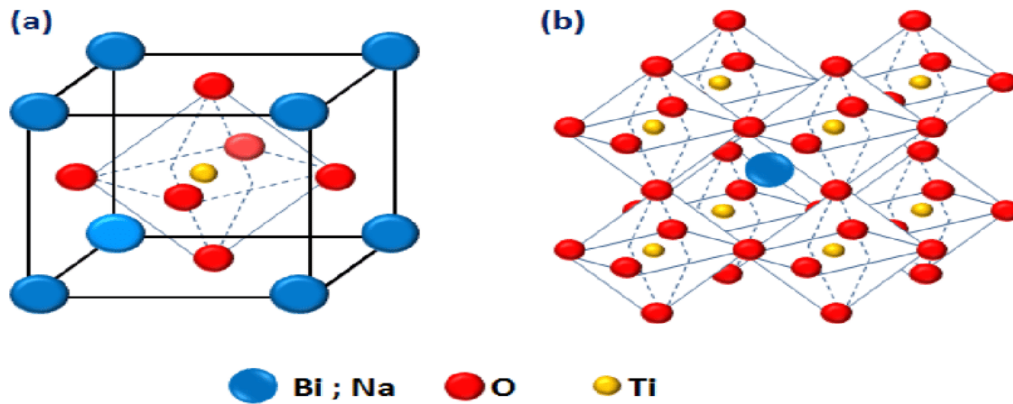


Figure I.6: (a) Structure pérovskite de BNT ; (b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres BO_6 .

I.8.1.3. Evolution de la structure cristalline du BNT en fonction de la température :

Les travaux portant sur l'étude en température de BNT s'accordent à montrer qu'au moins deux transitions de phase s'opèrent dans ce composé. Il existe donc trois variétés polymorphiques de BNT : une rhomboédrique (R), une tétragonale (T) et une cubique (C) [23]. La figure I.7 présente ces transitions de phase correspondantes.

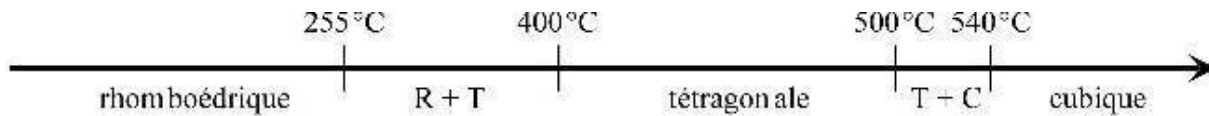


Figure. I.7: Représentation de différentes transitions de phases de BNT.

Une étude réalisée par Jones et al à l'aide de la diffraction des neutrons sur poudre a montré que la phase est purement rhomboédrique jusqu'à 255 C°. Une région de phase mixte rhomboédrique / tétragonale a été trouvée entre 300 C° et 320 C°. La gamme de température de la région de phase mixte est indéterminée en raison des données incomplètes.

De 400 C° à 500 C°, une phase tétragonale pure a été identifiée. Enfin, une seconde région mixte tétragonale / cubique a été observée entre 500 C° et 540 C°. Au-delà de cette température de 540 C° la structure devient cubique [24].

I.8.1.4. Les propriétés diélectriques et ferroélectriques du (BNT) :

À température ambiante, BNT est ferroélectrique et possède les caractéristiques suivantes : une polarisation rémanente $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ associée à un champ coercitif $E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$. Sa température de Curie est $T_c = 320^\circ\text{C}$ (dans ce cas, la température de Curie ne correspond pas à une transition structurale mais à la température du maximum de la permittivité diélectrique) et sa température de dépolarisation, correspondant à l'apparition d'une variété anti-ferroélectrique, est d'environ 230°C .

En qualité de ferroélectrique, BNT possède également de bonnes propriétés piézoélectriques : $d_{33} = 78 \text{ pC}/\text{N}$, $d_{31} = 15 \text{ pC}/\text{N}$, $d_{15} = 87 \text{ pC}/\text{N}$, $k_{33} = 0,47$.

Enfin, ses propriétés diélectriques sont les suivantes : $\epsilon_r \sim 500$ et $\tan \delta = 0,04 - 0,05$ mesurées à une fréquence $f = 100 \text{ kHz}$.

En fonction de la température, BNT présente plusieurs transitions de phase et par conséquent, ses propriétés changent. La **Figure I.8** présente un résumé de toutes les informations trouvées récemment, traduisant la relation entre propriétés structurales et propriétés physiques [25].

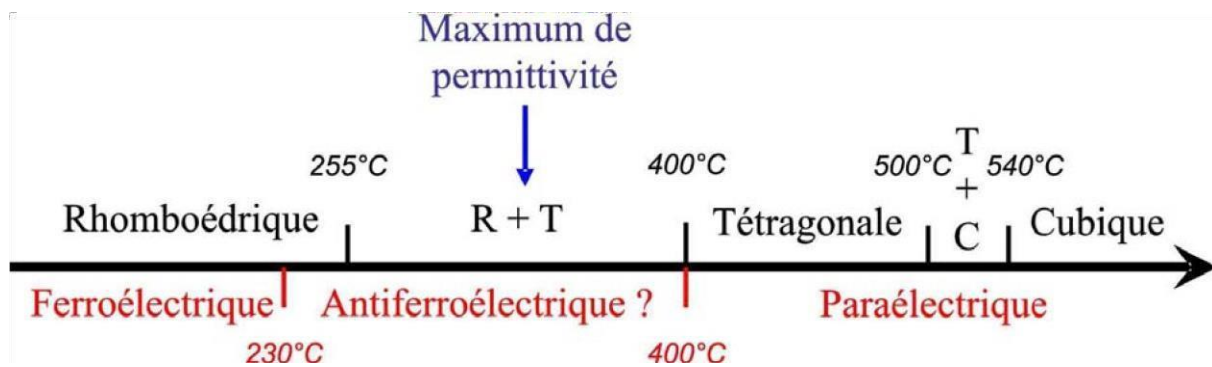


Figure I.8 : Schéma récapitulatif des transitions de phase et des transitions d'état électrique de BNT

I.8.1.5. Avantages et inconvénients de BNT :

Le BNT qui possède de nombreuses propriétés intéressantes et considéré comme l'un des matériaux ferroélectriques majeurs :

- Le BNT peut former des solutions solides avec d'autres pérovskites. La modification de la composition chimique de ces solutions solides permet de jouer sur les propriétés physiques (diminuer la conductivité, réduire le champ coercitif, augmenter la constance piézoélectrique...) ; c'est par exemple le cas du système BNT-BT.
- Dans les systèmes ferroélectriques à base du plomb, l'ion Pb^{2+} est responsable de la forte

polarisation en raison des paires d'électrons libres de la couche de valence 6s. Il est à noter que Bi^{3+} a une configuration électronique similaire à celle de Pb^{2+} (iso électronique) dans BNT

- D'après la bibliographie, des phases para électriques, anti ferroélectriques et ferroélectriques existent à différentes températures.
- Il apparaît dans les diagrammes une zone appelée MPB (zone de transformation morphotrope).

Malgré leurs bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, la faiblesse des BNT réside dans la présence de fuites diélectriques importantes, ce qui explique les problèmes couramment rencontrés lors de la polarisation. Compte tenu de la forte volatilité de certains des éléments présents (Na et Bi) et donc de la génération de lacunes d'oxygène qui fixent (ancrent) les parois du domaine, les forts courants de fuite observés résultent de leurs problèmes stœchiométriques.

Pour pallier ce problème, deux solutions sont envisagées : agir sur la composition en position A, doper et/ou former une solution solide [26].

I.8.1.6. Solutions solides formées par dopage en sites A de BNT :

Dans le but de pallier ces problèmes (stœchiométrie et courants de fuites), mais également d'améliorer les propriétés piézoélectriques, BNT a été modifié par formation de solutions solides. En effet, la présence d'une symétrie rhomboédrique en dessous de la température de Curie suggère la possibilité d'obtenir une frontière morphotrope par formation de solution solide avec un autre composé ferroélectrique de structure tétragonale (analogie avec le système PZT).

Les solutions solides les plus connues sont : $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ (NBT–BT), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT–KBT), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--BiFeO}_3$ (NBT–BF), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--NaNbO}_3$ (NBT–NN), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--SrTiO}_3$ (NBT–ST), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--PbTiO}_3$ (NBT–PT), etc.

Notons enfin que les propriétés BNT et ses dérivés ont déjà été mises à profit dans diverses applications de type transducteurs médicaux à ultrasons, filtres micro-onde et actionneur cymbale [27].

Références bibliographiques

- [1] AMISLI.S, Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite, Thèse de Doctorat, Université de Liège, (2013).
- [2] HASNI. W, Le multiferroïsme dans les pérovskites à base des terres rares : Étude de premier principe, Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes, (2016).
- [1] Tag. M, Étude et modélisation de l'anisotropie des pérovskites et des nanoparticules magnétiques, Thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar-annaba, (2017).
- [4] Aissat. F, Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite, Thèse de Doctorat, Université de Hourri Boumediene, (2019)
- [5] Cristian. P, Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (où $\delta = 0$ et $0,5$), Thèse de Doctorat, Université Paris XI, Orsay, France, (2007)
- [6] BENOSMANE. W, Etude des Propriétés Optoélectroniques, Magnétiques et Thermodynamiques des Pérovskites et des Doubles Pérovskites, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2020)
- [7] Bouam. H et Soufi. C, Etude comparative sur la synthèse des Oxydes mixtes de structure pérovskite, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2022)
- [8] Ildjici. H, étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2011)
- [9] CHELLI. Z et CHERFAOUI. L, Elaboration d'une pastille piézoélectrique pour une application médicale, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, (2016)
- [10] Ksouri. A, Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconat-Titanate de plomb (PZT), Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, (2024)
- [11] Baba. W, Matériaux sans plomb microstructurés pour la récupération d'énergie, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, (2018)

- [12] DJOUDI. Y, Elaboration et caractérisation des céramiques piézo-électriques de structure pérovskite : $(1-x) \text{Pb} (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48}) \text{O}_{3-x} \text{Y} (\text{Ta}_{1/2} \text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$, effet de dopage, Thèse de Doctorat, université kasdi merbah ouargla, (2022)
- [13] Mahious. O, Synthèse et caractérisation d'un matériau diélectrique à base de titanate de la composition $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})_{0.94} \text{Ba TiO}_3$, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2013)
- [14] CHENINI. R, Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau céramique sans plomb, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2023)
- [15] Kaci. K, Elaboration et caractérisation d'un nanogénérateur piézoélectrique flexible à base de silicone/ZnO-Fe, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2023)
- [16] Cazoir.C. A, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, (2011)
- [17] Benbrika .C, Synthèse et caractérisation de l'hétérojonction [BIT dopé/ BFT] et son effet sur les propriétés photocatalytiques, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, (2024)
- [18] Djouadi. L, Préparation des nanocomposites à base de TiO_2 montmorillonite dopés par Bismuth et Soufre : Etude de leur activité photocatalytique, Thèse de Doctorat, Université Blida1, (2019)
- [19] Boudermine.H.R et Rouibah.C, Etude de l'Elimination de Polluants Organiques par les procédés d'Adsorption et la Photocatalyse Solaire, Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia – Jijel, (2020)
- [20]. Rémy UL, Céramiques piézoélectriques : le titanate de baryum dopé pour transducteurs acoustiques, Thèse de Doctorat, INSA Centre Val de Loire, (2018)
- [21] Abou Dargham. S, Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les mems, Thèse de Doctorat, Université de valenciennes et du hainautcambresis et de l'université libanaise, (2016)
- [22] Quignon.S, Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb, Thèse de Doctorat, Université de valenciennes et du hainaut-cambresis, (2013)

- [23] SAIDI. M, L'effet de dopage d'éléments sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ synthétisée par technique Sol-Gel, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2012)
- [24] Hattna. S et Hachani. C, Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau sans plomb, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2020)
- [25] MARCHET.P et DUCLÈRE.J. R et RÉMONDIÈRE.F, Elaboration et caractérisation de couches minces et d'objets nanométriques de pérovskite sans plomb $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2013)
- [26] MEGUELLATI.I et BAKHTI.A, Les composés de type BNT, méthodes de synthèse, propriétés et domaines d'application, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2022)
- [27] Hammouche.H et Tabrha.C, Synthèse et étude structurale de la solution solide $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2021)

Chapitre II
Méthodes de synthèse et de
caractérisation

II.1. Introduction :

Ce chapitre présente tout d'abord la méthode de synthèse adoptée pour l'élaboration des céramiques à structure pérovskite, en mettant l'accent sur la voie solide. Il expose ensuite les différentes techniques de caractérisation physico-chimique employées pour analyser leurs propriétés chimiques, structurales et microstructurales à savoir : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectrométrie UV/visible.

II.2. Méthodes de préparation :

La préparation de poudre est une étape importante pour la mise en œuvre d'une céramique massive. Il existe différentes techniques d'élaboration de poudre qui peuvent être classées en deux catégories selon le mode de synthèse [1] :

- Synthèse par voie liquide.
- Synthèse par voie solide.

II.2.1. Synthèse par voie solide (céramique) :

La synthèse des oxydes (pérovskites) par voie céramique est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. À la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température retenue avoisine, en général 1000°C. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre et peu coûteuse, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients :

- ✓ Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.
- ✓ La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien).
- ✓ L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stœchiométrie des réactifs) [2, 3].

La fabrication des céramiques implique une succession d'étapes bien définies, généralement organisées en cinq phases principales, comme illustré dans l'organigramme ci-après :

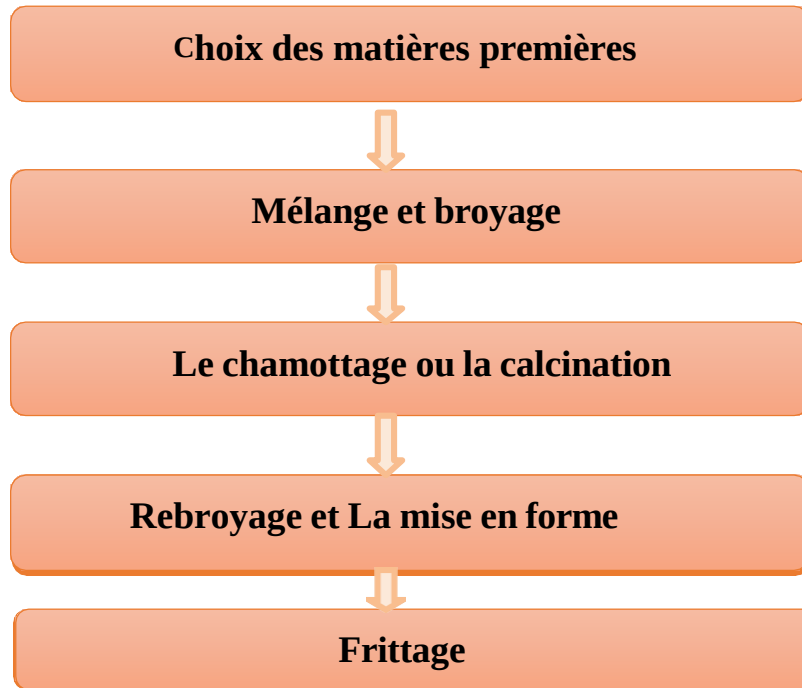


Figure II.1: Organigramme des différentes étapes de synthèse par la méthode céramique.

II.2.1.1. Les matières premières :

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates...etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [4].

II.2.1.2. Mélange et broyage :

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Ce mélange peut se faire en milieu acétonique.

II.2.1.3. Le chamottage ou la calcination :

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique. Le chamottage se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four [5].

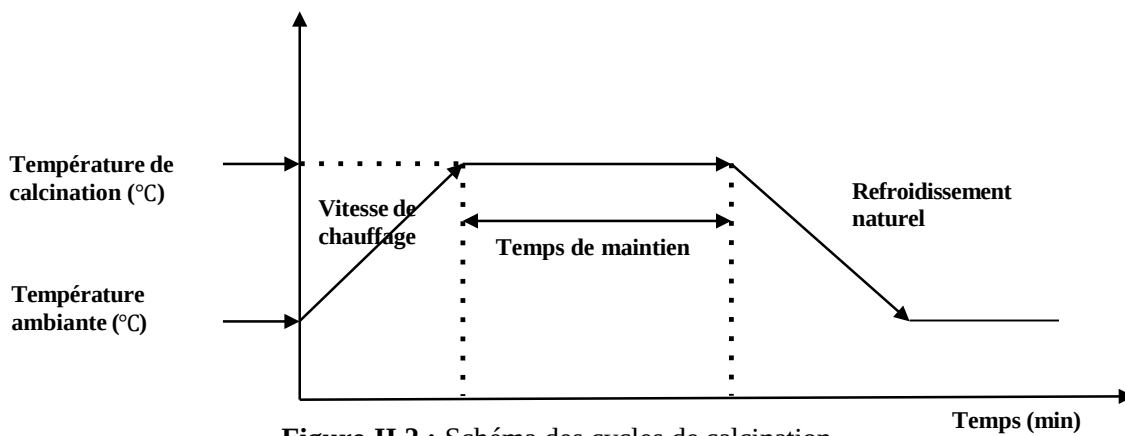


Figure II.2 : Schéma des cycles de calcination.

II.2.1.4. Rebroyage :

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des agglomérats, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est broyée à sec dans un mortier.

II.2.1.5. La mise en forme :

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores inter-granulaires de la poudre initiale.

Pour cette présente étude, nous avons utilisé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse (**Figure II.3**).

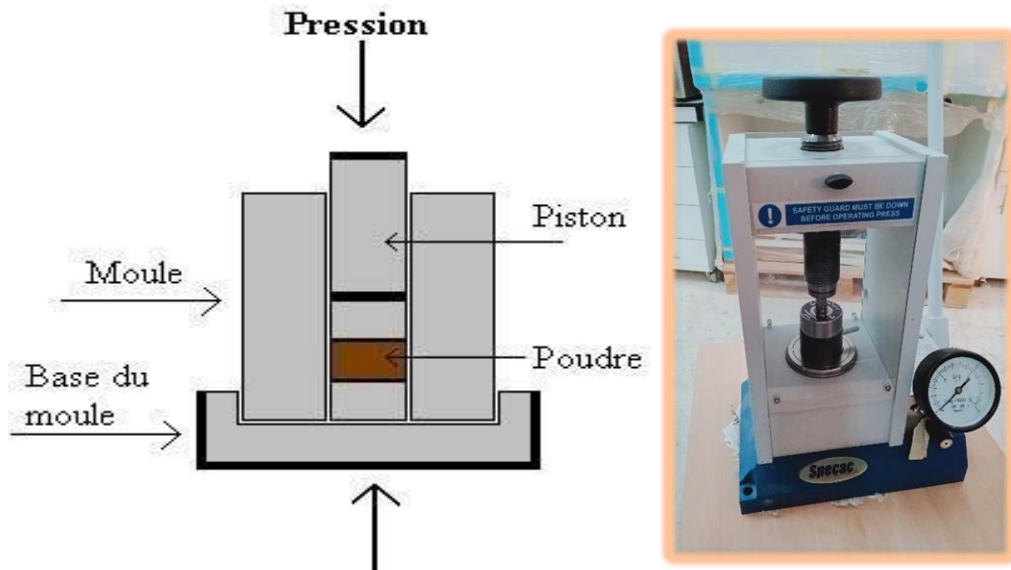


Figure II.3: Illustration et image de la presse uniaxiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

II.2.1.6. Le frittage :

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume. Le cycle d'élaboration d'une céramique est représenté schématiquement dans la **figure II.4**.

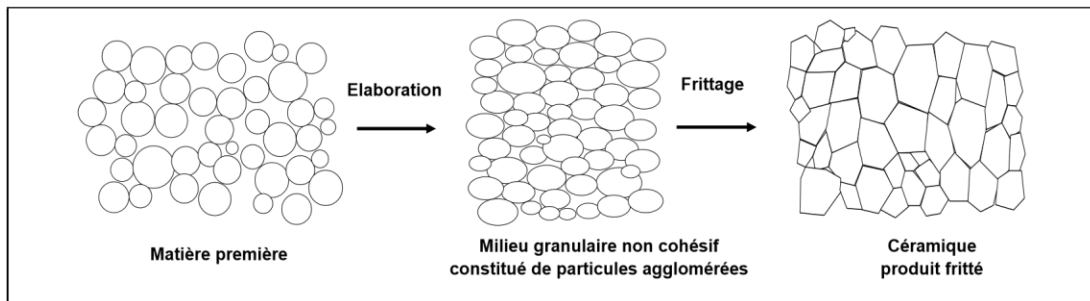


Figure II.4 : Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique [6].

Donc le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux

paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [7].

II.3. Les méthodes de caractérisation structurale et morphologique des céramiques :

II.3.1. La densité des céramiques (d) :

La densité des céramiques est définie comme la masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage.

Les mesures de la densité de nos échantillons solides, sous forme pastille, ont été réalisées de deux méthodes : mesures directes à l'aide d'une balance électrique couplée à l'instrument basé sur la technique de poussée d'Archimède, de type OHAUS EXPLORER (**Figure II.5**) [12].



Figure II.5: Balance électrique couplée à l'instrument basé sur la technique de poussée d'Archimède.

II.3.2. La porosité (P) :

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important c'est d'aboutir à des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que leurs propriétés mécaniques dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type BNT [8].

La porosité est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{d_{\text{exp}}}{d_{\text{thé}}}$$

Où :

d_{exp} : densité expérimentale de la composition (g/cm^3).

$d_{\text{thé}}$: densité théorique de la composition (g/cm^3).

La densité théorique ($d_{\text{thé}}$) est obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille, en appliquant la relation suivante [9] :

$$d_{\text{thé}} = \frac{Z M}{V N_A}$$

Où :

Z : le nombre de motifs par maille élémentaire.

M : la masse molaire du composé.

V : le volume de la maille élémentaire.

N_A : le nombre d'Avogadro.

II.3.3. La diffraction de rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive, très performante et universelle. Elle permet d'identifier les structures et les phases cristallines présentes dans le matériau et d'accéder aux paramètres de maille. Toutes ces informations sont très importantes pour l'étude des propriétés physiques des matériaux dont elles en dépendent étroitement [10].

La diffraction des rayons X par les cristaux a été découverte par Friedrich, Knipping et von Laue en 1912, et elle repose sur la loi de Bragg. **La figure II.6** illustre le principe de la loi de Bragg. Un cristal constitué de plans atomiques séparés par une distance « d » est exposé à un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde « λ ». Les mesures de diffraction des rayons X sont effectuées, et les positions des plans diffractés sont déterminées à l'aide de la relation de Bragg comme suit [11] :

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

Avec :

d : distance interréticulaire entre les plans référencés par les indices de Miller (h,k,l).

λ : longueur d'onde du rayon X.

θ : angle de diffraction.

n : ordre de diffraction.

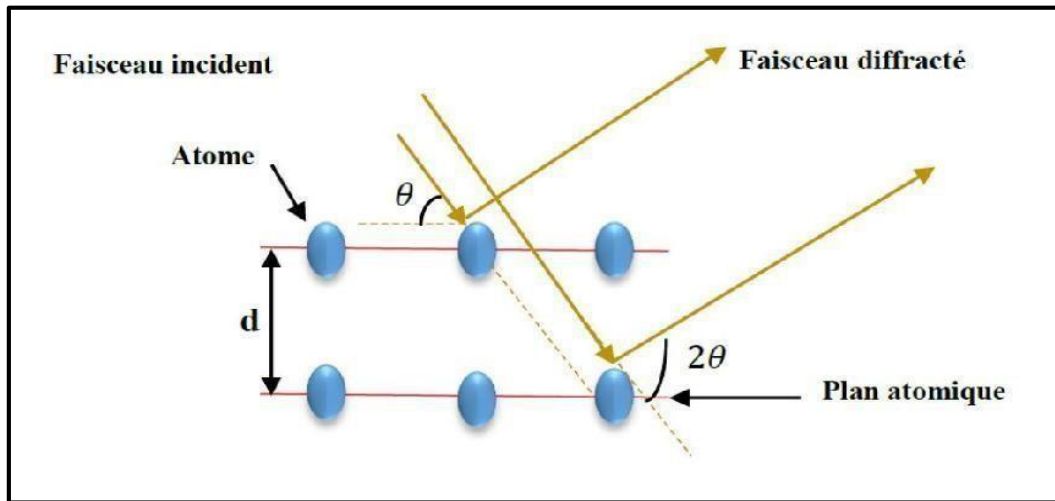


Figure II.6 : Principe de la loi de Bragg.

Le faisceau diffracté est transmis sous forme d'un signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, (Figure.II.7).

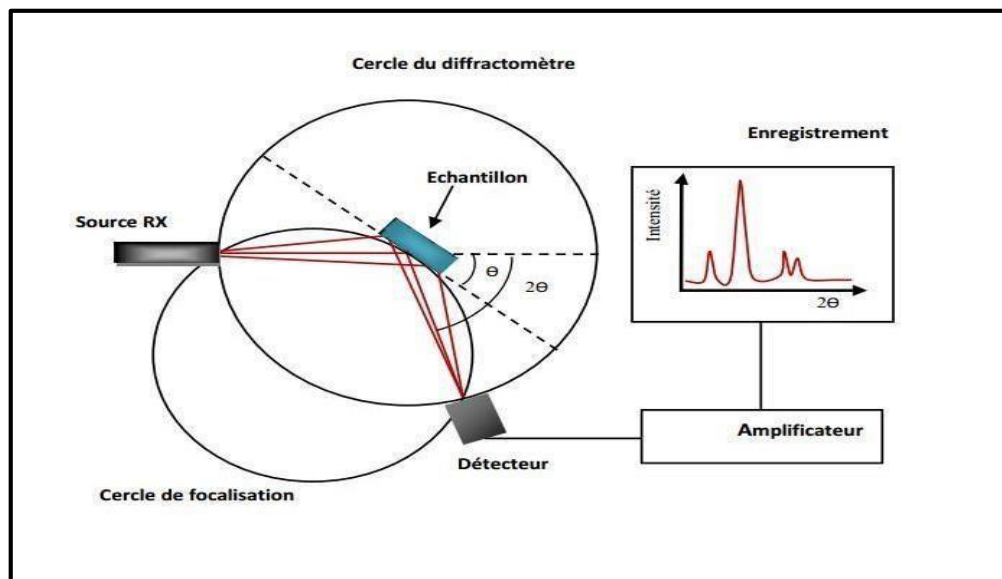


Figure II.7 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre à rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée par un diffractomètre de poudres du type (MiniFlex600 Rigaku), au sein du laboratoire de physique des couches minces et applications « lpcma » de l'université de Biskra (Figure II.8) [12].



Figure II.8 : Diffractomètre Miniflex 600 en configuration (Bragg-Brentano) dite « θ - θ ».

II.3.4. Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière.

Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide de lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, réémet, des électrons secondaires, rétrodiffusés et des rayons X, et le signal obtenu est converti en une image topographique correspondant à la surface de l'échantillon (forme, la taille des grains et microporosité) dans une large plage de grossissement [9,13].

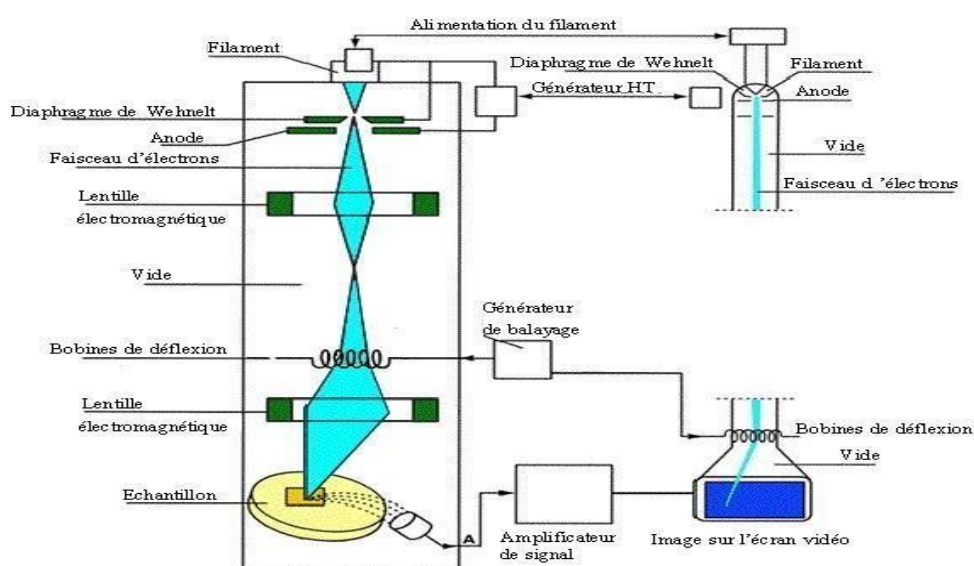


Figure II.9: Schéma du MEB.

II.3.5. Spectroscopie infrarouge (IR) :

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Les échantillons analysés se présentent sous forme de pastilles obtenues par homogénéisation de 0,3 g de KBr anhydre avec 0,001 g de l'échantillon, suivie d'un broyage fin dans un mortier en agate et d'une compression sous presse hydraulique. L'analyse spectroscopique est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier SHIMADZU FTR-8400S (Figure. II.11), permettant l'acquisition simultanée de spectres dans la région des nombres d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} [14,15].



Figure II.10: Préparation d'échantillons pour l'analyse IR.



Figure II.11: Spectromètre infrarouge FTIR utilisés.

II.3.6. Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis) :

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d'analyse non destructive qui permet d'examiner les caractéristiques optiques des matériaux. Elle fournit des informations essentielles sur les propriétés optiques de l'échantillon, telles que la transmission, l'absorption de la lumière et l'évaluation du gap optique.

Le fonctionnement de cette méthode est basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique incident et l'échantillon. Une partie de ce faisceau est soit transmise, soit absorbée par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans la plage de l'ultraviolet (200-400 nm) ou du visible (400-800 nm), l'énergie absorbée provoque des modifications dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Cette énergie est alors absorbée par un ou plusieurs électrons, permettant à ces derniers de passer d'un niveau d'énergie plus bas à un niveau d'énergie plus élevé.

Les mesures d'absorbance effectuées sur les composés synthétisés sont réalisées par un spectrophotomètre UV-Vis de type Perkin Elmer Lambda 950 (Figure.II.12), au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) de l'Université de Biskra, qui permettent de déterminer leur énergie de gap optique [16].



Figure II.12 : Un spectromètre UV-Visible-NIR de type Perkin Elmer Lambda 950

Références bibliographiques

- [1] LOUAER.A, Etude de la cinétique de cristallisation des céramiques piézoélectriques de type $1-x$ ($Ba_y Ca_{1-y}$) $TiO_3 - x Ba (Ti_z Zr_{1-z}) O_3$, Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2021)
- [2] DJOUDI.L, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2016)
- [3] LEBSSISSE.L, Synthèse, étude structurale et morphologique des nouveaux matériaux en céramique, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2017)
- [4] Haddar.M, Synthèse et caractérisation d'une céramique industrielle sans plomb, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015)
- [5] FADIL.F. Z, Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT Matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines, Thèse de Doctorat, Université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès, (2012)
- [6] LAMRANI.N, Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structures pérovskite complexe de type $Ca_{1-x} Ti_{1-y} Bi_y O_3$ ($a=Sr, b=Zr, \dots$), Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou, (2011)
- [7] BENEGHIR.S, Elaboration, caractérisation et études des propriétés électriques de céramiques dans le système : $Pb_{1-x} Y_{x/2} Bi_{x/2} [(Zr_{0.53} Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/x} Sb_{2/3})_{0.08}] O_3$, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2022)
- [8] HAMZIOUI.L, Effet de P_2O_5 sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide $Pb_{0.98} Ca_{0.02} [(Zr_{0.52} Ti_{0.48})_{0.98} (Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}] O_3$, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2007)
- [9] DJOUDI.Y, Elaboration et caractérisation des céramiques piézo-électriques de structure pérovskite : $(1-x) Pb (Zr_{0.52} Ti_{0.48}) O_3 - x Y (Ta_{1/2} Sb_{1/2}) O_3$, effet de dopage, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2022)
- [10] SAOUDI.H, Synthèse et caractérisation des matériaux $La_{0.8} Ca_{0.1} Pb_{0.1} Fe_{1-x} Co_x O_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) : Application dans le domaine de capteurs de gaz de NH_3 et CO , Thèse de Doctorat, Université Aix Marseille et Université de Sfax, (2018)

- [11]** Hachemi.F.H, Effect of doping and sintering temperature on the structural properties of a dielectric ceramic, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2024)
- [12]** Hammouche.H et Tabrha.C, Synthèse et étude structurale de la solution solide $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{1-x} \text{Ba}_x \text{TiO}_3$, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2021)
- [13]** MEKLID.A, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate Titanate de plomb (PZT), Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2018)
- [14]** ABBA.M, Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT : $\text{Pb}_{1-y} \text{La}_y [\text{Zr}_x \text{Ti}_z (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} \text{O}_3$, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013)
- [15]** NECIRA.Z, Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase(FPM) , Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2018)
- [16]** ACHOUR.A, Élaboration et étude des propriétés structurales et photocatalytiques d'oxydes mixtes dérivés de pérovskites d'orthoferrite de Lanthane (LFO) : $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2025)

Chapitre III

Synthèse et étude structurale de la
solution solide $(\text{Bi}_{0.98}\text{A}_{0.02})_{0.5}$
 $\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

III.1. Introduction :

Après avoir présenté, dans le chapitre précédent, les principales méthodes d'élaboration et de caractérisation des céramiques, ce chapitre est dédié à la description des protocoles expérimentaux de synthèse de la phase pérovskite de deux solutions solides de type BNT, de formules : $(\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ et $(\text{Bi}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. Il expose également les résultats issus des analyses structurales et morphologiques réalisées par DRX, MEB, spectroscopies IR et UV-Visible, ainsi que les performances photocatalytiques sous irradiation solaire, dans le but de dégrader le colorant organique Gentiane Violet (GV).

III.2. Méthode de synthèse :

III.2.1. Produits de départ :

Les échantillons ont été élaborés à partir des poudres commerciales, leurs caractéristiques et propriétés sont rassemblées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1 : Les caractéristiques des produits de départ.

Nom du composé		Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	La Pureté (%)	Etat physique
Produits de base	Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	105,98	99	Poudre blanche
	Dioxyde de titane	TiO ₂	79,87	99,9	Poudre blanche
	Oxyde de bismuth (III)	Bi ₂ O ₃	465,95	99	Poudre jaune
	Oxyde de samarium (III)	Sm ₂ O ₃	348,72	99,9	Poudre blanche
Les dopants	Oxyde d'euporium (III)	Eu ₂ O ₃	352,00	99,9	Poudre blanche

III.2.2. Synthèse par la méthode céramique :

Les solutions solides $(\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ et $(\text{Bi}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ont été préparés selon la méthode céramique (synthèse par voie solide). Le **tableau III.2** fournit un aperçu des différentes compositions formulées pour cette étude, en y associant les valeurs correspondantes des masses molaires de chaque composition.

Tableau III.2 : Formule chimique, masses molaires des deux compositions.

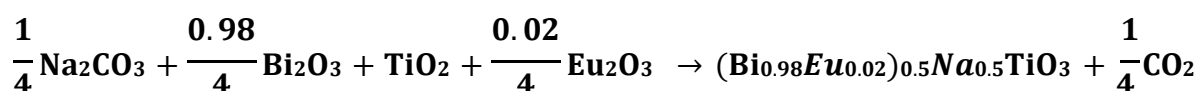
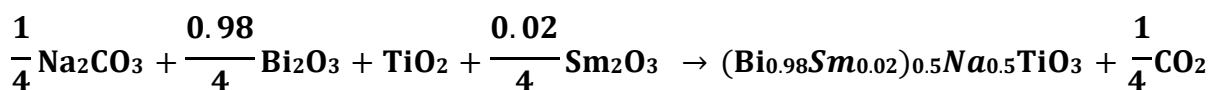
Composition	X%	Formule chimique	Masse Molaire (g/mole)
1	2	$(\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	211.2688
2	2	$(\text{Bi}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	211.2848

Les précurseurs Na_2CO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 et Sm_2O_3 ont été utilisés comme matières premières pour la synthèse du composé $(\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. De même, Eu_2O_3 a été utilisé à la place de Sm_2O_3 pour la préparation de $(\text{Bi}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. Ces réactifs ont été pesés avec précision selon les proportions stœchiométriques, puis soigneusement mélangés dans l'acétone. Le mélange a été broyé pendant 4 heures à l'aide d'un mortier en verre afin d'assurer une homogénéisation complète. Cette poudre est ensuite placée dans une étuve à 80 °C durant 1 heure afin d'éliminer l'acétone.

Les échantillons ont été mis en forme par pressage uni axial d'une masse de 2 g de poudre pour former des pastilles de 13 mm de diamètre et d'environ 3 mm d'épaisseur, sous une pression de 3000 kg/cm². Ces pastilles ont été calcinées à 900°C pendant 4 heures dans des creusets en alumine dans un four programmable refroidi par air avec une vitesse de chauffage de 2°C/min.

Après la calcination, la chamotte résultante a été broyée de nouveau durant 4 heures dans un mortier en verre. Celle-ci a été ensuite compactée sous forme de pastilles de 1.2 g, conservant un diamètre de 13 mm et une épaisseur d'environ 2 mm, à l'aide d'une presse manuelle opérant à la même pression de 3000 kg/cm². La dernière étape a consisté en un frittage à 1150°C dans des creusets en alumine pendant 4 heures dans un four programmable avec une montée en température de 2 °C/min.

La synthèse de nos composés a été réalisée selon les réactions suivante :



Le Calcul des masses nécessaires pour la préparation de 7g pour chaque matrice se fait selon les relations suivantes :

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{4} \times M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times \frac{7}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\% \text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$m_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = \frac{0.98}{4} \times M(\text{Bi}_2\text{O}_3) \times \frac{7}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\% \text{Bi}_2\text{O}_3}$$

$$m_{\text{TiO}_2} = M(\text{TiO}_2) \times \frac{7}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\% \text{TiO}_2}$$

$$m_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = \frac{0.02}{4} \times M(\text{Sm}_2\text{O}_3) \times \frac{7}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\% \text{Sm}_2\text{O}_3}$$

$$m_{\text{Eu}_2\text{O}_3} = \frac{0.02}{4} \times M(\text{Eu}_2\text{O}_3) \times \frac{7}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\% \text{Eu}_2\text{O}_3}$$

Le tableau III.3 présente les masses nécessaires des oxydes pour chaque composition étudiée.

Tableau III.3 : Les masses nécessaires des oxydes pour les deux matrices.

Matrice	X %	m (Na ₂ CO ₃)	m (TiO ₂)	m (Bi ₂ O ₃)	m(Sm ₂ O ₃)	m(Eu ₂ O ₃)
1	2	0.8867	2.6489	3.8206	0.0578	
2	2	0.8866	2.6488	3.8203		0.0584

Les étapes variées de la méthode de synthèse d'échantillons en phase solide sont résumées dans la **Figure III.1**.

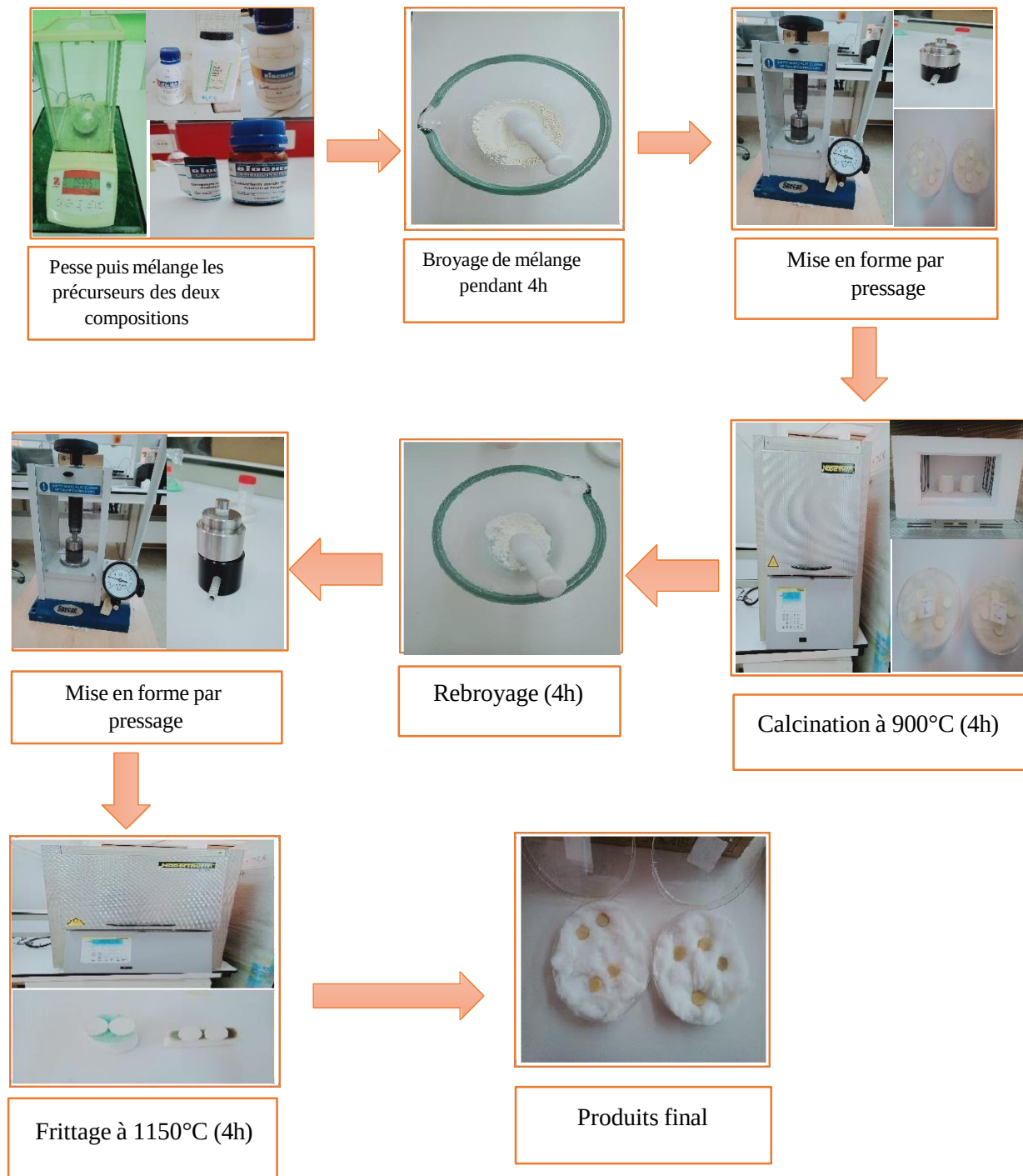


Figure III.1 : Les étapes fondamentales de la fabrication des céramiques $(\text{Bi}_{0.98}\text{A}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Caractérisation des poudres par la diffraction des rayons X (DRX) :

La caractérisation de phase des céramiques obtenues par frittage à 1150°C pendant 4h a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de poudres de type (MiniFlex600 RigaKu) avec rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$) dans la plage de 20° à 80° de 2θ avec un pas de 0,03°/s et avec un temps d'acquisition de 15 minute.

Les diffractogrammes des deux compositions ont été analysés à l'aide du logiciel **X'Pert HighScore**. L'indexation des pics est faite par comparaison d'une maille hexagonale isotype de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ de groupe d'espace R3C présentée dans le fichier (ICSD N°98-028-0983) (voir **Annexe 1** et **2**).

La **Figure III.2** illustre les diffractogrammes des échantillons $(\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ et $(\text{Bi}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ préparés par la méthode céramique.

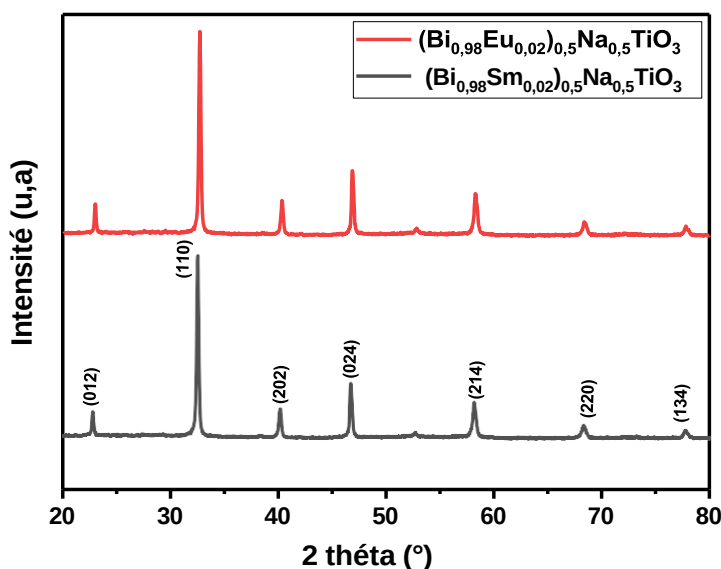


Figure III.2 : Diffractogrammes des rayons X de céramique $(\text{Bi}_{0.98}\text{A}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

D'après les diffractogrammes des rayons X, il apparaît que les deux compositions présentent une phase pérovskite pure sans aucune trace de phase secondaire. Cela indique que le samarium (Sm) et l'euprémium (Eu) s'incorporent dans le réseau du BNT en occupant les sites A de la structure pérovskite [1].

Pour clarifier davantage l'effet du Sm^{3+} et Eu^{3+} sur la structure du cristal, la portion agrandie dans la gamme $2\theta \approx 46-47.50^\circ$ est insérée dans la **Figure III.3**. Elle montre que le pic (024) de la composition $(\text{Bi}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ est légèrement décalé vers des valeurs de 2θ plus élevées puis décaler vers des angles inférieurs dans la composition $(\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. Ce décalage de pic est également associé à une réduction des paramètres de réseau avec une diminution du volume de la maille élémentaire. Ceci est dû au rayon ionique plus petit du cation Eu^{3+} (0,947 Å) comparativement à celui du Sm^{3+} (1,24 Å) [1,2].

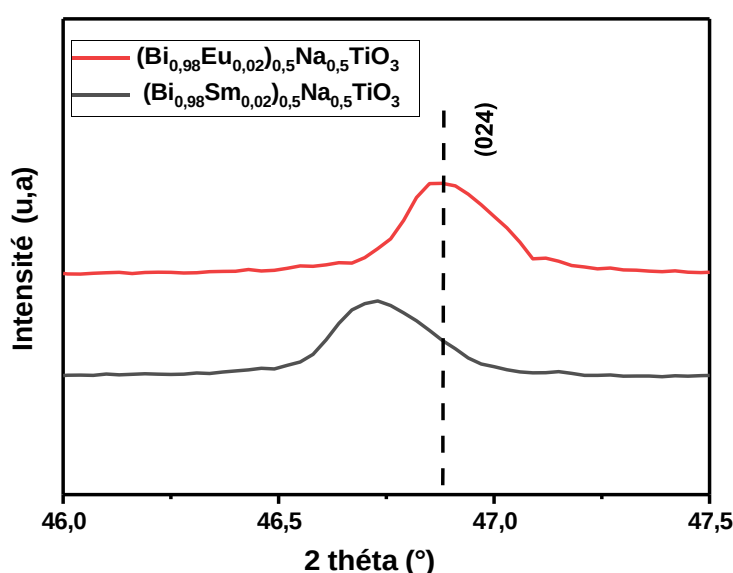


Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X des céramiques $(\text{Bi}_{0.98}\text{A}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ focalisé sur la plage angulaire comprise entre 46° et $47,50^\circ$.

III.3.1.1. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

L'effet de l'incorporation des ions Sm^{3+} et Eu^{3+} en site A du système BNT a été évalué à travers le calcul des paramètres de maille dans une structure hexagonal ($a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) et le volume pour les deux compositions $(\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ et $(\text{Bi}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. Ces calculs ont été réalisés à partir des données de diffraction des rayons X (DRX) à l'aide du logiciel X'Pert HighScore, et les paramètres de maille ont ensuite été affinés à l'aide du programme de raffinement CELREF (voir **Annexe 2**).

Le tableau ci-dessous résume ces paramètres, et le volume pour chaque échantillon.

Tableau III.4 : Les paramètres des mailles hexagonal et leurs volumes.

Composition	Structure cristalline	Paramètre de maille (Å)		c_H/a_H	Volume (Å ³)
		a=b	c		
$(\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	hexagonal	5.4936	13.4862	2.4548	352.48
$(\text{Bi}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$		5.4804	13.3971	2.4445	348.47

III.3.2. Etude morphologique des céramiques obtenues :

III.3.2.1. Masse volumique ρ (ou Densité) et Porosité

Les mesures de densité ont été réalisées sur des échantillons comprimés en pastilles, puis soumis à un frittage à 1150 °C. Les valeurs obtenues pour la masse volumique (ou densité), la compacité et la porosité des composés synthétisés sont récapitulées dans le **Tableau III.5**.

Tableau III.5 : Résumé des masses volumiques (expérimentales et théoriques), de la compacité et de la porosité des deux compositions frittés à 1150°C.

Composition	Masse volumique exp. ρ_{exp} (g/cm ³)	Masse volumique thé. $\rho_{thé}$ (g/cm ³)	Compacité Dr (%)	Porosité (%)
$(\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	5.7451	5.9709	96.21	3.79
$(\text{Bi}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	5.8096	6.0401	96.18	3.82

À partir de ce tableau, on observe que les valeurs de densité expérimentale, déterminées par la méthode d'Archimède, sont très proches de celles de la densité théorique calculée à partir du raffinement des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX). Dans ce cas, les valeurs élevées de compacité et les faibles valeurs de porosité pour les deux composés indiquent que le frittage à 1150°C a été très efficace pour produire des matériaux de très haute densité avec un minimum de porosité.

III.3.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures III.4 et III.5 présentent les micrographies obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) des compositions $(\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ et $(\text{Bi}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ frittées à 1150 °C pendant 4 heures. À partir des images MEB, environ une centaine de particules ont été analysées à la surface de chaque composition à l'aide du logiciel ImageJ.

Les résultats de cette analyse sont présentés sous forme d'histogrammes dans les figures III.4 et III.5. Ils montrent que la microstructure est constituée de grains de forme globalement quasi-cubique. Les tailles moyennes des grains, calculées à l'aide du logiciel ImageJ, sont de $4,2125\ \mu\text{m}$ pour la composition BNT-Sm et de $4,1845\ \mu\text{m}$ pour BNT-Eu. D'après les micrographies MEB, la structure apparaît relativement dense, homogène, sans pores apparents, et montre la présence de petits grains sphériques [3].

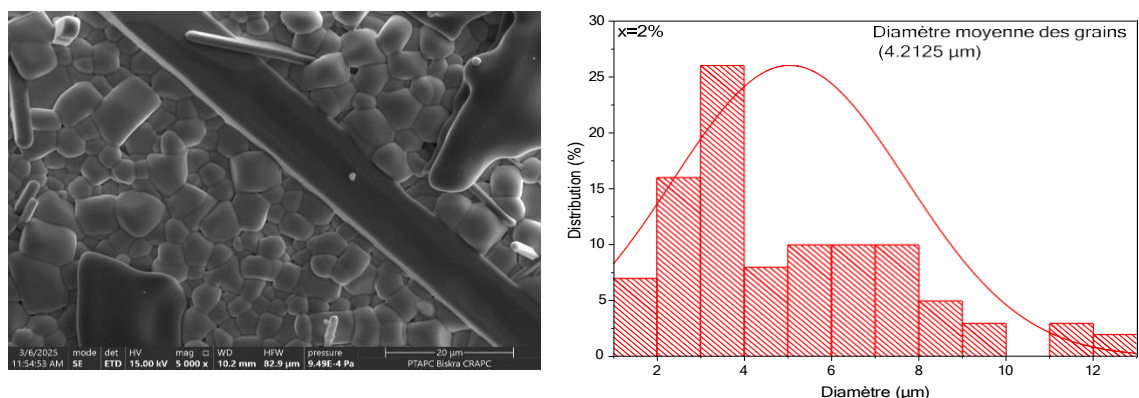


Figure III.4 : Micrographie MEB de céramique $(\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

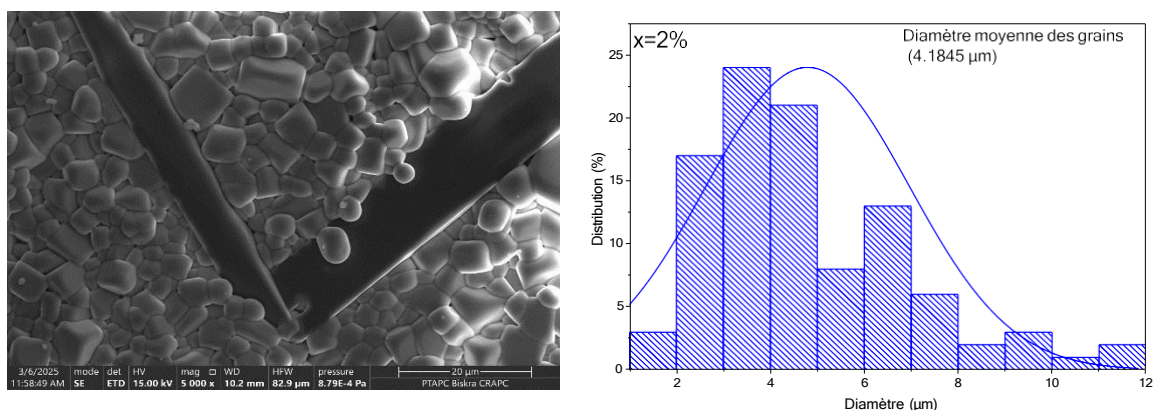


Figure III.5 : Micrographie MEB de céramique $(\text{Bi}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

III.3.3. Caractérisation des échantillons par FTIR

Les spectres FTIR des échantillons de poudres NBT (dopées au Sm^{3+} et Eu^{3+}), frittés à $1150\ ^\circ\text{C}$ ont été étudiés à température ambiante sur un nombre d'onde plage de 400 à $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$, comme présenté dans les **Figures III.6**.

Dans les deux spectres on observe une bande entre $600\ \text{cm}^{-1}$ et $400\ \text{cm}^{-1}$ peuvent être attribuées aux vibrations de d'élongation de la liaison B-O au sein des octaèdres BO_6 . La présence claire de cette bande confirme la synthèse réussie du matériau avec une structure de type pérovskite ABO_3 .

La bande autour de $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique aux vibrations d'élongation du groupe hydroxyle (**O-H**) provenant de l'eau.

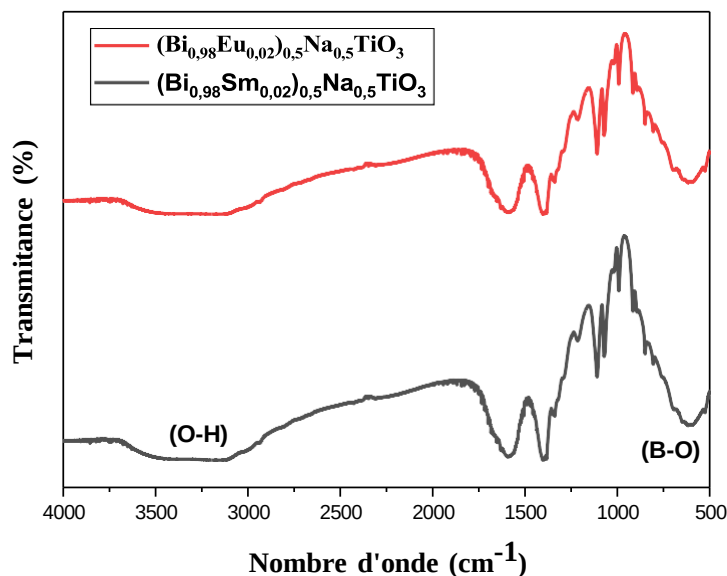


Figure III.6 : Spectre d'absorption IR des compositions $(\text{Bi}_{0.98}\text{A}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

III.3.4. Caractérisation optique par UV-Visible

L'énergie de la bande interdite optique (E_g) représente un critère fondamental pour apprécier l'activité photocatalytique des pérovskites. Cette valeur peut être déduite en appliquant l'équation du modèle de Tauc pour les semi-conducteurs à bande interdite directe :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Où $h\nu$ représente l'énergie du photon (eV), A est une constante, α représente le coefficient d'absorption et E_g est le gap optique exprimé en eV.

La détermination du gap optique (E_g) s'est faite par le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$, comme illustré dans la **Figure III.7**. Cette figure fournit des valeurs E_g de 2,8755 eV et 2,6621 eV pour BNT-Sm et BNT-Eu, respectivement. La relation ($E = hc/\lambda$) montre que le bord absorption pour BNT-Sm est situé à 432 nm tandis que le BNT-Eu absorbe à 466 nm, c'est-à-dire les rayonnements visibles.

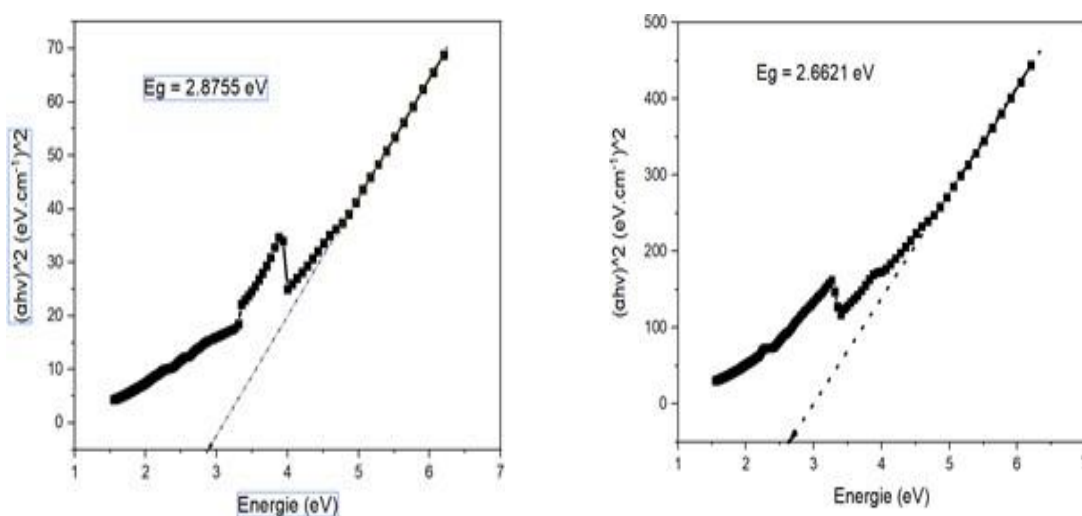


Figure III.7 : Evaluations de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction l'énergie $(h\nu)$ pour les deux compositions étudiées

III.3.5. Caractérisation photocatalytique

III.3.5.1. Polluant étudié

- **Le colorant Violet de Gentiane (GV)**

Le violet de gentiane, connu sous le nom commun de violet de méthyle 2B, tire son appellation de la présence de six groupes méthyle dans sa structure moléculaire. Il appartient à la catégorie des colorants basiques cationiques. Ce colorant a été synthétisé et commercialisé par l'entreprise BIOCHEM (Chemopharma), et il a été utilisé sans subir de purification supplémentaire. Les caractéristiques physico-chimiques ainsi que la structure chimique du colorant sont présentées ci-dessous [4].

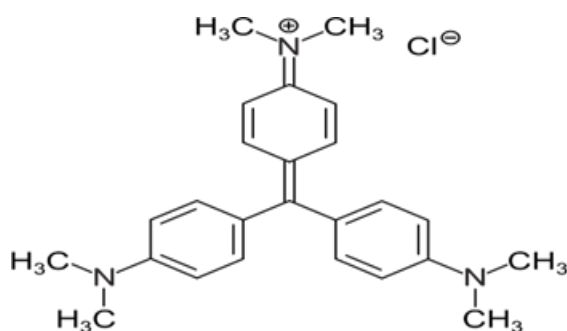


Figure III.8. Structure chimique du Violet de gentiane.

Tableau III.6. Les caractéristiques physiques et chimiques du colorant violet de gentiane.

Propriétés	Violet de gentiane
Formule	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$
Etat	Solide
Solubilité (25°C)	30 g/L (H_2O)
Masse molaire	393.96 g/mol
$\lambda_{\text{max.}}$	580 - 590 nm

III.3.5.2 Vérification de la loi de Beer-Lambert (courbe d'étalonnage)

Une solution mère de colorant Violet de Gentiane (GV) a été préparée à une concentration de 1 g/L par dissolution du sel dans de l'eau distillée. La courbe d'étalonnage du colorant a été établie en mesurant son absorbance à sa longueur d'onde maximale, correspondant à 583 nm pour le Violet de Gentiane (GV).

La courbe, présentée dans la **Figure III.9**, montre une excellente linéarité entre l'absorbance et la concentration, confirmant ainsi la validité de la loi de Beer-Lambert. Selon cette loi, l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à sa concentration, à condition que la longueur du trajet optique et les conditions expérimentales restent constants.

Les coefficients de régression (R^2) obtenus sont très proches de 1, indiquant une corrélation parfaite entre les données expérimentales et le modèle linéaire. Ces résultats valident l'application de la loi de Beer-Lambert pour le dosage du colorant GV dans les conditions expérimentales utilisées.

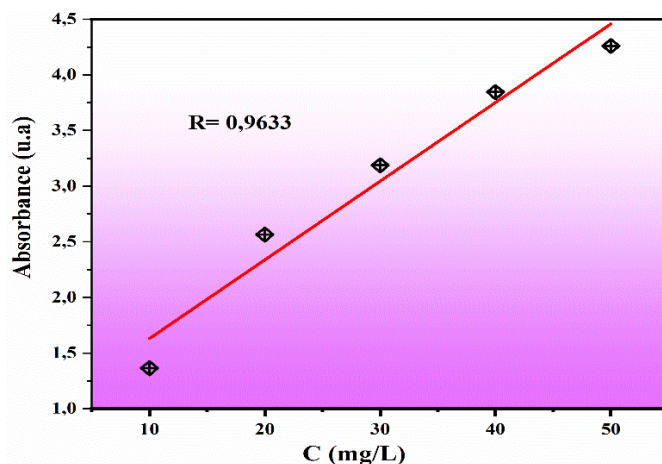


Figure III.9 : Courbe d'étalonnage du GV ($\lambda_{\text{max}} = 583 \text{ nm}$).

III.3.5.3. L'activité photocatalytique de BNT et BNT dopées pour la dégradation du colorant Gentiane Violet (GV) sous irradiation solaire :

Les compositions choisies pour cette étude en tant que catalyseurs pour la dégradation du Violet de Gentiane (GV) sous irradiation solaire sont les deux échantillons que nous avons synthétisés, à savoir BNT-Sm et BNT-Eu, ainsi que deux échantillons supplémentaires, synthétisés précédemment par les étudiantes Hammouche Hanane et Tabrha Cirta dans le cadre de leurs travaux de fin d'études (Master 2 en Chimie des Matériaux, promotion 2021) : le composé pur $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (abrégé BNT) et le composé dopé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{TiO}_3$ (abrégé BNT-Ba).

Afin d'évaluer leur activité photocatalytique, les échantillons ont été testés en utilisant le Violet de Gentiane (GV) comme colorant cationique modèle. Les expériences ont été réalisées sous irradiation solaire. Pour chaque essai, une masse de 0,1 g de catalyseur a été dispersée dans 100 mL d'une solution aqueuse de GV à une concentration de 10 mg/L, contenue dans une bouteille en verre. Le mélange a d'abord été agité à l'obscurité pendant 30 minutes, afin d'établir un équilibre adsorption/désorption, tout en maintenant la température homogène à 25 °C à l'aide d'un agitateur magnétique.

Après 15 minutes d'irradiation solaire, un volume de 5 mL de solution a été prélevé et son absorbance a été mesurée par spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde de 583 nm. La durée totale de l'expérimentation était de 180 minutes.

On calcule l'efficacité de la photocatalyse selon l'équation suivante :

$$R \% = [1 - (C_t / C_0)] \times 100\% = [1 - (A_t / A_0)] \times 100\%$$

L'expérience a été menée dans la région de Biskra, de 11h00 à 15h00, durant le mois de mai, période où le rayonnement solaire est le plus élevé.

(a)



(b)



Figure III.10: a) Dispositif expérimental utilisé lors des essais de dégradation photocatalytique du GV sous irradiations solaires.

b) Dégradation du couleur des échantillons

Les figures montrent l'efficacité de dégradation photocatalytique du gentiane Violet (GV) par des catalyseurs à base de BNT et ses variantes dopées (BNT-Ba, BNT-Eu, BNT-Sm) sous irradiation solaire [5].

Les résultats démontrent une nette amélioration de l'efficacité photocatalytique des matériaux dopés par rapport au BNT pur, avec une dégradation du Violet de Gentiane (GV) atteignant 70,91 % pour BNT, 71,15 % pour BNT-Ba, 86,10 % pour BNT-Eu, et 89,61 % pour BNT-Sm après 180 minutes sous irradiation solaire. Le dopage avec des terres rares (Eu et Sm) se révèle particulièrement efficace, augmentant significativement la dégradation du GV, probablement grâce à une meilleure absorption de la lumière visible et une inhibition de la recombinaison des paires électron-trou, tandis que le dopage au baryum (Ba) n'apporte qu'une légère amélioration.

III. 3.5.4 Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique

La cinétique de dégradation photocatalytique du colorant est décrite comme étant celle des réactions d'ordre **Un** qui suit le modèle cinétique proposé par Langmuir-Hinshelwood à faible concentration selon l'équation :

$$V = -\frac{dc}{dt} = K_{app} C$$

- V : vitesse de dégradation photo catalytique ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$).
- K_{app} : constant apparente de dégradation (min^{-1}).
- C : concentration en solution du colorant (mg. L^{-1}).
- t : Temps irradiation (min^{-1}).

L'intégration de cette équation (avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$ min) aboutit à l'équation suivante :

$$\ln(C_0/C_t) = K_{app} \times t$$

La linéarité de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (t) est illustrée sur la courbe (**Figure III.12**) et elle donne la constante de vitesse K_{app} (la pente).

Les constantes apparentes de vitesse (K_{app}) calculées confirment les tendances observées lors de la dégradation photocatalytique du Violet de Gentiane (GV), avec des valeurs progressivement plus élevées pour les catalyseurs dopés : $0,0078 \text{ min}^{-1}$ (BNT pur), $0,00823 \text{ min}^{-1}$ (BNT-Ba), $0,01219 \text{ min}^{-1}$ (BNT-Eu), et $0,01439 \text{ min}^{-1}$ (BNT-Sm). Ces résultats corroborent l'efficacité supérieure des matériaux dopés aux terres rares, en particulier le BNT-Sm, dont la constante cinétique est près de deux fois plus élevée que celle du BNT pur. L'augmentation de K_{app} reflète une accélération significative de la dégradation du GV, cohérente avec les pourcentages de dégradation précédemment rapportés (89,61% pour BNT-Sm contre 70,91% pour BNT). Cette cinétique renforcée suggère que le dopage avec Eu et Sm optimise les propriétés électroniques du matériau, ce qui se traduit par une activité photocatalytique accrue sous irradiation solaire. La légère amélioration observée avec BNT-Ba ($K_{app} = 0,00823 \text{ min}^{-1}$) confirme que le dopage au baryum a un effet limité, probablement dû à une modification moins efficace de la structure électronique du catalyseur. Ces données cinétiques renforcent la validité des matériaux dopés aux terres rares pour des applications de dépollution rapide et efficace.

Références bibliographiques

- [1] Tang, X., Hu, Z., Koval, V., Yang, B., Smith, G. C., & Yan, H. (2023). Energy storage properties of samarium-doped bismuth sodium titanate-based lead-free ceramics. *Chemical Engineering Journal*, 473, 145363.
- [2] Lenka, S., Badapanda, T., Nayak, P., Sarangi, S., & Anwar, S. (2022). Compositional induced dielectric relaxation and electrical conduction behavior of Samarium modified Bismuth Sodium Titanate ceramic. *Materials Today : Proceedings*, 65, 2235-2242.
- [3] MESRAR .M, Synthèse et Etude Physico-chimique de Nouveaux Matériaux Diélectriques, Piézoélectriques à Base de NBT/KBT, Thèse de Doctorat, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès, (2020)
- [4] BOURAHLA.S, Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, (2018)
- [5] Hammouche.H et Tabrha.C, Synthèse et étude structurale de la solution solide $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2021)

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ces travaux s'inscrivent dans la continuité des recherches menées au sein du laboratoire sur les matériaux ferroélectriques sans plomb de type pérovskite, en particulier ceux à base de titanate de bismuth et de sodium (BNT). L'objectif principal a été atteint grâce à la synthèse, par la méthode céramique conventionnelle, de deux solutions solides : $(\text{Bi}_{0.98}\text{Sm}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ et $(\text{Bi}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. L'étude a porté sur l'influence des dopants introduits en site A sur la morphologie et la structure des matériaux obtenus.

Les résultats de densification ont mis en évidence un frittage réussi pour les deux compositions, avec des compacités élevées (96,21 % pour BNT-Sm et 96,18 % pour BNT-Eu) et une faible porosité résiduelle (respectivement 3,79 % et 3,82 %), témoignant d'une bonne densité et d'une microstructure homogène.

Au-delà de la synthèse, une caractérisation approfondie a été menée à l'aide de techniques avancées telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie UV-visible. L'analyse DRX a révélé que les deux compositions cristallisent dans une phase pérovskite pure, de structure hexagonale, appartenant au groupe spatial R3c, sans formation de phases secondaires.

Un aspect fondamental de cette étude a été l'évaluation de l'activité photocatalytique des échantillons BNT, BNT-Ba, BNT-Sm et BNT-Eu pour la dégradation du Violet de Gentiane (GV) sous irradiation solaire. Les résultats ont montré que le catalyseur BNT-Sm présente la meilleure performance photocatalytique parmi l'ensemble des échantillons testés. L'analyse cinétique a démontré que le processus de dégradation suit un modèle de pseudo-premier ordre selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Le catalyseur BNT-Sm s'est distingué par la plus haute constante de vitesse apparente (K_{app}), indiquant une photo-réactivité supérieure.

Ces performances remarquables soulignent que la substitution partielle du bismuth par le samarium améliore significativement l'activité photocatalytique du matériau BNT, le rendant particulièrement prometteur pour des applications environnementales, notamment dans le domaine du traitement des eaux contaminées.

Annexe 1

Name and formula

Reference code: 98-028-0983

Compound name: Sodium Bismuth Titanate (0.5/0.5/1)

Common name: Sodium Bismuth Titanate (0.5/0.5/1)

Chemical formula: $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{O}_3\text{Ti}_1$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal

Space group: R 3 c

Space group number: 161

a (Å): 5.4890

b(Å) 5.4890

c)Å(13.5050

Alpha (°) 90.0000

Beta (°) 90.0000

Gamma (°) 120.0000

Calculated density :(g/cm³) 5.99

Volume of cell :(pm³ 6¹⁰) 352.38

Z : 6.00

RIR : 4.42

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic

Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/04/2003

Modification Date: 30/12/1899

Original ICSD space group: R3CH

Structure type: LiNbO₃. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied

The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-070-9850.

Neutron diffraction (powder)

Structure type: LiNbO₃

Recording date: 4/1/2003

ANX formula: ABX₃

Annexe

Z: 6
Calculated density: 5.99
R value: 0.059
Pearson code: hR10
Wyckoff code: b a2
Structure TIDY: TRANS Origin 0 0 .26270
Publication title: Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na_{0.5} Bi_{0.5} Ti O₃
ICSD collection code: 280983
Structure: LiNbO₃
Chemical Name: Sodium Bismuth Titanate (0.5/0.5/1)
Second Chemical Formula: (Na_{0.5} Bi_{0.5}) (Ti O₃)

References

Structure: Thomas, P.A.; Jones, G.O., Acta Crystallographica B (39,1983-), **58**, 168 - 178, (2002)

Peak list

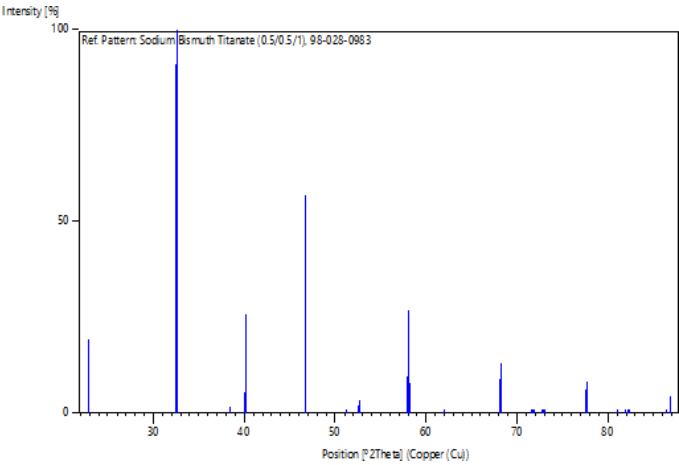
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3.88703	22.860	19.4
2	1	0	4	2.75261	32.502	91.3
3	1	1	0	2.74450	32.600	100.0
4	1	1	3	2.34334	38.382	1.8
5	0	0	6	2.25083	40.025	5.5
6	2	0	2	2.24197	40.190	25.7
7	0	2	4	1.94352	46.700	56.8
8	2	1	1	1.78100	51.254	0.6
9	1	1	6	1.74039	52.540	2.0
10	1	2	2	1.73629	52.674	3.4
11	0	1	8	1.59079	57.923	9.7
12	2	1	4	1.58609	58.111	26.8
13	0	3	0	1.58454	58.174	7.8
14	1	2	5	1.49596	61.984	0.2
15	2	0	8	1.37631	68.068	8.9
16	2	2	0	1.37225	68.297	13.2
17	1	1	9	1.31661	71.615	0.1
18	2	1	7	1.31483	71.727	0.1
19	2	2	3	1.31262	71.866	0.0
20	1	3	1	1.31218	71.894	0.5
21	1	0	10	1.29909	72.734	0.2
22	0	3	6	1.29568	72.956	0.3
23	3	1	2	1.29398	73.067	0.7
24	1	2	8	1.23028	77.529	6.4
25	1	3	4	1.22810	77.692	8.3
26	3	1	5	1.18480	81.106	0.2
27	0	2	10	1.17419	81.995	0.1
28	2	2	6	1.17167	82.209	1.0
29	0	4	2	1.17042	82.317	0.9
30	0	0	12	1.12542	86.386	0.8
31	4	0	4	1.12099	86.812	4.4

Annexe

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.33067	0.12333	0.15393	0.5000	1.0000	18b
2	TI1	Ti	0.00000	0.00000	0.24360	0.5000	1.0000	6a
3	BI1	Bi	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	0.5000	6a
4	NA1	Na	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	0.5000	6a

Stick Pattern



Annexe

Annexe 2

(Bi_{0.98}Sm_{0.02})_{0.5}Na_{0.5}TiO₃

Final values : (Standard errors on 2nd line)

```
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma
volume
0.000  1.54190   5.4936  5.4936  13.4862  90.00  90.00 120.00
352.48
0.0000  0.00000   0.0012  0.0000  0.0026  0.000  0.000  0.000
0.103
```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	2	22.8469	22.8469	22.8773	-0.0304
1	0	4	32.5617	32.5617	32.5514	0.0103
2	0	2	40.1866	40.1866	40.2007	-0.0141
0	2	4	46.7406	46.7406	46.7363	0.0043
3	0	0	58.1739	58.1739	58.1737	0.0002
2	2	0	68.3074	68.3074	68.2971	0.0103

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / (Nref-Npar)) : 0.0184

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) /Nref) : 0.0150

(Bi_{0.98}Eu_{0.02})_{0.5}Na_{0.5}TiO₃

Final values : (Standard errors on 2nd line)

```
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma
volume
0.000  1.54190   5.4804  5.4804  13.3971  90.00  90.00 120.00
348.47
0.0000  0.00000   0.0023  0.0000  0.0047  0.000  0.000  0.000
0.191
```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	2	23.0168	23.0168	22.9660	0.0508
1	0	4	32.7234	32.7234	32.7267	-0.0033
2	0	2	40.3511	40.3511	40.3216	0.0295
0	2	4	46.8981	46.8981	46.9256	-0.0275
3	0	0	58.3258	58.3258	58.3275	-0.0017
2	2	0	68.4602	68.4602	68.4846	-0.0244

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / (Nref-Npar)) : 0.0347

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) /Nref) : 0.0283

Résumé

Cette étude examine la synthèse de matériaux céramiques de type BNT sans plomb, dopés par des ions Sm^{3+} et Eu^{3+} , en utilisant la méthode céramique classique. Les propriétés structurales et morphologiques des matériaux obtenus ont été analysées à l'aide de différentes techniques telles que la DRX, le MEB, la spectroscopie FTIR et UV-Visible. Les résultats ont montré que les composés présentent une structure pérovskite pure, une densité élevée avec une faible porosité, ainsi qu'une bonne activité photocatalytique pour la dégradation du colorant violet de gentiane sous irradiation solaire, ce qui en fait des matériaux prometteurs pour des applications environnementales et électroniques en tant qu'alternatives aux matériaux contenant du plomb."

Abstract

This study examines the synthesis of lead-free BNT-type ceramic materials doped with Sm^{3+} and Eu^{3+} ions using the conventional ceramic method. The structural and morphological properties of the obtained materials were analyzed using various techniques such as XRD, SEM, FTIR spectroscopy, and UV-Visible spectroscopy. The results showed that the compounds exhibit a pure perovskite structure, high density with low porosity, as well as good photocatalytic activity for the degradation of gentian violet dye under solar irradiation, making them promising materials for environmental and electronic applications as alternatives to lead-containing materials."



Faculté des Sciences Exactes
Département des Sciences de la Matière
Filière de Chimie

كلية العلوم الدقيقة
قسم علوم المادة
شعبة الكيمياء

تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث
(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)



أنا الممضي أسفله،

السيد(ة):
الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء
تخصص: كيمياء المواد.

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 2.10.7.6.5.1.76 الصادر بتاريخ: 2024.08.07
المسجل بكلية: العلوم الدقيقة قسم: علوم المواد والمكلف
بانجاز أعمال بحث : مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: Synthèse d'un matériau de type pérovskite
à base de titanate de sodium et de bismuth

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعات المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2025.05.25

إمضاء المعني بالمر