

N° d'ordre : 3905

THÈSE

en vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre des Sciences des Matériaux
Structure de Recherche : Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM)
Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux

Présentée et Soutenue le : 07/03/2024

par :

Ayoub KAAOUASS

Elaboration, caractérisation et étude des propriétés physico-chimiques des verres des systèmes $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 40$) et $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ ($5 \leq x \leq 25$)

Devant le JURY :

M'Hamed TAIBI	PES	École Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Président
Ali OUASRI	PES	Centre Régional des Métiers de l'Éducation et de la Formation de Rabat	Examineur/Rapporteur
Mouloud EL MOUDANE	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur/Rapporteur
Abdellah EL BOUKILI	PH	École Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Examineur/Rapporteur
Abderrazzak ASSANI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Hassan AIT AHSAINI	PH	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Abdelkader BEN-ALI	PH	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Co-Directeur de thèse
Mohamed SAADI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023 - 24

Dédicaces

Au nom du Dieu le plus puissant le miséricordieux

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents

A mes deux petites sœurs

A toute ma famille

A tous mes ami(e)s

A tous ceux qui me sont chers

En témoignage de ma profonde reconnaissance

Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM), Centre des Sciences des Matériaux de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction des Professeurs Monsieur **Mohamed SAADI** et Monsieur **Abdelkader BEN-ALI**, qui m'ont accueilli chaleureusement dans leur structure de recherche.

Je voudrais tout d'abord exprimer mes profonds remerciements et ma gratitude à mon directeur de thèse Monsieur **Mohamed SAADI**, Professeur à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat, pour l'encadrement, les précieux conseils, les encouragements et la patience tout au long de ce travail de thèse. Bien au-delà de mes remerciements, Je lui adresse vivement toute ma reconnaissance pour son soutien et sa confiance.

Je tiens aussi à exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur **Abdelkader BEN-ALI**, Professeur à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat, d'avoir codirigé ce travail avec beaucoup d'intérêts et de persévérance. Je voudrais lui exprimer mon grand respect, ma profonde gratitude pour sa rigueur scientifique et la qualité de son encadrement, son soutien, sa continuelle disponibilité, sa patience et la liberté qu'il m'a laissée tout au long de ce travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur **M'Hamed TAIBI**, Professeur à l'École Normale Supérieure (ENS Takaddoum) Université Mohammed V de Rabat, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Je lui adresse ma profonde reconnaissance pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses précieux conseils et ses efforts inlassablement déployés tout au long de ce travail.

Je tiens également à remercier vivement Monsieur **Ali OUASRI**, Professeur au Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation, Rabat, pour avoir accepté de participer en tant que rapporteur à mon jury de soutenance de thèse malgré toutes ses responsabilités.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **Mouloud EL MOUDANE**, Professeur à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat, qui me fait un grand honneur d'avoir accepté de rapporter les travaux de cette thèse et d'être membre du jury.

Je remercie profondément Monsieur **Abdellah EL BOUKILI**, Professeur à l'École Normale Supérieure (ENS Takaddoum) Université Mohammed V, Rabat, d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur et de faire partie du jury de ma thèse.

Je voudrais aussi adresser mes sincères remerciements à Monsieur **Abderrazzak ASSANI**, Professeur à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat, qui m'a fait l'honneur d'examiner les travaux de cette thèse et d'être membre du jury.

Mes vifs remerciements s'adressent également au Monsieur **Hassan AIT AHSAINI**, Professeur à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat, non seulement pour l'honneur qu'il me fait de bien examiner ce travail, mais aussi pour ses conseils constructifs, ses encouragements, son soutien et sa volonté de partager ses connaissances.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **Abdelilah LAHMAR**, Chercheur Habilité à Diriger des Recherches à l'Université de Picardie Jules Verne (France), pour son aide et pour m'avoir invité dans son laboratoire pour réaliser les mesures magnétiques et optiques.

Je voudrais aussi en profiter pour remercier profondément Monsieur **Daoud MEZZANE**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques, Université Cadi Ayyad de Marrakech, pour son aide à réaliser des mesures diélectriques et électriques.

Un remerciement particulier pour mes collègues du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) pour leurs aides, leurs soutiens, et pour tous les échanges scientifiques et les moments passés ensemble.

Je voudrais remercier chaleureusement **Fouad ALLOUN** pour son amitié et son soutien tout au long de ces années. J'avais besoin de sentir que quelqu'un m'écoutait et comprenait mes difficultés. Merci pour ton aide et tous les bons moments que nous avons partagés.

Résumé

Dans le contexte du présent travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude des nouveaux verres borovanadates, $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (CBV) et $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (CBVM), de point de vue synthèse, caractérisation et propriétés physico-chimique.

La technique d'analyse thermique nous a permis de conclure que Mn_2O_3 et B_2O_3 réticulent la matrice du verre, ce qui est confirmé par la densité et le volume molaire ainsi que la durabilité chimique.

L'analyse structurale de nos matériaux révèle la présence de groupements BO_4 et BO_3 , avec VO_4 et/ou VO_5 ainsi que les diborovanadates $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_9]^{2-}$. La conversion des unités BO_3 en BO_4 a été confirmée par les résultats des propriétés optiques, indiquant la création d'un plus grand nombre d'atomes d'oxygènes non pontants.

L'étude des propriétés magnétiques a montré des interactions antiferromagnétiques à basse température. Un comportement paramagnétique a été observé pour tous les échantillons étudiés, ainsi que la présence de contributions diamagnétiques pour les échantillons du système CBV. Les propriétés diélectriques et électriques ont indiqué la nature semi-conductrice de nos verres. Les deux systèmes présentent des valeurs de perte diélectrique très faibles. Les mesures électriques montrent que l'ajout de V_2O_5 engendre des valeurs faibles d'énergies d'activations.

Les verres CBV indiquent une grande réactivité photocatalytique de la dégradation du bleu méthylène.

Mots-clefs : Verres borovanadates, Spectroscopie IR et Raman, Propriétés magnétiques et optiques, Propriétés diélectriques et électriques, Photocatalyse.

Abstract

In the context of this work, we have focused on the study of the new borovanadate glasses, $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (CBV) and $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (CBVM), from the point of view of synthesis, characterization and physico-chemical properties.

The thermal analysis technique allowed us to conclude that Mn_2O_3 and B_2O_3 cross-link the glass matrix, which is confirmed by the density and molar volume as well as the chemical durability.

The structural analysis of our materials reveals the presence of BO_4 and BO_3 groups, with VO_4 and/or VO_5 as well as the diborovanadates $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_9]^{2-}$. The conversion of BO_3 to BO_4 units was confirmed by optical property results, indicating the creation of a higher number of non-bridging oxygen atoms.

The study of the magnetic properties indicated antiferromagnetic interactions at low temperatures. Paramagnetic behavior was observed for all the samples studied, as well as the presence of diamagnetic contributions for samples from the CBV system. The dielectric and electrical properties indicated the semiconducting nature of our glasses. Both systems exhibit very low dielectric loss values. Electrical measurements showed that the addition of V_2O_5 leads to low activation energies.

The CBV glasses indicate a high photocatalytic reactivity for the degradation of methylene blue.

Keywords: Borovanadate glasses, IR and Raman spectroscopy, Magnetic and optical properties, Dielectric and electrical properties, Photocatalysis.

Liste des abréviations

A : Absorbance

T : Transmittance

α : Coefficient d'absorption

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

DR : Taux de dissolution

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

EDS : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

ATD : Analyse thermique différentielle

UV : Ultra- Violet

T_g : Température de transition vitreuse

T_f : Température de fusion

T_x : Température de cristallisation

C_p : Capacité thermique

RSE : Résonance de spin des électrons

RPE : Résonance paramagnétique électronique

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SAX : Spectroscopie d'absorption des rayons X

CBV : Calcium- Borate- Vanadate

CBVM : Calcium- Borate- Vanadate- Manganese

ONP : Oxygène non pontant

OP : Oxygène pontant

T_N : Température de Néel

T_C : Température de Curie

RF: Radio fréquence

ΔE : Energie d'Urbach

E_g: Bande de gap

n : Indice de réfraction

R_M : Réfraction molaire

BM : Bleu de méthylène

Liste de publications

- **Kaaouass, A.**; Ben Ali, A.; Alloun, F.; Zarrouk, A.; Saadi, M., Structural, Thermal and Physical Properties of the Calcium Borovanadate Glasses Belonging to the $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ System. *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2022, 13, 48. <https://doi.org/10.33263/BRIAC131.048>
- **Kaaouass, A.**; Ben Ali, A.; Ait Ahsaine, H.; Kaichouh, G.; Zarrouk, A.; Saadi, M., Photocatalytic Properties and Chemical Durability of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ Borovanadate Glasses. *Catalysts*. 2023, 13, 512. <https://doi.org/10.3390/catal13030512>
- **Kaaouass, A.**; Ben Ali, A.; Ait Ahsaine, H.; El Marssi, M.; Lahmar, A.; Saadi, M., Manganese addition effect on structural and physical properties of calcium borovanadate glasses. *Heliyon*. (revision submitted).
- **Kaaouass, A.**; Ben Ali, A.; Ait Ahsaine, H.; Benzaouak, A.; Saadi, M., Electrical and dielectric properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ borovanadate glasses. *Phase Transitions*. (submitted).
- Alloun, F.; Hadouchi, M.; Assani, A.; Saadi, M.; **Kaaouass, A.**; Ammari, L.; Crystal growth and structure of a new langbeinite-type phosphate: $\text{Pb}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$. *Materials Today: Proceedings*. 2022, 58, 1374-1379. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.235>
- Rtimi, L.; **Kaaouass, A.**; Rguig, O.; Saadi, M.; Ben Ali, A.; Effect of Manganese Oxide on Structural and Physical Characteristics of $\text{MnO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Glasses. *Mor. J. Chem.* (revision submitted).

Liste des figures

Figure I.1: Verres d'obsidienne	5
Figure I.2: Différence d'arrangement des atomes entre un réseau cristallin (a) et vitreux (b).	6
Figure I.3: Evolution du volume molaire V_m avec la température [16].	7
Figure I.4: Influence de la vitesse de refroidissement sur la position du point de transition T_g [6].	8
Figure I.5: Variation de $V = f(T)$ d'un matériau vitreux.....	9
Figure I.6: Variation de $\text{Log } R = f(1/T)$ d'un matériau vitreux.	9
Figure I.7: Variation de $\Delta T = f(T)$ d'un matériau vitreux.....	10
Figure I.8: Thermogramme théorique de la C_p d'un matériau vitreux [21].	10
Figure I.9: Modèle représentant les 4 règles de Zachariasen [34]......	15
Figure I.10: Graphique montrant les barrières énergétiques pour la nucléation homogène (a) et la nucléation hétérogène (b) [39].....	17
Figure I.11: Schématisation de la vitesse de nucléation (I) et de la croissance (u) par rapport à la température [15].	18
Figure I.12: Groupes structuraux qui constituent les verres de borate : (a) boroxol (b) tétraborate (c) orthoborate (d) pentaborate (e) diborate (f) pyroborate (g) triborate (h) métaborate [31,49].....	20
Figure I.13: Représentation des groupes structuraux fondamentaux existant dans les matériaux vitreux de vanadate : (a) bipyramide trigonale VO_5 (b) tétraèdre VO_4 [63].....	21
Figure I.14: Emplacements éventuels de l'ion ajouté dans les verres de vanadate : (a) position interstitielle, (b) position où un atome de vanadium est remplacé [64].....	22
Figure I.15: Schéma de la structure des verres de vanadate alcalino-terreux suggéré par Hayakawa et al. [66].	23
Figure II.1: Diffractomètre à rayons X (LabX XRD-6100 Shimadzu).	36
Figure II.2: Représentation schématisée du microscope électronique à balayage [120].	36
Figure II.3: Spectrophotomètre électronique à balayage Bruker XFlash 6-30.....	37
Figure II.4: Illustration du processus de la technique DSC.....	39
Figure II.5: Photo de l'appareil DSC- Setaram 121.	39
Figure II.6: Photo de l'appareil DSC-60Plus Shimadzu.	40
Figure II.7: Dispositif expérimental de la méthode.....	41
Figure II.8: Schéma des composants du spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier [124].	43
Figure II.9: Spectromètre Bruker Platinum-ATR	43
Figure II.10: Transitions responsables de la génération d'un spectre Raman [129].	45
Figure II.11: Appareillage du spectromètre Raman DXR2.....	46
Figure II.12: Spectrophotomètre UV JASCO V-670.	47
Figure II.13: Schéma du principe d'une mesure diélectrique [131].	47
Figure II.14: Orientation des moments magnétiques pour les matériaux (a) ferromagnétique, (b) antiferromagnétique et (c) ferrimagnétique.	52
Figure II.15: Image du PPMS DynaCool utilisé dans ce projet.	53
Figure II.16: Illustration du principe de la photocatalyse [120].	54
Figure III.1: Photo de quelques verres obtenus du système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$	57
Figure III.2: Profil de traitement thermique utilisé pour la préparation de nos verres.....	57
Figure III.3: Diffractogrammes de DRX des matériaux vitreux du système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 40$).	58
Figure III.4: Diffractogrammes de DRX des matériaux vitreux du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ ($5 \leq x \leq 25$).	59

Figure III.5: Micrographies MEB des échantillons de systèmes CBV : $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$: a) $x = 0$, b) $x = 10$, c) $x = 30$, d) $x = 40$.	60
Figure III.6: Micrographies MEB des échantillons de systèmes CBVM : $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$: a) $x=5$, b) $x=10$, c) $x=15$, d) $x=20$.	60
Figure III.7: Spectre EDS des verres des systèmes $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $x = 0, 10, 20, 30, 40$.	62
Figure III.8: Spectre EDS des verres du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ avec $x = 5, 15, 25$ mol%.	63
Figure III.9: Spectres IRTF des verres de système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ (avec $0 \leq x \leq 40$).	64
Figure III.10: Groupements diborovanadate $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_9]^{2-}$.	66
Figure III.11: Spectres Raman des verres de système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ (avec $0 \leq x \leq 40$).	67
Figure III.12: Spectres IRTF des verres du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$.	69
Figure III.13: Spectres Raman des verres du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$.	71
Figure III.14: Variation de la densité et du volume molaire en fonction du pourcentage molaire de V_2O_5 pour le système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$.	73
Figure III.15: Variation de la densité et du volume molaire en fonction du pourcentage molaire de Mn_2O_3 pour le système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$.	74
Figure III.16: Courbes calorimétriques différentielles à balayage des matériaux vitreux du système CBV.	77
Figure III.17: Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration de V_2O_5 pour les verres de système CBV.	78
Figure III.18: Courbes calorimétriques différentielles à balayage des matériaux vitreux du système CBVM.	79
Figure III.19: Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration de Mn_2O_3 pour les verres de système CBVM.	80
Figure III.20: Perte de poids en fonction du temps d'immersion des verres de la série $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ dans la solution HCl .	83
Figure III.21: Perte de poids en fonction du temps d'immersion des verres de la série $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ dans la solution HCl .	83
Figure III.22: Perte de poids en fonction du temps d'immersion des verres de la série $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ dans l'eau désionisée.	85
Figure III.23: Perte de poids en fonction du temps d'immersion des verres de la série $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ dans l'eau désionisée.	85
Figure III.24: Perte de poids en fonction du temps d'immersion des verres de la série $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ dans la solution NH_3 .	87
Figure III.25: Perte de poids en fonction du temps d'immersion des verres de la série $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ dans la solution NH_3 .	87
Figure III.26: Variation du taux de dissolution DR en fonction de la composition des verres CBV après immersion dans différentes solutions de lixiviation.	89
Figure III.27: Variation du taux de dissolution DR en fonction de la composition des verres CBVM après immersion dans différentes solutions de lixiviation.	90
Figure III.28: Variation du pH en fonction du temps d'immersion dans la solution de H_2O pour les systèmes de verres : (a) CBV et (b) CBVM.	93
Figure III.29: Variation du pH en fonction du temps d'immersion dans la solution de HCl pour les systèmes de verres : (a) CBV et (b) CBVM.	94
Figure III.30: Variation du pH en fonction du temps d'immersion dans la solution de NH_3 pour les systèmes de verres : (a) CBV et (b) CBVM.	94
Figure IV.1: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique χ pour : (a) verre CBV2 et (b) verre CBV4.	98

Figure IV.2: Cycles d'hystérésis mesurés à T = 5, 250 et 300 K pour les échantillons (a) CBV2 et (b) CBV4.....	99
Figure IV.3: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique χ et son inverse $1/\chi$ pour le verre CBV5.....	100
Figure IV.4: Cycles d'hystérésis mesurés à T = 5, 250 et 300 K pour le verre CBV5.	101
Figure IV.5: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique χ et son inverse $1/\chi$ pour les échantillons des verres (a) CBVM2 (b) CBVM4 (c) CBVM5.	102
Figure IV.6: Cycles d'hystérésis mesurés à différentes températures pour les échantillons des verres (a) CBVM2 (b) CBVM4 (c) CBVM5.....	104
Figure IV.7: Constante diélectrique en fonction de la température pour différentes concentrations de V_2O_5 dans les verres de la série CBV à : 10 kHz (a), 100 kHz (b), 500 kHz (c) et 1 MHz (d)...	105
Figure IV.8: Variation de la constante diélectrique en fonction de la température et de fréquences pour les verres : CBV4 (a) et CBV5 (b).	107
Figure IV.9 : Perte diélectrique en fonction de la température pour différentes concentrations de V_2O_5 dans les verres de la série CBV à : 10kHz (a), 100 kHz (b), 500 kHz (c) et 1MHz (d).	108
Figure IV.10: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les différents verres de la série CBVM à : 10 kHz (a), 100 kHz (b), 500 kHz (c) et 1 MHz (d).	109
Figure IV.11: Variation de la constante diélectrique en fonction de la température et de fréquences pour les verres : CBVM1 (a) et CBVM4 (b).	111
Figure IV.12: Perte diélectrique en fonction de la température pour les différents verres de la série CBVM à : 10 kHz (a), 100 kHz (b), 500 kHz (c) et 1 MHz (d).	112
Figure IV.13: Variation de la conductivité (Log σ_{ac}) en fonction de $1000/T$ pour les verres $40CaO-(60-x)B_2O_3-xV_2O_5$ à 100 kHz.	113
Figure IV.14: Variations de l'énergie d'activation en fonction de la concentration de V_2O_5	115
Figure IV.15: Variation de la conductivité (Log σ_{ac}) en fonction de $1000/T$ pour les verres $20CaO-50B_2O_3-(30-x)V_2O_5-xMn_2O_3$ à 100 kHz.....	116
Figure IV.16: Variations de l'énergie d'activation en fonction de la concentration de Mn_2O_3	117
Figure IV.17: Spectres d'absorption optique pour les échantillons des verres examinés dans le système CBV.....	118
Figure IV.18: Spectres d'absorption optique pour tous les échantillons des verres du système CBVM.	120
Figure IV.19: Tracé de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour les échantillons des verres du système CBV.	121
Figure IV.20: Tracé de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour tous les échantillons des verres du système CBVM.	123
Figure IV.21: Représentation graphique de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour les échantillons des verres de la série CBV.	124
Figure IV.22: Représentation graphique de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour tous les échantillons des verres de la série CBVM.	124
Figure V.1: Structure moléculaire du bleu de méthylène.	130
Figure V.2: Spectre d'absorbance du bleu de méthylène.	130
Figure V.3: Efficacité de la dégradation du BM par les verres préparés : (a) tracé de C/C_0 en fonction du temps t et (b) pourcentage de BM dégradé après 180 min.	131
Figure V.4: (a) Cinétique du pseudo-premier ordre, (b) Constante cinétique K des trois photocatalyseurs.	132
Figure V.5: Dégradation photocatalytique du BM (10 mg/L) à différentes doses du catalyseur $40CaO-30B_2O_3-30V_2O_5$	133
Figure V.6: Dégradation photocatalytique à différentes concentrations initiales de BM par le photocatalyseur $40CaO-30B_2O_3-30V_2O_5$	134

Figure V.7: Variations des spectres d'absorption UV-vis de la solution du BM (10 mg/L) à différents moments de la dégradation par 40CaO-30 B ₂ O ₃ -30 V ₂ O ₅ (0,5 g/L).	135
Figure V.8: Effet des agents de piégeage sur la dégradation du BM.....	137

Liste des tableaux

Tableau I.1: Classement des oxydes selon Zachariasen et l'électronégativité du cation correspondant [13].	12
Tableau II.1: Caractéristiques des précurseurs utilisés dans la synthèse des verres.	34
Tableau III.1: Composition des verres obtenus et les notations utilisées.	58
Tableau III.2: Bandes IR observées dans les spectres des verres $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 40$).	64
Tableau III.3: Bandes Raman observées dans les spectres des verres $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 40$).	67
Tableau III.4: Bandes IR observées dans les spectres des $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ (avec $5 \leq x \leq 25$).	69
Tableau III.5: Bandes Raman observées dans les spectres des $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ (avec $5 \leq x \leq 25$).	71
Tableau III.6: Densité (ρ), volume molaire (V_M) et température de transition vitreuse (T_g) pour les verres élaborés.	73
Tableau III.7: Valeurs des pertes de masse des échantillons des verres CBV et CBVM dans la solution acide HCl.	82
Tableau III.8: Valeurs des pertes de masse des échantillons des verres CBV et CBVM dans l'eau désionisée.	84
Tableau III.9: Valeurs des pertes de masse des échantillons des verres CBV et CBVM dans la solution basique NH_3 .	86
Tableau III.10: Valeurs de DR des échantillons des verres CBV à différentes valeurs de pH.	91
Tableau III.11: Valeurs de DR des échantillons des verres CBVM à différentes valeurs de pH.	92
Tableau IV.1: Température de Curie, constante de Curie et la température de Néel des échantillons vitreux de la série CBVM.	103
Tableau IV.2: Valeurs de la constante diélectrique et de l'énergie d'activation des verres étudiés.	114
Tableau IV.3: Longueur d'onde de coupure λ_c , énergie de gap optique direct (E_g), énergie d'Urbach (ΔE), indice de réfraction (n) et réfraction molaire (R_m) des échantillons des deux systèmes de verres.	119
Tableau V.1: Comparaison avec les principaux photocatalyseurs pour la dégradation de la BM.	136

Sommaire

Dédicaces	i
Remerciement.....	ii
Résumé.....	iv
Abstract	v
Liste des abréviations	vi
Liste de publications.....	vii
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xii
Sommaire	xiii
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	4
I.1. Introduction	5
I.2. Définition d'un verre	6
I.3. Transition vitreuse	7
I.3.1. Définition de la transition vitreuse	7
I.3.2. Température de transition vitreuse	8
I.4. Eléments constitutifs de la formation d'un réseau vitreux	11
I.4.1. Oxydes formateurs.....	11
I.4.2. Oxydes modificateurs	11
I.4.3. Oxydes intermédiaires	12
I.5. Conditions de vitrification ou formation de verres	13
I.5.1. Théorie structurale	13
I.5.2. Théorie cinétique	15
I.6. Les verres borovanadates	19
I.6.1. Les verres borates	19
I.6.2. Les verres vanadates	20
I.6.3. Les verres borovanadates.....	23
I.7. Applications des verres borovanadates	24
I.7.1. Domaine optique, photonique et optophotonique.....	24
I.7.2. Domaine médical, protection contre les rayonnements	25
I.7.3. Domaine électrochimique, stockage d'énergie.....	25
I.7.4. Domaine photocatalytique	26
I.8. Rappel bibliographique de quelques systèmes de verres borovanadates	27

I.8.1. Système binaire B_2O_3 - V_2O_5	27
I.8.2. Systèmes M_2O - B_2O_3 - V_2O_5 (M= Li, K)	27
I.8.3. Systèmes MO - Li_2O – B_2O_3 - V_2O_5 (M= Mg, Ca, Sr, Ba)	28
I.8.4. Système Li_2O - Al_2O_3 – B_2O_3 - V_2O_5	28
I.8.5. Système Li_2O - ZnO – B_2O_3 - V_2O_5	28
I.8.6. Système ZnO - B_2O_3 - V_2O_5	29
I.8.7. Système SrO - B_2O_3 - V_2O_5	29
I.8.8. Système PbO - B_2O_3 - V_2O_5	30
I.8.9. Système BaO - B_2O_3 - V_2O_5	30
I.8.10. Système BaF_2 - Na_2O - B_2O_3 - V_2O_5	31
I.8.11. Systèmes MO - Bi_2O_3 - B_2O_3 - V_2O_5 (M= Ba , Ca)	31
I.8.12. Système K_2O - Fe_2O_3 - B_2O_3 - V_2O_5	31
I.8.13. Système CuO - P_2O_5 - B_2O_3 - V_2O_5	32
I.8.14. Systèmes La_2O_3 - BaO - Bi_2O_3 - B_2O_3 - V_2O_5	32
I.9. Conclusion.....	32
Chapitre II : Techniques expérimentales.....	33
II.1. Introduction.....	34
II.2. Élaboration des verres	34
II.3. Techniques expérimentales	34
II.3.1. Analyse radiocristallographique	34
II.3.2. Microscopie Electronique à balayage (MEB)	36
II.3.3. Analyse Calorimétrie Différentielle à Balayage.	38
II.3.4. Mesures de densités.....	40
II.3.5. Etude de la durabilité.....	41
II.4. Caractérisation structural et optiques.....	42
II.4.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)	42
II.4.2 Spectroscopie de diffusion Raman	43
II.4.3. Spectrophotomètre UV-Visible-PIR	46
II.5. Propriétés électriques et diélectriques.....	47
II.5.1. Principe.....	47
II.5.2. Appareillage	48
II.6. Propriétés magnétiques	49
II.6.1. La susceptibilité magnétique	49
II.6.2. Les types de comportements magnétiques	49
II.6.2.1. Diamagnétisme	50

II.6.2.2. Paramagnétisme	50
II.6.2.3. Ferromagnétisme	51
II.6.2.4. Antiferromagnétisme	51
II.6.2.5. Ferrimagnétisme	51
II.6.3. Appareillage	52
II.7. Propriétés photocatalytique.....	53
II.7.1. Mécanismes et réactions photocatalytiques	53
II.7.2. Test photocatalytique	54
Chapitre III : Élaboration et caractérisation physico-chimique des verres 40CaO-(60-x)B₂O₃-xV₂O₅ (0≤x≤40) et 20CaO-50B₂O₃-(30-x)V₂O₅-xMn₂O₃ (5≤x≤25).....	55
III.1. Introduction	56
III.2. Préparation des échantillons	56
III.3. Analyse par diffraction des rayons X	58
III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS)	59
III.5. Spectroscopies infrarouge et Raman	63
III.5.1. Verres du système 40CaO-(60-x)B ₂ O ₃ -xV ₂ O ₅ (CBV).....	63
III.5.1.1. Analyse Infrarouge	63
III.5.1.2. Analyse Raman.....	66
III.5.2. Verres du système 20CaO-50B ₂ O ₃ -(30-x)V ₂ O ₅ -xMn ₂ O ₃ (CBVM).....	68
III.5.2.1. Analyse Infrarouge	68
III.5.2.2. Analyse Raman.....	70
III.6. Mesure de la densité et du volume molaire	72
III.7. Calorimétrie différentielle à balayage	75
III.7.1. Verres du système 40CaO-(60-x)B ₂ O ₃ -xV ₂ O ₅ (CBV)	76
III.7.2. Verres du système 20CaO-50B ₂ O ₃ -(30-x)V ₂ O ₅ -xMn ₂ O ₃ (CBVM).....	79
III.8. Durabilité chimique	80
III.8.1 Variation de la perte de masse	81
III.8.1.1. Dans la solution acide HCl	81
III.8.1.2. Dans la solution de H ₂ O désionisée.....	84
III.8.1.3. Dans la solution basique NH ₃	86
III.8.1.4. Discussion des résultats.....	87
III.8.2. Changement des taux de dissolution (DR).....	88
III.8.3. Evolution du pH	93
III.9. Conclusion	95

Chapitre IV : Etude des propriétés physiques des systèmes 40CaO-(60-x)

B₂O₃-xV₂O₅ et 20CaO-50B₂O₃-(30-x)V₂O₅-xMn₂O₃.96

IV.1. Introduction	97
IV.2. Etude des propriétés magnétiques	97
IV.2.1. Verres du système 40CaO-(60-x) B ₂ O ₃ -xV ₂ O ₅ (x = 10, 20 et 30)	97
IV.2.2. Verres du système 20CaO-50B ₂ O ₃ -(30-x)V ₂ O ₅ -xMn ₂ O ₃ (x = 10 , 20 et 25)	101
IV.3. Etude des propriétés diélectriques	104
IV.3.1. Verres du système 40CaO-(60-x) B ₂ O ₃ -xV ₂ O ₅	105
IV.3.2. Verres du système 20CaO-50B ₂ O ₃ -(30-x)V ₂ O ₅ -xMn ₂ O ₃	109
IV.4. Etude des propriétés électriques	112
IV.4.1. Verres du système 40CaO-(60-x) B ₂ O ₃ -xV ₂ O ₅	113
IV.4.2. Verres du système 20CaO-50B ₂ O ₃ -(30-x)V ₂ O ₅ -xMn ₂ O ₃	115
IV.5. Propriétés optiques	117
IV.5.1. Etude de l'absorbance optique	117
IV.5.2. Étude de la variation des paramètres optiques.....	120
IV.5.2.1. Énergie de Gap	120
IV.5.2.2. Énergie d'Urbach	123
IV.5.2.3. Indice de réfraction et la réfraction molaire	125
IV.6. Conclusion.....	126

Chapitre V : Etude photocatalytique des verres de la série 40CaO-(60-x)

B₂O₃-xV₂O₅.....128

V.1. Introduction.....	129
V.2. Présentation du test photocatalytique et choix du colorant	129
V.3. Activité photocatalytique des verres du système 40CaO-(60-x) B ₂ O ₃ -xV ₂ O ₅ (avec x = 10, 20 et 30).....	131
V.3.1. Effet de la quantité de V ₂ O ₅ et modélisation de la cinétique de photodégradation. ..	131
V.3.2. Effet de la masse du photocatalyseur	133
V.3.3. Effet de la concentration initiale du polluant (BM)	134
V.3.4. Spectre UV-Vis du photocatalyseur optimal 40 CaO-30 B ₂ O ₃ -30 V ₂ O ₅	135
V.3.5. Mécanisme de dégradation du BM	136
V.4. Conclusion	138

Conclusion générale139

REFERENCE143

Introduction générale

Ce projet de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de chimie appliquée des matériaux, Département de chimie, Faculté des sciences, Université Mohammed V de Rabat. Les verres sont couramment utilisés dans de nombreux domaines de la vie quotidienne, y compris le secteur de la construction, l'industrie automobile, les appareils électroniques, l'emballage des aliments et l'énergie nucléaire (confinement des déchets nucléaires). Les progrès technologiques ont également permis de développer son utilisation dans des secteurs de pointe tels que les télécommunications et le transport de l'information. En conséquence, l'utilisation du verre dans diverses industries continue à progresser et prendre de l'importance.

Les verres d'oxyde sont généralement considérés comme des solides non cristallins ou des matériaux amorphes. Les borates sont bien connus pour être l'un des meilleurs matériaux pour la création des verres. L'utilisation de B_2O_3 en tant qu'oxyde formant un réseau de verre présente de nombreux avantages, puisque B_2O_3 forme deux unités structurales majeures dans les réseaux de verres boratés, le triangle BO_3 et les unités tétraédriques BO_4 . Ces unités permettent la formation de sites anioniques pouvant accueillir une variété de cations métalliques modifiés.

En choisissant des modificateurs et des oxydes intermédiaires appropriés pour les verres de borate, il est possible d'obtenir des changements considérables dans la structure locale, la bande interdite optique et diverses propriétés physiques et chimiques. En outre, l'ajout du vanadium V_2O_5 aux verres de borate a attiré plus d'attention en raison de leurs vastes applications dans l'industrie, la science et la médecine [1] y compris la commutation de mémoire optique et électrique, le matériau de cathode active pour la construction de dispositifs à semi-conducteurs et l'assemblage de fibres optiques [2,3]. Ces verres présentent de bonnes propriétés semi-conductrices [4]. Les propriétés semi-conductrices des verres contenant V_2O_5 résultent du saut de l'électron $3d^1$ entre les états V^{4+} et V^{5+} [5,6]. Les verres contenant de grandes quantités d'ions de V_2O_5 présentent des propriétés électriques, diélectrique et optique intéressantes [2,7].

En effet, les verres de borovanadate possèdent des propriétés importantes, telles qu'une faible température de fusion, une grande rigidité mécanique, une grande durabilité chimique, une résistivité thermique et une transmission optique élevée dans la région infrarouge, ce qui en fait des matériaux attrayants pour diverses applications [8].

Le manganèse a également été ajouté pour améliorer les propriétés de nos verres, car il s'agit d'un métal de transition qui peut être utilisé comme modificateur, apportant des propriétés

électriques, optiques, thermiques et magnétiques intéressantes et modifiant la structure du verre. Les ions de manganèse existent dans différents états de valence avec différentes symétries locales dans les verres, par exemple, sous forme de Mn^{2+} avec une coordination tétraédrique et octaédrique et/ou sous forme de Mn^{3+} avec une coordination octaédrique [9,10]. La teneur en manganèse dans différentes coordinations et états de valence existants dans le verre dépend des propriétés quantitatives des modificateurs et des formateurs du verre, de la taille des ions dans la structure du verre, de leur force de champ, de la mobilité du cation modificateur, etc. [9,10].

Nous avons concentré nos objectifs sur le développement de nouveaux matériaux vitreux à base de borovanadate en élaborant et en analysant le système ternaire $40CaO-(60-x)B_2O_3-xV_2O_5$ et le système quaternaire $20CaO-50B_2O_3-(30-x)V_2O_5-xMn_2O_3$. L'étude de ces systèmes peut offrir des propriétés thermiques, optiques, magnétiques et diélectriques intéressantes, tout en faisant preuve d'une réactivité de ces matériaux dans le domaine de l'environnement par la dépollution des eaux usées (la photocatalyse).

Notre travail de thèse est composé de cinq chapitres présentés comme suit :

Le **premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique afin de situer ce projet dans son contexte actuel.

Le **deuxième chapitre** fait le point sur la description des différentes méthodes expérimentales et les techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.

Le **troisième chapitre** décrit la préparation de nos matériaux vitreux, et présente les résultats des caractérisations physico-chimiques, telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB-EDS, les spectroscopies Infrarouge et Raman, la densité, l'analyse thermique DSC, et la durabilité chimique.

Le **quatrième chapitre** de ce manuscrit se concentre aux résultats des propriétés magnétiques, diélectriques, électriques et optiques des deux systèmes de verres étudiés.

Le **dernier chapitre** sera concentré aux propriétés photocatalytiques des matériaux préparés dans le système $40CaO-(60-x) B_2O_3-xV_2O_5$.

Finalement, nous présentons une conclusion générale et quelques perspectives ouvertes pour la continuité des recherches dans le cadre de ce travail.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction

Le verre est l'un des matériaux les plus anciens que l'on connaisse. Il existe depuis des millions d'années et est employé par l'homme depuis près de 5 000 ans. Les premiers verres étaient des verres naturels, produits par les volcans, ces verres étaient des obsidiennes (**Figure I.1**). Aujourd'hui, le verre fait partie intégrante de notre vie quotidienne. Connue en raison de la variété de ses applications (bouteilles, ampoules, vitrages de bâtiments ou de voitures, etc.), les matériaux vitreux ont plus récemment fait l'objet d'un grand développement technologique, affectant de nombreux domaines, ils constituent un ensemble extrêmement varié de produits dont les propriétés sont innombrables. Cette évolution technologique est la conséquence des travaux de recherche fondamentale menés depuis plusieurs années, qui ont fait progresser la connaissance structurale de ces matériaux complexes. Ces recherches ont également permis de diversifier les compositions et les procédés de fabrication et d'obtenir de nouveaux types de verres. Bien qu'il existe de nombreuses variétés de verres (verres d'oxydes, d'halogénures, de chalcogénures, métalliques, organiques...), nous nous intéresserons dans ce travail seulement aux verres d'oxydes.



Figure I.1: Verres d'obsidienne

Dans ce premier chapitre, il sera question de faire un état de l'art de ce qui a été vu sur les verres. Nous rappellerons dans un premier temps quelques généralités sur les verres, telles que la définition du verre, la transition vitreuse, les conditions de vitrification, etc., puis nous donnerons un aperçu sur les verres de borovanadates afin d'avoir une bonne compréhension de leur structure. Nous présenterons ensuite leurs applications, puis nous terminerons ce chapitre par une mise au point bibliographique de quelques systèmes de verres de borovanadate.

I.2. Définition d'un verre

Avant de tenter de définir le "verre", il faut noter que le verre est un matériau amorphe [11] dont la répartition du paramètre physique est d'une manière aléatoire en fonction du "site" atomique. Ce phénomène est lié à l'existence d'un désordre qui se caractérise par un manque de périodicité à long distance dans la structure des atomes. C'est le contraire d'un matériau cristallin où il y a une structure élémentaire qui est reproduite périodiquement par une translation à grande échelle (**Figure I.2**).

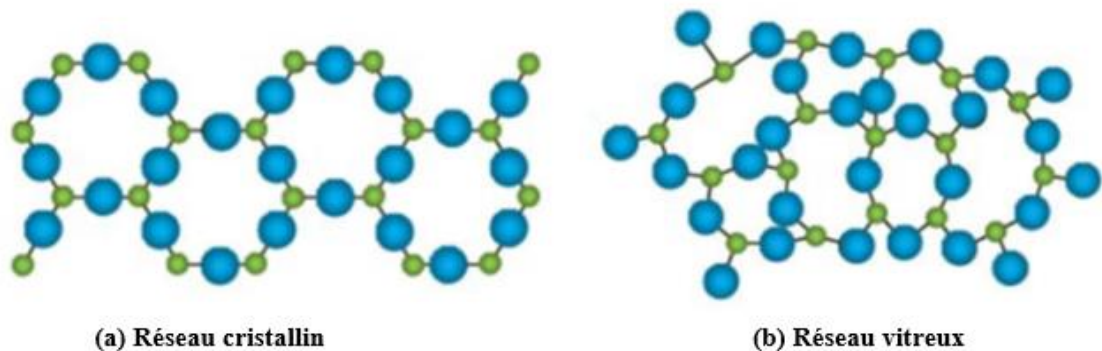


Figure I.2: Différence d'arrangement des atomes entre un réseau cristallin (a) et vitreux (b).

Le terme verre peut revêtir plusieurs significations. Si dans le langage courant le terme est utilisé pour indiquer une substance solide, transparente et fragile. Dans le langage scientifique, Il correspond généralement à un matériau inorganique, état thermodynamiquement métastable, obtenu par un processus de trempe qui consiste à refroidir rapidement la phase liquide afin d'éviter toute cristallisation. Il est caractérisé par le phénomène de transition vitreuse. L'accroissement brutal de la viscosité a pour résultat à la température de transition vitreuse, un figeage du liquide surfondu [12,13].

Bien connu depuis l'antiquité, en termes scientifiques la définition d'un verre est encore sujet de discussion, Il y a plusieurs façons de définir le verre. Selon Zarzycki [14], la définition la plus appropriée est la suivante : "Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse". Cette définition est parfois simplifiée en une définition opérationnelle : « Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide surfondu qui n'a pas cristallisé ».

I.3. Transition vitreuse

I.3.1. Définition de la transition vitreuse

En ce qui concerne la transition vitreuse, elle est citée dans la définition de Zarzycki [14], un phénomène caractéristique des verres, qui est bien illustré par la variation du volume spécifique V du système en relation avec la température (**Figure I.3**). Soit un liquide chauffé à très haute température : en se refroidissant, il subit une contraction linéaire continue jusqu'à une température de fusion observée. À ce moment-là, le liquide fondu peut cristalliser ou passer à un état de surfusion. Le phénomène de cristallisation se caractérise par la discontinuité de $V(T)$, qui traduit une contraction brutale du matériau, lequel effectue une transition de phase du premier ordre de type liquide-solide. Dans le cas de la création d'un verre, il n'y a pas de discontinuité dans la variation du volume spécifique. Le liquide surfondu se contracte de façon continue et linéaire, en gardant un coefficient de dilatation thermique similaire à celui du mélange fondu [15].

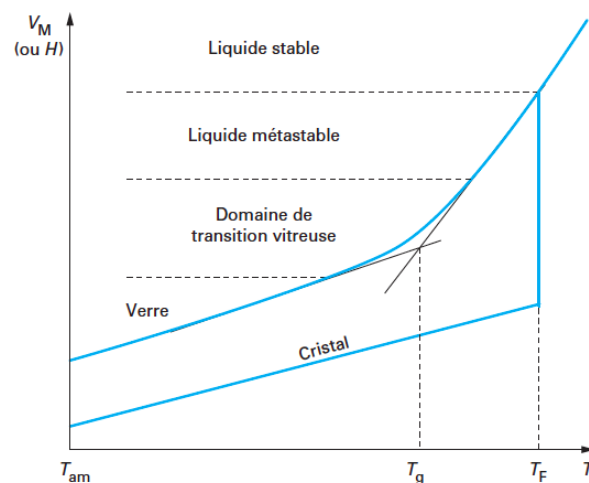


Figure I.3: Evolution du volume molaire V_m avec la température [16].

D'un point de vue thermodynamique, la transition vitreuse n'est ni une transition du premier ni du second ordre. En outre, le verre possède le paradoxe de Kauzmann [17]: il ne respecte pas la troisième loi de la thermodynamique, ce qui signifie qu'à zéro kelvin, il dispose d'une entropie non nulle. Le verre est comme un liquide figé à forte viscosité qui se comporte en tant que solide à température ambiante et qui est par conséquent métastable [15].

A pression constante, La valeur du point de transition T_g n'est pas fixe, contrairement à T_f , mais change légèrement en fonction de la vitesse de refroidissement du liquide. La vitesse de refroidissement est un facteur déterminant de la T_g [14,16,18]. Un refroidissement rapide a

pour effet de déplacer le coude définissant T_g dans la direction des températures plus élevées, car les éléments structuraux du verre auront eu peu de temps pour se réorganiser et le liquide passera plus rapidement à l'état de non-équilibre. En revanche, un refroidissement lent amène T_g vers des températures plus basses (**Figure I.4**). C'est dans ce contexte qu'il est souhaitable de remplacer T_g par la notion d'intervalle de transition ou de transformation T_g , dont les limites supérieures et inférieures sont respectivement établies par les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes appliquées à la détermination de T_g .

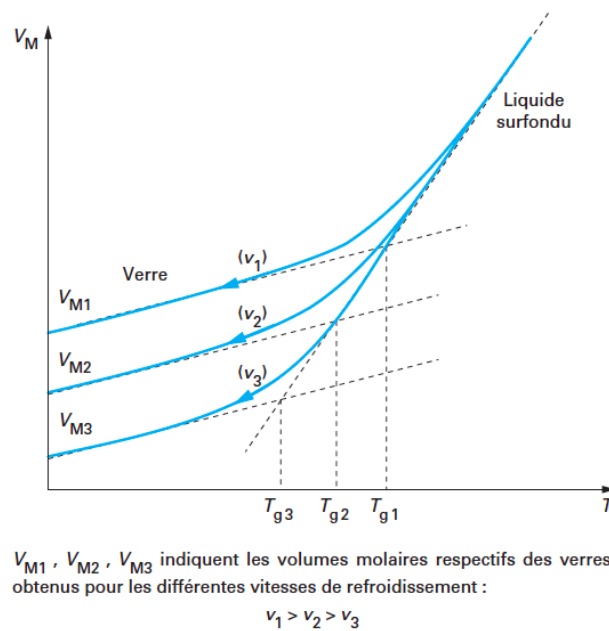


Figure I.4: Influence de la vitesse de refroidissement sur la position du point de transition T_g [6].

I.3.2. Température de transition vitreuse

De nombreuses techniques expérimentales sont utilisées pour déterminer la température de transition vitreuse (T_g) d'un verre, le principe consiste à étudier l'évolution d'une grandeur physique en fonction de la température. Parmi ces techniques on peut citer : la dilatométrie, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermique différentielle (ATD) ou les mesures de conductivité électrique [14,19].

Le procédé de la dilatométrie permet d'étudier la dilatation d'un échantillon de verre par rapport à la température. En représentant les droites relatives à la dilatation du verre avant et après la transition vitreuse, la T_g est indiquée sur l'axe des abscisses par l'intersection des deux droites (**Figure I.5**).

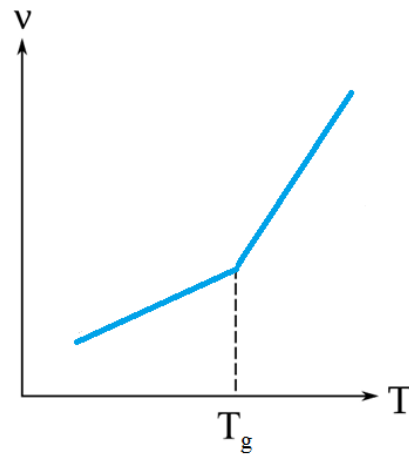


Figure I.5: Variation de $V = f(T)$ d'un matériau vitreux.

La technique de la conductibilité électrique consiste à suivre la résistance R d'un matériau en fonction de la température T . La variation logarithmique de la résistance par rapport à l'inverse de la température présente une courbure qui permet la détermination de T_g (**Figure I.6**).

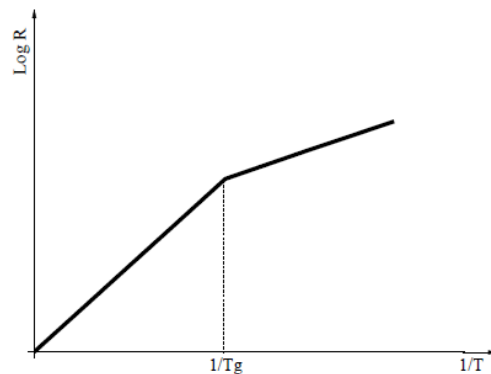


Figure I.6: Variation de $\text{Log } R = f(1/T)$ d'un matériau vitreux.

La technique de l'analyse thermique différentielle est une mesure de la variation de ΔT entre le verre et un témoin inerte en fonction du temps. La température augmente de manière linéaire. Lors du réchauffage, un effet endothermique est noté en raison de l'augmentation de la capacité calorifique (C_p). Ceci permet de déterminer T_g , qui correspond au début de l'accident [20] (**Figure I.7**).

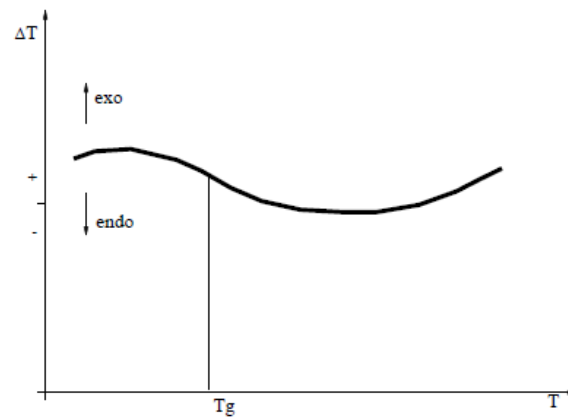


Figure I.7: Variation de $\Delta T=f(T)$ d'un matériau vitreux.

La technique la plus couramment utilisée pour les matériaux vitreux est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Elle consiste à analyser thermiquement un verre en quantifiant la modulation du flux de chaleur lorsque le matériau est soumis à une variation de température définie en fonction du temps. En utilisant cette méthode, nous évaluons empiriquement la capacité thermique (C_p), du système, qui est une fonction essentielle du matériau, liée à ses caractéristiques thermiques. En outre, les mesures DSC nous permettent d'évaluer d'autres caractères thermiques spécifiques d'une matrice vitreuse. Il s'agit notamment de la température du début de cristallisation (T_x), qui indique le début de la cristallisation du matériau vitreux obtenu lorsque la température de l'échantillon augmente, et de la Température de fusion (T_f), correspondant à la fusion des cristaux qui se forment au cours de la mesure DSC. La détermination de la T_g se fait de la même manière par la méthode ATD, elle correspond au point d'inflexion de la courbe (**Figure I.8**) [21].

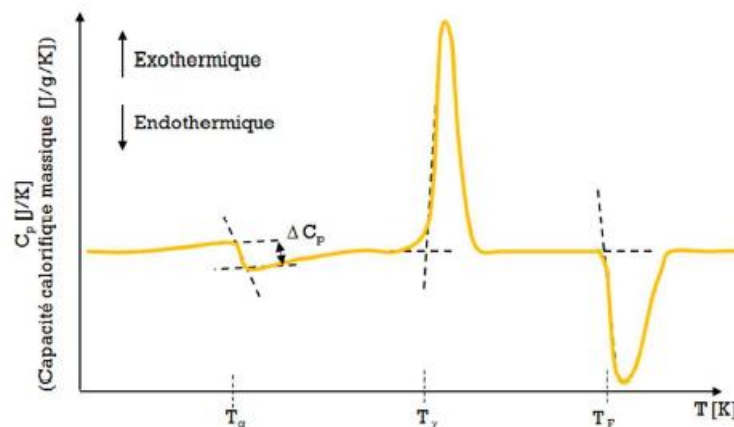


Figure I.8: Thermogramme théorique de la C_p d'un matériau vitreux [21].

I.4. Eléments constitutifs de la formation d'un réseau vitreux

Les discussions précédentes indiquent notamment que tout liquide fondu peut théoriquement former un verre et que la formation ou la non-formation de la transition vitreuse ne serait qu'une question de cinétique liée à l'histoire thermique du matériau.

Le verre est un assemblage complexe de plusieurs composants. À partir de 1932, sur la base des critères de Zachariasen et Rawson [12,13], il est possible de classer les oxydes utilisés dans la fabrication du verre en trois catégories suivant le rôle qu'ils occupent dans la structuration du réseau vitreux. Chacun des composants du verre est susceptible de jouer un rôle dans la modification d'une propriété spécifique.

Les oxydes sont classifiés en fonction de leur aptitude à la formation d'un réseau vitreux [13] des oxydes appelés formateurs de réseaux, des oxydes appelés modificateurs et des oxydes intermédiaires.

I.4.1. Oxydes formateurs

Les oxydes formateurs de réseau sont des composants capables de produire facilement du verre par eux-mêmes via un refroidissement rapide. Par exemple : SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , As_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5 , etc. Il s'agit d'éléments à valence relativement élevée (généralement 3 ou 4), et la température de fusion est élevée. Leurs groupes structuraux élémentaires, constituent des polyèdres, des tétraèdres dans le cas de SiO_4 et des triangles dans le cas de BO_3 [13]. Ces polyèdres sont reliés par leurs sommets dans un arrangement aléatoire pour former le réseau vitreux. Le verre est alors constitué d'association de polyèdres [22].

I.4.2. Oxydes modificateurs

Les oxydes modificateurs de réseau sont des composés à caractère ionique, incapables de former du verre par eux-mêmes, mais qui peuvent facilement réagir avec les formateurs et s'intégrer à leur réseau [14,23]. Les liaisons existantes entre les polyèdres du réseau vitreux sont rompues par l'introduction des oxydes modificateurs, ce qui entraîne le désordre de ce réseau. Ceci conduit à la conversion des oxygènes pontants, qui relient deux cations formants le réseau, en oxygènes non pontants, associés à un seul élément formant le réseau. À titre d'exemple, l'introduction d'un alcalin M_2O dans un verre de silice pure conduit à la création d'oxygènes non pontants. La diminution du nombre d'oxygène pontant, qui permet d'assurer la rigidité du réseau, provoque des changements dans les propriétés du verre [14,24].

Ces oxydes modificateurs sont généralement alcalins : Li_2O , Na_2O , K_2O ... ou alcalino-terreux : MgO , CaO , SrO etc...

I.4.3. Oxydes intermédiaires

En général, les oxydes intermédiaires sont des composés ayant un comportement dépendant de la composition chimique, ils sont susceptibles de s'intégrer dans le réseau et d'agir en tant que formateurs ou modificateurs, mais ils ne sont pas capables de former un verre à eux seuls [25,26]. Les oxydes intermédiaires les plus connus sont les suivants : Al_2O_3 , ZnO , PbO , CdO , TiO_2 etc...

L'exemple de l'oxyde Al_2O_3 qui joue le rôle d'intermédiaire quand il est seul, il ne forme pas de verre, tandis que son incorporation dans une matrice de silice pure (sans compensateur de charge) change son comportement en tant qu'oxyde modificateur. Toutefois, en présence de silice et d'un alcalin, par exemple Na^+ , l'alumine Al^{3+} peut se substituer à Si^{4+} dans le réseau s'il y a un Na^+ à proximité (agissant comme compensateur de charge), dans ce cas l'alumine est incorporée comme formateur de verre [27].

Le **Tableau I.1** indique les principaux composants des verres et l'électronégativité χ du cation correspondant. Les cations des oxydes formateurs présentent une électronégativité plus élevée que celle des modificateurs, de sorte que la liaison du cation du formateur avec de l'oxygène est plus covalente que la liaison du cation modificateur avec l'oxygène. C'est habituellement le comportement de la majorité des verres stables.

Tableau I.1: Classement des oxydes selon Zachariasen et l'électronégativité du cation correspondant [13].

Formateurs	χ	Modificateurs	χ	Intermédiaires	χ
SiO_2	1.8	Li_2O	1.0	Al_2O_3	1.5
B_2O_3	1.9	K_2O	0.8	ZnO	1.5
V_2O_5	2.0	Na_2O	0.9	TiO_2	1.5
GeO_3	1.8	SrO	1.0	CdO	1.4
P_2O_5	2.1	BaO	1.0	PbO	1.8
As_2O_3	1.6	CaO	1.0		

I.5. Conditions de vitrification ou formation de verres

Selon Shelby, un verre est un solide amorphe totalement dépourvu d'ordre à long terme et présentant une région de transformation vitreuse. Selon cette définition, le verre peut généralement être défini comme un matériau qui peut être formé par dépôt de vapeur, sol-gel et irradiation neutronique de matériaux cristallins et pas seulement par refroidissement à partir d'une masse fondue [18]. La fusion est une condition qui n'est pas toujours nécessaire à la formation du verre, mais elle reste la méthode la plus couramment utilisée dans la préparation des matériaux vitreux.

Les verres présentent tous deux propriétés principales identiques, à savoir un manque d'ordre à long distance dans leurs structures et une plage de transition vitreuse ou T_g clairement visible [18]. En conséquence de cet ordre à courte terme et de l'absence de contraintes pour la formation de la périodicité dans les arrangements atomiques, contrairement aux matériaux cristallins, il en résulte un certain degré d'inexactitude dans l'orientation et l'emplacement des voisins les plus proches au sein du verre [28].

Théoriquement, tout composé ou mélange est susceptible de se vitrifier à partir de l'état liquide, si la vitesse de trempe appliquée est supérieure à une certaine valeur critique. Le problème de la vitrification est probablement lié à la prévision de la vitesse critique de trempe et à la détermination de sa compatibilité avec la fabrication des composants, plutôt qu'à l'existence ou non du verre.

Comme nous le savons, les verres sont produits par différentes voies, mais la plus courante, tant en laboratoire qu'à l'échelle industrielle, est celle de la fusion (la trempe). Une question fondamentale qui doit être clarifiée est de savoir quels sont les critères qui conduisent à la formation d'un verre pour un matériau donné. Le problème de la formabilité d'un matériau vitreux, ou de la résistance d'un mélange fondu à la cristallisation pendant la solidification, fait intervenir deux types de théories : la théorie structurale et la théorie cinétique. La théorie structurale assigne la capacité à se former à la vitrification d'un arrangement structural spécifique, alors que la théorie cinétique suppose que n'importe quel mélange fondu peut produire un verre par une trempe suffisamment rapide [11].

I.5.1. Théorie structurale

En raison de l'absence d'ordre à longue échelle dans les états vitreux, il n'existe pas de technique expérimentale unique qui puisse produire une représentation directe de la structure du réseau du verre. Par conséquent, l'explication de la structure du verre est devenue une

activité importante impliquant de nombreuses méthodes théoriques différentes qui produisent des informations différentes, souvent complémentaires, qui peuvent être combinées pour décrire un modèle structural d'un système de verre spécifique. De nombreuses théories empiriques ont abouti à une explication de la formation du verre sur la base de considérations cristallographiques.

La première et la plus simple des théories modernes de la formation des verres était basée sur la proposition de Goldschmidt (1926), connue sous le nom de critère du rapport des rayons [29]. Il a proposé une formulation générale (R_nO_m) qui forme facilement des verres lorsque le rapport du rayon ionique cation/anion (R/O) est compris entre 0,2 et 0,4 Å. Son argument est que dans cette plage, les cations de coordination tétraédriques entourés de quatre oxygènes sont obtenus et forment des verres pendant le processus de refroidissement [14,16,18,30]. Cependant, cet argument est empirique et ne peut pas expliquer pourquoi de seuls cations coordonnés tétraédriques sont suffisants pour former un verre [12,18].

Une analyse plus approfondie des divers cas a révélé que le critère de Goldschmidt était inadéquat, et il existait des oxydes (par exemple BeO) [14] qui répondaient au critère mais qui étaient incapables de se vitrifier. Cependant, ces études ont suscité de nouveaux travaux, et environ dix ans plus tard, Zachariasen a publié un article dans lequel il a établi les fameuses règles de formation du verre qui portent maintenant son nom et qui favorisent la capacité de diverses cations à former du verre [13]. La proposition de Zachariasen est devenue l'une des plus largement acceptées et rapportées dans la tentative d'expliquer la théorie structurale de la formation du verre jusqu'à présent.

Zachariasen a argumenté que les matériaux formant des verres auraient une énergie interne légèrement plus élevée à l'état amorphe qu'à l'état cristallin et a supposé que les polyèdres d'oxygène trouvés dans les cristaux d'oxyde (triangulaires, tétraogonaux ou octaédriques) se trouveraient également dans les verres. La seule différence est que l'orientation relative des polyèdres est variable dans les verres, ce qui donne une structure non périodique (arrangement non périodique des atomes) [13,31]. Comme le montre la **Figure I.2**, il est possible de construire un réseau aléatoire continu de cette manière [24].

L'étude de Warren et de ses étudiants [32] sur la diffraction des rayons X est un soutien au modèle de Zachariasen. Cependant, le modèle de Zachariasen ne peut expliquer que les conditions requises pour la formation du verre des formateurs de verres et non les réseaux de verres modifiés. En tenant compte des arrangements structuraux qui sont susceptibles d'être

en faveur de la création d'un réseau vitreux, Zachariasen a proposé quatre règles, auxquelles un oxyde simple de type R_nO_m doit obéir pour la formation des verres [13,33]:

- 1- Un atome d'oxygène ne doit pas être associé à plus de deux atomes formateurs de verres (atome R) ;
- 2- Le nombre de coordination des atomes formant le verre doit être faible (en général trois ou quatre atomes d'oxygène entourant les cations R) ;
- 3- Les polyèdres d'oxygène ne doivent partager que des sommets entre eux, et non des arêtes ou des faces ;
- 4- Les polyèdres doivent être reliés entre eux dans un réseau tridimensionnel.

Les quatre critères sont illustrés dans la **Figure I.9**.

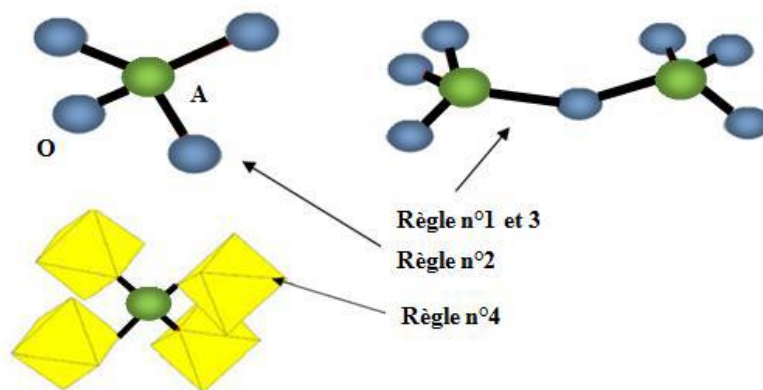


Figure I.9: Modèle représentant les 4 règles de Zachariasen [34].

Par la suite, un certain nombre des autres critères de vitrification ont été aussi envisagés, principalement basés sur la nature mixte des liaisons (critère de Smekal), le degré de covalence et le caractère ionique des liaisons cation-oxygène (critère de Stanworth), la force des liaisons chimiques et la température de fusion (critère de Sun et Rawson) [35,36].

I.5.2. Théorie cinétique

Il est généralement possible d'éviter la cristallisation dans la plupart des liquides par un refroidissement rapide et de former du verre même dans des liquides qui cristalliseraient lors d'un processus de refroidissement normal. Il est important de reconnaître que la question "Quels sont les composés qui peuvent former du verre ?" n'est que théorique ; la véritable question devrait être "À quelle vitesse un liquide donné doit-il être refroidi pour l'amener à

l'état vitreux ?" [11]. Un composé ou un mélange qui produit du verre en refroidissant de la masse fondue à une vitesse modérée est considéré comme un "bon" formateur de verres, tandis que les matériaux qui impliquent une vitesse de refroidissement beaucoup plus rapide pour former un verre sont considérés comme de "mauvais" formateurs de verres [18]. Il est établi à cet effet que pratiquement tous les liquides peuvent former des verres s'ils sont refroidis à une vitesse suffisamment élevée pour passer en dessous de leur point de congélation [11], c'est à dire que quasiment tout matériau peut former un verre s'il est refroidi si rapidement que le temps nécessaire à la réorganisation de la structure dans l'arrangement périodique requis par la cristallisation n'est pas suffisant. L'apparition de noyaux et la croissance ultérieure des cristaux conduisent à la cristallisation, tandis que le fait d'éviter ces phénomènes par des vitesses de refroidissement rapides entraîne la formation d'un verre. Par conséquent, il est nécessaire d'éviter l'un ou l'autre de ces phénomènes, même les deux, pour éviter la cristallisation [37].

Nucléation et croissance cristalline

La cristallisation des phases implique généralement la combinaison de deux processus : la nucléation et la croissance des cristaux. La cristallisation exige la présence d'un noyau (nucléation) sur lequel le cristal se développera par la suite (croissance cristalline) jusqu'à atteindre une taille détectable. Si aucun noyau n'est présent, la croissance cristalline ne peut avoir lieu et le matériau forme un verre. Même si certains noyaux sont présents, mais qu'aucune croissance ne s'est produite, la taille extrêmement petite et la faible fraction volumique des noyaux empêchent leur détection, de sorte que le solide est toujours un verre à toutes fins pratiques.

- **La nucléation** : c'est une étape très importante, puisqu'elle contrôle l'ensemble du chemin de cristallisation et elle représente le début de chaque cristallisation. Au fur et à mesure que la température augmente, l'agitation thermique permet aux atomes de se diffuser, de se lier et de se délier pour créer des amas instables de taille variable. Ces amas sont susceptibles de générer des cristaux à condition d'atteindre une taille critique et de former des noyaux (ou germes), origine de toute organisation structurale et par conséquent de la phase cristalline [15].

Il existe deux types de nucléation. La nucléation est dite homogène quand elle concerne la transformation d'un noyau d'un état métastable (verre) à un état plus stable (cristal), favorisée par une diminution de l'énergie libre du système (**Figure I.10(a)**). Durant la nucléation

homogène, la phase cristallisée se forme de manière spontanée, avec la même possibilité en tout point du matériau, suite aux variations de la densité et de l'énergie cinétique par rapport à la température. En revanche, la nucléation hétérogène (**Figure I.10(b)**) est lancée à partir de sources de nucléation particulières, telles que des bulles, des impuretés, des défauts de surface ou des interfaces. Elle est également connue sous le nom de nucléation catalysée. La nucléation hétérogène est due au fait que la force motrice pour la formation de noyaux à partir des sites de nucléation est plus importante que celle du verre de base [38,39].

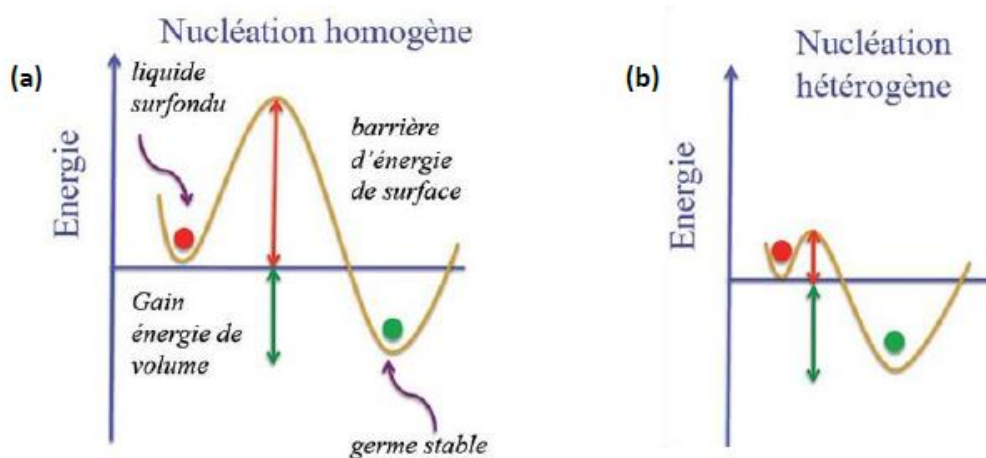


Figure I.10: Graphique montrant les barrières énergétiques pour la nucléation homogène (a) et la nucléation hétérogène (b) [39].

- **La croissance cristalline :** La croissance est un processus qui vise à augmenter la taille du germe par l'ajout d'atomes environnants. Cela conduit à la formation d'un cristal dont la taille, contrairement à celle d'un germe, peut généralement être observée à l'aide des techniques expérimentales disponibles aujourd'hui [15].

Pour élaborer un verre, il est essentiel de prévenir le phénomène de cristallisation précédemment décrit. Toutefois, la nucléation et la croissance ne sont pas forcément deux étapes qui se déroulent de manière successive mais au contraire tendent à se produire de manière simultanée.

Prenons le taux (la vitesse) de nucléation (I), qui représente le nombre de noyaux ou germes générés par unité de volume et par unité de temps, et le taux de croissance (u). Ces deux paramètres sont liés à la température, étant donné que la nucléation ne peut se produire sans fluctuations thermiques dans les atomes et qu'aucun cristal ne se forme en l'absence de

nucléus. La **Figure I.11** montre une représentation schématique des deux vitesses I (nucléation) et u (croissance) par rapport à la température.

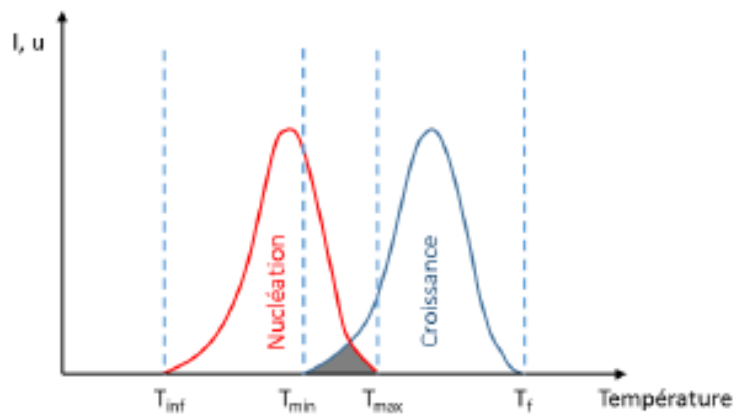


Figure I.11: Schématisation de la vitesse de nucléation (I) et de la croissance (u) par rapport à la température [15].

Au-dessus de la température T_f , le liquide fondu est une phase stable. Le procédé de production du verre nécessite le passage par un état de surfusion en dessous de T_f . En-dessous de cette dernière température, et plus spécifiquement entre T_{min} et T_f , la croissance peut théoriquement se produire. Cependant, la croissance ne peut commencer que si des germes ont pu se former entre T_{inf} et T_{max} . La zone critique de cristallisation se trouve par conséquent entre T_{min} et T_{max} , lorsque la nucléation et la croissance se chevauchent. Cela dépend aussi de la manière de chevaucher ces deux aspects. Si (u) ou (I) ou les deux sont très bas, la cristallisation sera indétectable et il y aura formation de verres. D'autre part, si le chevauchement est large (de sorte que u et I sont très grands), la cristallisation sera alors impossible à éviter pour l'ensemble du mélange surfondu. Si le chevauchement est faible mais que u est élevé, les cristaux seront peu nombreux mais de grande taille. En outre, si I est élevé et que u est bas, le mélange comportera de nombreux petits cristaux. On peut toutefois se reporter aux références [39,40], qui exposent et décrivent de façon détaillée l'ensemble de la théorie de ces mécanismes.

Après ces généralités sur les verres, nous donnerons un aperçu sur les verres de borovanadates de point de vue structurale et leurs applications.

I.6. Les verres borovanadates

Les verres borovanadates ont attiré beaucoup d'attention et représentent des matériaux couramment utilisés dans l'industrie, par exemple dans le domaine de l'optique et de la photonique, pour leurs facilités de synthèse et que leurs propriétés qui peuvent être modifiées en fonction de leur composition chimique adaptable en vue d'obtenir des caractéristiques spécifiques. Afin de bien connaître leur structure, cette section examine d'abord la structure des verres de borate, des verres de vanadate, avant de décrire brièvement la structure des verres borovanadates.

I.6.1. Les verres borates

Les borates sont bien connus pour être l'un des meilleurs matériaux pour la création de verres. Les verres de borates font l'objet de très nombreux travaux de recherche en raison de leur point de fusion plus faible que celui des silicates. Le réseau covalent de l'oxyde de bore amorphe provoque des changements considérables, entraînant la création de sites anioniques pour accueillir divers cations métalliques modifiés [41–43].

Les verres borates, sont constitués de groupements structuraux (voir **Figure I.12**) comme le boroxol, le tétraborate, le diborate, etc, qui sont également identifiables dans les cristaux de borate et sont liés par des oxygènes pontants [31]. Deux types de coordination du bore seulement ont été rapportés : le bore triplement coordonné $[BO_3]$ et le bore quadruplement coordonné $[BO_4]$. Le bore triplement coordonné se trouve dans le verre B_2O_3 pur [44]. Ces unités sont transformées en $[BO_4]$ avec l'ajout d'oxyde modificateur de verres, ce qui entraîne une augmentation systématique de la teneur en $[BO_4]$ à mesure que la teneur en oxyde modificateur augmente progressivement jusqu'à atteindre son niveau maximal. Le nombre d'unités $[BO_4]$ diminue ensuite progressivement lorsque la quantité d'oxyde modificateur augmente, en raison de la formation d'oxygène non pontant (ONP). Ce phénomène est connu sous le nom d'anomalie borate, qui joue également un rôle important dans les propriétés des verres [45]. La conversion de $[BO_3]$ en $[BO_4]$ peut entraîner des modifications de la structure bore-oxygène ou des unités superstructurales de bore qui contiennent une unité $[BO_4]$ plus importante dans la structure [45,46]. Par exemple, le passage de l'anneau boroxol au pentaborate, au diborate et au métaborate dans les verres de borate de potassium lorsque la teneur en K_2O augmente [47].

L'atome de bore peut être considéré comme étant centré dans le plan du triangle équilatéral, dans lequel les atomes d'oxygène constituent les sommets. Leurs sommets relient les triangles

de manière aléatoire, ce qui donne un système d'anneaux. Le plus petit anneau est à huit chaînons, ce qui signifie qu'il comporte quatre atomes d'oxygène et quatre atomes de bore [48]. Mais plusieurs auteurs pensent que l'élément de base du verre d'oxyde borique est le groupe boroxol (anneaux à six membres). Pour cette raison, Mozzi et Warren proposent que la structure caractéristique du B_2O_3 vitreux puisse avoir une faible viscosité par rapport à d'autres formes vitreuses. En outre, cette structure est très différente de celle de toute forme cristalline de B_2O_3 , ce qui pourrait expliquer la difficulté de préparer du B_2O_3 cristallin à partir du verre [31].

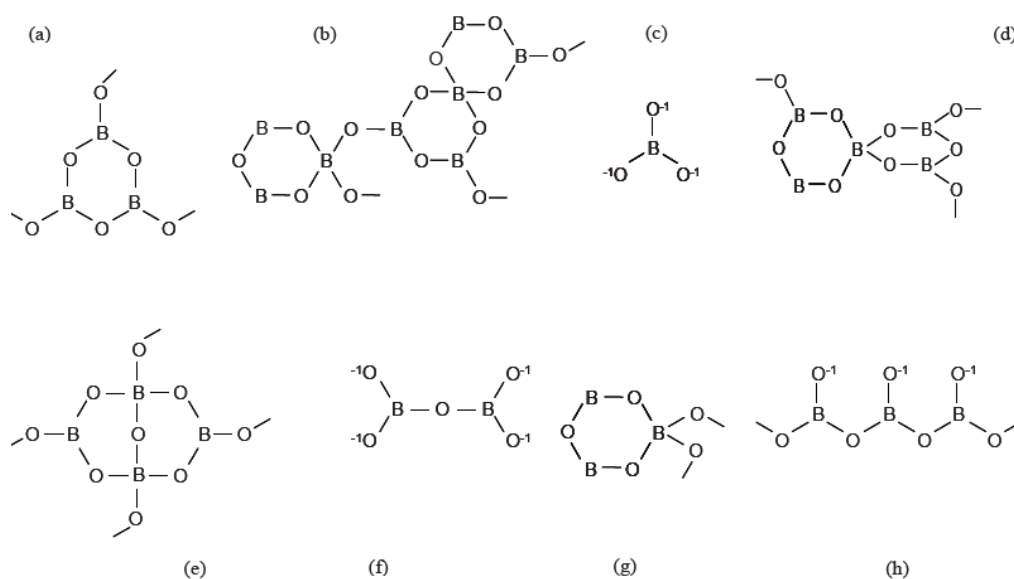


Figure I.12: Groupes structuraux qui constituent les verres de borate : (a) boroxol (b) tétraborate (c) orthoborate (d) pentaborate (e) diborate (f) pyroborate (g) triborate (h) métaborate [31,49].

I.6.2. Les verres vanadates

Les verres contenant du vanadium sont très intéressants car ils sont considérés comme des matériaux prometteurs utilisés dans de nombreuses applications, dont les matériaux de cathode dans les batteries Li-ion [50], et suscitent un intérêt considérable pour l'industrie électronique, étant donné les propriétés semi-conductrices intéressantes de ces matériaux [51,52].

Ces propriétés résultent du saut d'électrons non appariés entre les différents états d'oxydation du vanadium, par exemple V^{4+} et V^{5+} , la conduction se produit par le biais de sauts d'électrons entre des orbitales 3d qui sont partiellement occupées [53,54]. Les états d'oxydation du vanadium et l'environnement local du vanadium dans le verre V_2O_5 et les verres contenant du

vanadium sont très compliqués, dans lesquels il peut se trouver dans différents états d'oxydation (III, IV et V) et dans différentes coordinations (coordination quadruple, quintuple et sextuple) en fonction du système et de la composition du verre. L'étude de la structure de ces verres, bien que moins connue que celle des verres borosilicatés et phosphatés, nous apporte une meilleure compréhension de leurs propriétés.

Le verre V_2O_5 et les verres contenant du vanadium ont été étudiés par diverses techniques, notamment la spectroscopie infrarouge ou la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) [43,55], la spectroscopie Raman [56,57], la spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) [58,59], la résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide [60] et la résonance de spin des électrons (RSE) [43]. Les verres de V_2O_5 et la plupart des verres contenant du vanadium, préparés dans différentes conditions et compositions, ont révélé la présence de V^{4+} et V^{5+} [60,61]. Cependant, ces travaux ont rapporté la possibilité de la présence de +3 avec +4 et +5 dans les verres de borate alcalin contenant du vanadium et +3 avec +4 dans les verres de phosphate alcalin [62].

Dans le verre V_2O_5 , nous pouvons considérer que tout atome de vanadium est entouré de 5 atomes d'oxygène disposés aux sommets d'une forme bipyramidale dont la base est un triangle "déformé" (**Figure I.13(a)**). Les groupements VO_5 sont reliés entre eux via les sommets ou les arêtes et créent des couches, un oxygène de chaque groupement n'étant pas pontant. Toutefois, ce modèle structural du V_2O_5 amorphe ne paraît pas susciter une adhésion unanime. En effet, d'autres travaux réalisés par diffusion des rayons X et comparés à ceux réalisés sur le V_2O_5 liquide privilégient le tétraèdre VO_4 (**Figure I.13(b)**) comme étant le groupement structural majoritaire de ce verre. La structure du V_2O_5 amorphe consisterait principalement en tétraèdres de VO_4 , dont chaque tétraèdre partage trois de ses sommets avec les différents tétraèdres du réseau [52].

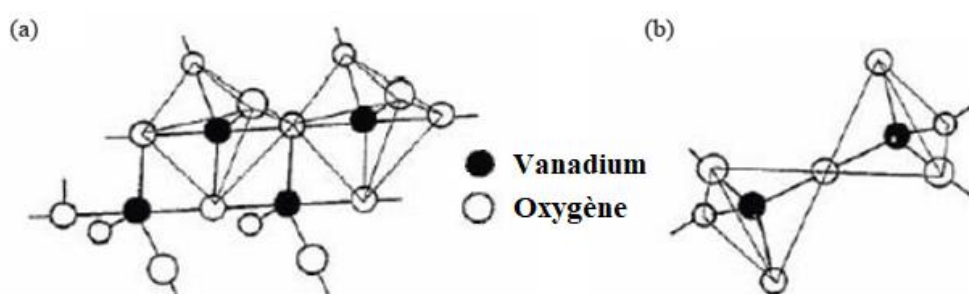


Figure I.13: Représentation des groupes structuraux fondamentaux existant dans les matériaux vitreux de vanadate : (a) bipyramide trigonale VO_5 (b) tétraèdre VO_4 [63].

Dimitriev et al [64] ont proposé un modèle expliquant comment la structure de ce matériau est modifiée selon la nature des différents oxydes ajoutés au verre de V_2O_5 . Ce modèle, établi à partir des mesures spectroscopiques infrarouges, indique que la structure du V_2O_5 amorphe ne pourrait se modifier que de deux manières différentes : soit que l'ion métallique ajouté par l'oxyde se positionne en position interstitielle et interagisse avec la double liaison $V=O$ (**Figure I.14(a)**), soit qu'il se permette de substituer carrément un atome de vanadium (**Figure I.14(b)**). Par conséquent, les ions présentant une interaction électrostatique importante (tels que les ions alcalins) se positionnent entre les chaînes et agissent directement sur la double liaison $V=O$, tandis que les ions qui interviennent dans les liaisons covalentes et peuvent constituer seuls des polyèdres métal-oxygène (tels que SiO_2 , B_2O_3 ou GeO_2) sont incorporés aux chaînes de vanadate et remplacent les atomes de vanadium pour établir les ponts $V-O-M$ [52].

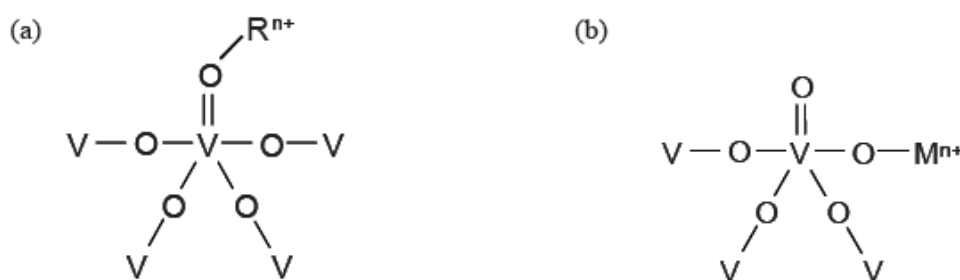


Figure I.14: Emplacements éventuels de l'ion ajouté dans les verres de vanadate : (a) position interstitielle, (b) position où un atome de vanadium est remplacé [64].

Des travaux récents effectués sur les verres de vanadate alcalino-terreux [51,55,65] ont permis de confirmer que la présence d'ions alcalino-terreux affecte la double liaison $V = O$. Comme l'avait suggéré par Dimitriev et al [64], ces ions alcalino-terreux seraient situés entre les couches de chaînes de vanadate, mais ils permettraient de détruire successivement les groupements VO_5 pour les transformer en tétraèdres VO_4 , qui seraient alors prédominants dans la structure (**Figure I.15**).

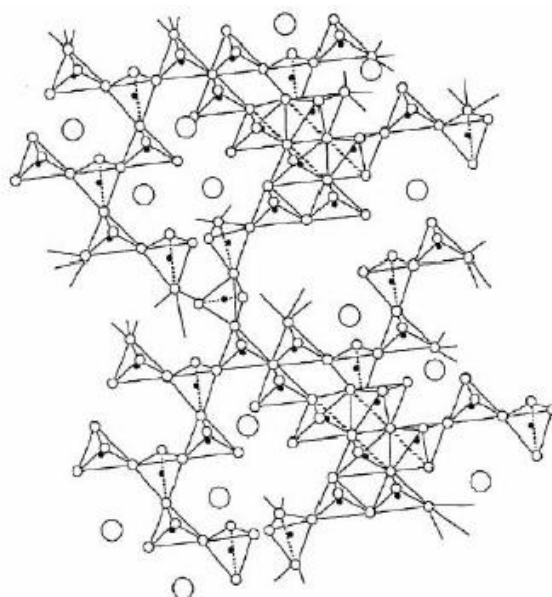


Figure I.15: Schéma de la structure des verres de vanadate alcalino-terreux suggéré par Hayakawa et al. [66].

Dans la **Figure I.15**, les atomes de vanadium ont des cercles remplis, les atomes d'oxygène sont indiqués par de petits cercles vides et les atomes alcalino-terreux ont de grands cercles vides.

I.6.3. Les verres borovanadates

Les verres borates sont des candidats prometteurs pour accueillir des ions de métaux de transition en raison de leur riche chimie impliquant la capacité du bore à modifier facilement sa coordination entre trois et quatre oxygènes. La formation d'une telle gamme d'environnements anioniques avec des borates coordonnés entre trois et quatre pourrait coordonner le cation du métal modificateur et affecter les environnements locaux autour des ions du métal de transition. La spectroscopie optique et infrarouge est considérée comme une méthode très sensible pour la caractérisation des variations spectrales dans les verres de borate contenant des ions de métaux de transition [67].

L'oxyde V_2O_5 forme facilement un verre lorsqu'il est mélangé à un deuxième oxyde formateur de verres [68]. Un meilleur réseau peut être formé en mélangeant plus d'un formateur de verres [69].

Dans les verres contenant deux formateurs de verres tels que B_2O_3 et V_2O_5 , le nombre de coordination et les connectivités des espèces de borate et de vanadate peuvent varier de manière complexe à la suite d'une modification lorsqu'un oxyde modificateur est ajouté au formateur du verre. La modification est généralement considérée comme la réaction de l'ion

O^{2-} , qui entraîne des changements structuraux, la création d'oxygène non pontant étant la première étape. Les changements structuraux complexes déterminent de manière critique les énergies de liaison, les groupes structuraux et les stabilités chimiques des entités structurales. Il est important d'examiner les conséquences de l'ajout de l'ion O^{2-} au réseau de borovanadate. Lors de l'ajout d'un oxyde modificateur à B_2O_3 , le réseau covalent de l'oxyde de bore amorphe subit des changements significatifs et influence particulièrement la rigidité du réseau [70].

L'étude spectroscopique des travaux déjà réalisés sur les verres de borovanadates [69,71,72], a révélé que BO_3 et BO_4 sont les unités structurales principales, avec une elongation V-O de VO_4 ou/et une vibration $V=O$ du groupe VO_5 . Selon des études de densité, IR et Raman, le groupe BO_3 commence à se transformer en groupes BO_4 lorsque la teneur en V_2O_5 augmente. Cela démontre que V_2O_5 entre dans la structure vitreuse en tant que modificateur et formateur de réseau [43,71–73].

Dans la continuité de notre travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux verres de borovanadate de calcium (étude du système $CaO-B_2O_3-V_2O_5$ et $CaO-B_2O_3-V_2O_5-Mn_2O_3$). Néanmoins, l'influence de l'ajout de vanadium et manganèse dans les verres de borate alcalino-terreux a été très peu examinée dans la littérature [63,69,71,74–76] et ne semble pas permettre de tirer des conclusions claires quant à la structure de ce type de matériau. Dans le cadre de ce travail, nous essayons d'apporter de nouveaux éléments pour une meilleure compréhension de la structure et des propriétés de ces verres spécifiques.

I.7. Applications des verres borovanadates

Les matériaux vitreux ont connu des progrès considérables au cours des dernières décennies, ayant des utilisations dans un large éventail de secteurs. L'amélioration de leurs performances est corrélée au désir de satisfaire des exigences. Les verres de borovanadate ont été étudiés et commercialisés pour une variété d'applications en vue de leurs propriétés physiques intéressantes, notamment leur durabilité chimique dans les milieux aqueux, leur résistivité thermique et leurs faibles températures de fusion lors du traitement [8,77]. Les propriétés et les applications des verres de borovanadate dépendent fortement de leur composition.

I.7.1. Domaine optique, photonique et optophotonique

Dans le secteur de l'optique, les verres borovanadate ont fait l'objet d'un intérêt particulièrement marqué [43,78]. Les composés optiques notamment les lentilles, les prismes et les fibres optiques peuvent être produits à partir des verres borovanadates. Ils servent à des applications optiques avancées en raison de leur transparence dans le proche infrarouge,

l'ultraviolet et le visible. Ces verres peuvent être utilisés comme milieux actifs pour les lasers à l'état solide [4,79,80]. La composition chimique des verres borovanadates permet de fabriquer des matériaux dopés avec des ions de terres rares en particulier le néodyme (Nd), l'erbium (Er), samarium (Sm) et praséodyme (Pr), qui produisent des faisceaux laser performants à différentes longueurs d'onde [81,82].

I.7.2. Domaine médical, protection contre les rayonnements

Les verres borovanadates sont utilisés dans le domaine médical de diverses manières, l'une des utilisations les plus importantes de ces verres dans ce domaine étant la protection contre les radiations. Le verre de protection contre les rayons a pour but de protéger les personnes qui utilisent des radio-isotopes ou des fenêtres d'imagerie diagnostique contre les rayonnements, tout en leur offrant une vision claire. Il protège également le personnel médical lorsqu'il pratique la radiologie, la fluoroscopie, la mammographie et la tomodensitométrie [83–85]. Les rayons X et les rayons gamma sont des photons qui transportent suffisamment d'énergie et peuvent ioniser le milieu qu'ils traversent, c'est pourquoi ces deux types de rayonnements sont appelés rayonnements ionisants. Les rayonnements ionisants sont principalement nocifs et potentiellement suffisants pour causer la mort. C'est pourquoi les scientifiques s'efforcent depuis plusieurs années de trouver une méthode pratique pour réduire la dose exposée en utilisant des types spéciaux de supports appelés matériaux de protection/blindage [86–88]. À titre d'exemple, on peut citer deux systèmes $30\text{Li}_2\text{O}-55\text{B}_2\text{O}_3-5\text{ZnO}-x\text{TiO}_2-(10-x)\text{V}_2\text{O}_5$ [89], $x\text{PbO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{V}_2\text{O}_5$ [90] qui ont été utilisés pour étudier la capacité de protection contre les rayonnements, ces deux systèmes ont montré des caractéristiques exceptionnelles pour des applications de protection contre les radiations.

I.7.3. Domaine électrochimique, stockage d'énergie

Étant donné que les préoccupations énergétiques augmentent et que la société a besoin de sources d'énergie plus durables et renouvelables, la capacité de stocker et de récupérer l'énergie de manière efficace est primordiale [91].

Dans le cadre de la transition des ressources énergétiques renouvelables, les accumulateurs occupent une place importante dans le stockage de l'énergie supplémentaire produite par les éoliennes ou les centrales solaires, ou dans la compensation des fluctuations de l'énergie. Dans cette perspective, les scientifiques ont développé de nouveaux matériaux qui offrent certainement une meilleure densité énergétique et une plus grande capacité de charge. Ces

matériaux, qui pourraient offrir un énorme potentiel pour doubler la capacité de la batterie lorsqu'ils sont utilisés comme matériau de cathode : les verres borovanadates [92–96].

Les propriétés multifonctionnelles adaptables des matériaux à base de V_2O_5 ont conduit à leur incorporation dans une variété d'applications de stockage d'énergie, optiques et électrocatalytiques [97–99]. Les verres borovanadates amorphes sont également intéressants pour une utilisation en tant que cathodes pour les batteries Li-ion [50,93], une alternative aux technologies de batteries alcali-ion [100–102], principalement en raison de la conductivité mixte ionique-électronique des matériaux qui dépend de leur contenu. Le vanadium possède plusieurs couples redox accessibles, ce qui permet d'obtenir une capacité théorique et une densité énergétique élevées peuvent incorporer jusqu'à trois ions Li par unité de V_2O_5 [50].

Kindle et al. [96] ont constaté que l'ajout d' Al_2O_3 au verre V_2O_5 - $LiBO_2$ pouvait stabiliser la structure du verre. Ils ont ensuite rapporté que le verre V_2O_5 - $LiBO_2$ - Al_2O_3 présentait une bonne stabilité de cycle en tant que matériau cathodique et que ses propriétés électrochimiques pouvaient être encore améliorées par broyage à billes, revêtement de carbone et traitement thermique [92]. Wang et al. [94] ont rapporté pour la première fois la stabilité du cycle de la cathode en verre Li_2O - V_2O_5 - B_2O_3 avec une forte teneur en vanadium à des densités de courant élevées et ont amélioré de manière significative sa capacité spécifique en la dopant avec du Fe_2O_3 . En outre, nous mentionnons deux autres systèmes utilisés par d'autres chercheurs : Li_2O - V_2O_5 - B_2O_3 - Bi_2O_3 [95] et $LiBO_2$ - V_2O_5 [93]. Ces verres de borovanadate sont très intéressants pour les applications de stockage de l'énergie, car ils ont des capacités spécifiques plus élevées que les cathodes des batteries lithium-ion commerciales.

I.7.4. Domaine photocatalytique

Récemment, des études ont été rapportées utilisant le verre comme photocatalyseur révélant que les verres de borate [103], de vanadate [104] et de borovanadate [77,105,106] présentent des propriétés photocatalytiques intrigantes.

Les matériaux vitreux auto-nettoyants ont fait l'objet d'une large attention du fait de leur simplicité d'utilisation, de leur coût économique et du temps qu'il faut pour prévenir ou éliminer les polluants de surface tout en conservant leur aspect esthétique [107].

I.8. Rappel bibliographique de quelques systèmes de verres borovanadates

Des travaux considérables ont été effectués sur les verres boratés contenant du V_2O_5 avec plusieurs autres composantes entraînant une variété de caractérisations physico-chimiques, structurales, optiques, électriques, diélectriques, magnétiques, etc.

I.8.1. Système binaire B_2O_3 - V_2O_5

Des verres de borate de vanadium ayant une teneur en oxyde de vanadium (V_2O_5) comprise entre 5 et 25 mol% ont été étudiés par Nattapol Laorodphan et al. [62]. Une vaste étude structurale comprenant des spectroscopies infrarouge et Raman, ainsi que des spectroscopies d'absorption des rayons X dans l'ultraviolet et à base de synchrotron, a été effectuée dans le cadre de cette étude. Les spectres d'absorption ultraviolet-visible et de rayons X ont révélé que l'état d'oxydation du vanadium est +V. Les auteurs ont montré que les environnements locaux de ce V^{5+} apparaissent sous deux formes, $[VO_4]$ et $[VO_5]$ avec une liaison double $V=O$, dans laquelle le nombre d'unités $[VO_5]$ augmente avec V_2O_5 . Ils ont observé également à partir des spectres IRTF et Raman la présence de ces sites vanadium dans tous les verres. En ce qui concerne l'environnement du bore, la présence de grandes structures bore-oxygène, y compris des unités diborate et pyroborate, sont indiqués.

I.8.2. Systèmes M_2O - B_2O_3 - V_2O_5 ($M= Li, K$)

La structure des verres de xK_2O -(90 -x) B_2O_3 -10 V_2O_5 (avec x comprise entre 10 et 50 mol%) est étudiée par Viswanatha et al. [75] à l'aide de la spectroscopie infrarouge et de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. L'étude a révélé que les changements structuraux sont dus à l'ajout d'un modificateur d'oxyde et la modification est basée sur le principe d'électronégativité de Sanderson, qui a conduit à la formation de $[B_2V_2O_9]^{2-}$.

O. Cozar et al. [108] ont étudié l'analyse RPE des verres de système contenant V_2O_5 , B_2O_3 et Li_2O . Cette analyse a indiqué l'apparition d'ions vanadium V^{4+} associés pour des compositions ayant $x \geq 20$ mol%. Ils ont conclu que le V_2O_5 devient un formateur de réseau avec le B_2O_3 à une concentration élevée $x \geq 20$ mol%.

De plus, dans le même système mais avec une composition différente, N.S. Saetova et al. [7] ont étudié la structure de ces verres par un ensemble de méthodes expérimentales et de simulation à savoir la résonance magnétique nucléaire et la dynamique moléculaire. Les résultats expérimentaux ont révélé que la proportion de bore à quatre coordinations augmente avec la teneur en vanadium, ce qui est également confirmé par la simulation de la dynamique

moléculaire et un modèle du réseau vitreux de ce système est construit sur la base de ces résultats.

I.8.3. Systèmes MO- Li₂O – B₂O₃- V₂O₅ (M= Mg, Ca, Sr, Ba)

Les analyse d'absorption optique, résonance de spin des électrons (RSE), thermoluminescence et spectroscopie infrarouge des systèmes MO-Li₂O-B₂O₃-V₂O₅ (avec M= Mg, Ca, Sr, Ba), ont été étudiées par R. Balaji Rao et N. Veeraiah [109]. Les spectres d'absorption optique et d'RSE ont montré que le vanadium est présent dans les deux états V⁵⁺ et V⁴⁺. Les ions V⁵⁺ occupent des positions de formation de réseau avec les unités structurales VO₅, tandis que les ions V⁴⁺ occupent des positions octaédriques (ou modificatrices) avec les complexes VO²⁺ dans tous les verres.

Les propriétés diélectriques comprennent la constante diélectrique, la perte diélectrique, la conductivité et la résistance à la rupture diélectrique a également été étudiée dans le cadre de cette recherche. Les résultats ont montré une diminution de tous les paramètres étudiés, qui ont indiqué une dépolymérisation croissante (ou un désordre croissant) du réseau du verre en raison de la présence d'une concentration accrue d'ions V⁴⁺ qui agissent comme des modificateurs.

I.8.4. Système Li₂O- Al₂O₃ – B₂O₃- V₂O₅

Une étude réalisée par Michael Kindle et al. [96] a élucidé le rôle de Al₂O₃ dans les verres de borovanadates. Les mesures de résonance magnétique nucléaire au cours de cette étude ont suggéré l'importance des liaisons V-O-Al et l'ajout d'alumine peut augmenter la fraction de V₂O₅ incorporée dans le verre et améliorer la stabilité du verre. Ils ont également indiqué que la majorité du vanadium est pentavalent (V⁵⁺) et que des quantités mineures de vanadium paramagnétique (V⁴⁺) sont présentes. D'après la spectroscopie photoélectronique à rayons X, la teneur en V⁴⁺ est estimée à <3%. Les auteurs de ce travail ont conclu à partir de résultats obtenus, que ces verres de borovanadates sont intéressants pour les applications de stockage d'énergie, puisqu'ils ont des capacités spécifiques plus élevées que les cathodes des batteries lithium-ion commerciales.

I.8.5. Système Li₂O- ZnO – B₂O₃- V₂O₅

Les propriétés physiques, thermiques et optiques des verres 30Li₂O-55B₂O₃-(15-x)ZnO-xV₂O₅ (avec 0 ≤ x ≤ 7,5) ont été examinées par Arya et al. [78]. Les résultats de l'énergie d'Urbach, les bandes optiques directes et indirectes ont diminué avec la diminution de la

quantité de vanadium, ce qui révèle que la présence d'ions vanadium introduit une structure plus ouverte et aléatoire sous forme de pores dans le réseau du verre. L'étude de la basicité optique et la polarisabilité de l'oxyde ont montré une diminution avec la baisse de la teneur en vanadium, ce qui implique que l'échantillon qui ne contient pas de vanadium donne moins d'électrons.

I.8.6. Système ZnO- B₂O₃- V₂O₅

L'effet de V₂O₅ sur la structure des verres avec une composition de (100-x)[0.33B₂O₃ -0.67 ZnO]-xV₂O₅, x = 0, 5, 10, 15 et 20, a été étudié par Huaxin Li et al. [110]. Les spectroscopies de Raman et IR, ainsi que ATD ont été utilisées dans la présente recherche. Les unités structurales [BO₃], [BO₄] et [VO₄] sont les polyèdres de coordination prédominants dans le verre de borovanadate étudié. Avec l'ajout de plus de V₂O₅, il y a substitution aléatoire des unités [BO₃] ou [BO₄] de ces groupes borates par des unités [VO₄], ce qui forme les groupes borovanadates. En même temps, la température de transition du verre diminue, ce qui est dû à la diminution de l'interconnexion des unités structurales et au remplacement des liaisons O-B-O par des liaisons O-V-O plus faibles.

I.8.7. Système SrO- B₂O₃- V₂O₅

Manford Chinkhota et al. [111] ont étudié les propriétés magnétiques par des mesures de susceptibilité magnétique, qui ont été effectuées entre 5 et 300 K sur des systèmes de verres contenant l'oxyde de vanadium-strontium-borate avec des concentrations de V₂O₅ supérieures à 50%. La susceptibilité magnétique de ces verres d'oxyde est composée d'une contribution paramagnétique indépendante de la température provenant du V₂O₅ et d'une contribution dépendant de la température de Curie-Weiss associée aux ions magnétiques V⁴⁺. Les températures de Curie-Weiss négatives entre 0 et 2,8 K pour les verres contenant plus de 50% de V₂O₅ ont indiqué une faible interaction antiferromagnétique entre les ions V⁴⁺.

Un autre travail sur le même système avec des compositions xV₂O₅-(40-x)SrO-60B₂O₃ et xV₂O₅-(60-x) B₂O₃-40SrO (avec x compris entre 0 et 20 mol %) est réalisé par Sindhu et al. [73]. Les propriétés électriques et optiques ont été étudiées sur ces verres. La bande interdite optique décroît avec l'augmentation de la quantité de V₂O₅ en raison de l'augmentation de la concentration d'oxygènes non pontants. Les résultats de la propriété électrique ont révélé que la conductivité DC augmente avec l'ajout de V₂O₅ en raison des changements structuraux provoqués par V₂O₅. L'énergie d'activation a montré une tendance opposée. Le changement de

conductivité et d'énergie d'activation avec la composition a indiqué que le processus de conduction passe d'ionique à polaire.

I.8.8. Système PbO- B₂O₃- V₂O₅

Les propriétés élastiques et structurales des verres xPbO-50B₂O₃-(50-x)V₂O₅ (avec x entre 20 et 49 mol%) ont été clarifiées par Narayana Reddy et al. [69]. L'analyse des spectres (IR) et de résonance magnétique nucléaire a indiqué la présence de groupements diborovanadate [B₂V₂O₉]²⁻ dans ces verres. Ils ont proposé que la structure du verre modifié reflète une structure de réseau formée par quatre unités de bore connectées, notamment [BO₄]⁻ et [B₂V₂O₉]²⁻. Par ailleurs, l'augmentation du module d'élasticité avec la concentration de l'oxyde modificateur PbO est compatible avec le modèle structural présenté.

Les propriétés de protection contre les rayons gamma ont également été étudiées pour le même système par Imen Kebailia et al. [90]. Les résultats ont révélé que les verres de borovanadate de Plomb offrent une capacité de protection contre les rayonnements qui s'améliore avec l'augmentation du pourcentage de PbO.

Abdelghany et al. [112] ont examiné l'absorption optique avant et après des irradiations gamma successives sur des verres contenant du PbO, du B₂O₃ et du V₂O₅. L'échantillon non dopé en vanadium a présenté de fortes bandes d'absorption UV en raison de la présence d'ions Pb²⁺ et d'impuretés inévitables sous forme d'ions traces. Tandis que, les échantillons dopés au V₂O₅ présentent des bandes visibles supplémentaires dues à la présence de divers états des ions vanadium (en particulier l'état V³⁺). Les auteurs ont conclu que l'ajout de V₂O₅ dans l'échantillon a permis d'obtenir des résultats très satisfaisants.

I.8.9. Système BaO- B₂O₃- V₂O₅

L'effet du vanadium sur les verres de borate de baryum a été examiné par Abdelghany et Ahmed Hammad [43]. D'après cette étude, les verres contenant du vanadium présentent de larges bandes d'absorption UV-visible par rapport au verre borate binaire. Ces bandes sont attribuées à la présence collective d'ions vanadium dans plus d'une valence et avec des ions V⁵⁺ prédominants à faible teneur en V₂O₅, mais sur les verres à forte teneur en V₂O₅, les vanadium trivalent et tétravalent sont distincts. Les données spectrales de l'RSE ont confirmé les résultats des spectres optiques. Il a été constaté également que les bandes interdites optiques directes et indirectes diminuent avec l'augmentation de la concentration d'ions de vanadium. Cette diminution est attribuée à des changements structuraux dans le réseau du verre.

I.8.10. Système $\text{BaF}_2\text{-Na}_2\text{O- B}_2\text{O}_3\text{- V}_2\text{O}_5$

De nouveaux verres de borovanadate appartenant au système de formule chimique $(60-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}20\text{Na}_2\text{O-xV}_2\text{O}_5$ où x est de 0 à 4 mol% ont été étudiés par Abouhaswa et al. [113]. Les propriétés physiques, optiques et magnétiques de ces verres ont été examinées. Selon les résultats, la bande interdite optique dans la transition directe (2.75-2.46 eV) est plus grande que dans la transition indirecte (2.36-1.97 eV). Et plus la concentration de V_2O_5 augmente, plus la bande interdite dans chaque transition diminue. Ils ont constaté que l'aimantation à saturation (M_s) et le moment magnétique (μ_B) ont augmenté avec la concentration de V_2O_5 jusqu'à $x = 2$ mol% et ont ensuite diminué, tandis que la coercivité (H_c) présente un comportement opposé.

I.8.11. Systèmes $\text{MO- Bi}_2\text{O}_3\text{- B}_2\text{O}_3\text{- V}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Ba, Ca}$)

Une étude structurale, thermique et optique sur les verres de borovanadate de bismuth dopé par le calcium a été réalisée par Asha Rani et al. [114]. Dans cette étude, ils ont montré que l'incorporation de CaO dans le verre augmente la température de transition vitreuse, indiquant une plus grande capacité de stabilité thermique. Les spectroscopies IRTF et Raman de tous les échantillons de verres ont confirmé que V_2O_5 forme un réseau avec des unités VO_5 . Au-delà de $x = 10$ mol %, la proportion d'oxygènes non pontants dans la matrice du verre augmente tandis que les unités VO_5 se transforment en unités VO_4 et que les unités BO_3 se transforment en unités BO_4 . Les verres élaborés dans cette étude ont présenté un critère de métallisation (0.249-0.304), une basicité optique élevée (1.164-1.238) et une polarisabilité des ions d'oxyde (3.304-3.869), indiquant que ces verres analysés sont susceptibles d'être de bons choix pour des applications optiques non linéaires.

Pavan Kumar Pothuganti et al. [115] ont étudiés les verres de composition $20\text{BaO-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(}70\text{-}x\text{)B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ (avec x entre 0 et 1 mol %). L'analyse infrarouge a confirmé la présence de sites de vanadium dans les échantillons de verres. Concernant les propriétés optiques étudiées dans ce travail, la bande interdite optique diminue et la basicité optique théorique augmente avec l'augmentation de la teneur en V_2O_5 , tandis que le critère de métallisation diminue. Ces verres peuvent avoir un comportement semi-conducteur amorphe et peuvent être employés dans l'électronique et les dispositifs de commutation de mémoire.

I.8.12. Système $\text{K}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{- B}_2\text{O}_3\text{- V}_2\text{O}_5$

Harshvadan Panchal [116] a étudié les propriétés structurales et électriques des verres de x $\text{K}_2\text{O} : (95-x)[\text{B}_2\text{O}_3 : 2\text{V}_2\text{O}_5] : 5 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (avec x compris entre 0 et 30 mol %). L'étude a montré

que ces matériaux vitreux ont révélé des changements structuraux et ont confirmé la nature semi-conductrice de type n .

I.8.13. Système CuO-P₂O₅- B₂O₃- V₂O₅

Des échantillons de verres contenant trois formateurs du verre V₂O₅, P₂O₅ et B₂O₃ dopés au CuO ont été synthétisés et étudiés par Issever et al. [4]. Sur la base des études optiques et thermiques réalisées dans ce travail, les auteurs ont conclu que les verres préparés dopés au Cu peuvent être utilisés comme filtres IR, matériaux semi-conducteurs en optoélectronique et également dans les systèmes d'énergie solaire.

I.8.14. Systèmes La₂O₃-BaO- Bi₂O₃- B₂O₃- V₂O₅

Une recherche sur les propriétés mécaniques et la protection contre les radiations, des verres de borovanadate de lanthane et de baryum contenant différentes quantités d'oxyde de bismuth (Bi₂O₃) a été menée par Recep Kurtulus et al. [117]. Les propriétés mécaniques en termes de modèle de Mackenzie Makishima ont montré que le module de Young, le module de masse, le module de cisaillement et le module longitudinal sont diminués avec l'ajout de plus de Bi₂O₃ au lieu de B₂O₃. Les auteurs ont indiqué que, d'après les caractéristiques des calculs de protection contre les rayonnements, le système de verres préparé dans le cadre de cette étude pouvait être considéré comme un matériau alternatif de protection contre les rayonnements.

I.9. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons exposé des généralités sur les verres, y compris leur définition, les éléments constitutifs de la formation du verre et les conditions de formation du verre. Nous avons également décrit le phénomène de transition vitreuse et la manière dont la température T_g est déterminée. En outre, un aperçu sur les verres de borovanadate a été présenté pour mieux comprendre leurs structures et leurs propriétés physico chimiques.

Les objectifs généraux de la thèse sont de synthétiser de nouveaux systèmes appartenant aux verres borovanades et d'étudier leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques : optiques, diélectriques, électriques et magnétiques, ainsi que leur application dans le domaine de la photocatalyse pour la dégradation des colorants.

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Introduction

Nous décrivons dans ce chapitre la méthode d'élaboration des échantillons et les diverses techniques d'analyse et de caractérisation utilisées dans le contexte de cette thèse. Nous commencerons par les techniques de caractérisation structurale et microstructurale, y compris la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Ensuite, nous présenterons une brève description des températures caractéristiques des matériaux vitreux et le principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), ainsi que le protocole expérimental des mesures de la densité, le volume molaire et la durabilité chimique. Nous décrivons également les caractéristiques et les principes des spectroscopies d'absorption IR, Raman et des spectroscopies de transmission, de réflexion UV-VIS-PIR. Les mesures électriques, diélectriques, magnétiques et l'application photocatalytique des verres seront décrites en détail.

II.2. Elaboration des verres

Les produits de départ utilisés pour synthétiser les deux systèmes de verres étudiés dans ce travail ont été choisis avec une très haute pureté comme indiqué sur le **Tableau II.1**.

Tableau II.1: Caractéristiques des précurseurs utilisés dans la synthèse des verres.

Produits	Pureté	Origine
Acide borique (H_3BO_3)	99,8 %	Scharlau
Pentoxyde de vanadium (V_2O_5)	+99 %	Acros organics
Carbonate de calcium (CaCO_3)	+99 %	VWR Chemicals
Oxyde de manganèse (Mn_2O_3)	99 %	Alfa aesar

Les matériaux vitreux des systèmes $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ et $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Mn}_2\text{O}_3$ sont préparés par la méthode classique de trempe rapide à l'état fondu dans l'air pour éviter toute cristallisation.

II.3. Techniques expérimentales

II.3.1. Analyse radiocristallographique

Les ondes électromagnétiques, notamment les rayons X, qui interagissent avec le milieu périodique de la matière cristallisée, provoquent des phénomènes de diffraction. La diffraction

des rayons X des poudres est fréquemment appliquée pour identifier les solides. Le mot "poudre" désigne simplement une collection de cristallites aux orientations aléatoires, suffisamment importantes pour assurer l'obtention de tous les plans réticulaires. Lorsque des rayons X monochromatiques de longueur d'onde sont projetés vers un objet sous un angle d'incidence θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal servent de miroirs parallèles et réfléchissent l'onde électromagnétique, ce qui provoque un phénomène de diffraction. Seulement lorsque les contributions des plans successifs se trouvent en phase (interférence consécutive), ou lorsque la loi de Bragg est vérifiée.

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

où d est la distance interréticulaire, θ est l'angle selon lequel l'interférence constructive se forme, n est un nombre entier définissant l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé.

Cette méthode présente un avantage considérable en permettant de déterminer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. En revanche, elle ne permet pas en général de distinguer les composés amorphes. Cette méthode est complémentaire de l'analyse élémentaire [118]. Les matériaux amorphes se différencient des matériaux cristallisés du fait de l'absence de microstructures et de la non-existence d'un ordre atomique à longue distance, qui se traduisent par l'absence de raies de diffraction et la présence de halos de diffusion sur un diffractogramme à rayons X.

Dans ce travail, les composés préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide d'un diffractomètre (LabX XRD-6100 Shimadzu) de la plate-forme du département de chimie de la Faculté des Sciences de Rabat (**Figure II.1**). Les spectres de diffraction RX de nos échantillons de verres ont été enregistrés à température ambiante sous rayonnement de cuivre ($\lambda K\alpha = 0,15406$ nm), dans le domaine de l'angle 2θ compris entre 10° et 70° et avec une vitesse de balayage de 2 degrés/min et un pas de $0,04^\circ$. Les mesures ont été effectuées sur une poudre déposée sur un porte échantillon en verre.



Figure II.1: Diffractomètre à rayons X (LabX XRD-6100 Shimadzu).

II.3.2. Microscopie Electronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une des techniques de choix pour analyser les surfaces des échantillons. Un MEB typique se compose d'un canon à électrons qui émet des électrons et les fait accélérer par une anode, de lentilles électromagnétiques qui focalisent les électrons, d'une chambre à vide qui accueille l'échantillon et d'une sélection de détecteurs qui recueillent les signaux émis par l'échantillon [119]. La **Figure II.2** présente les principaux composants d'un microscope électronique à balayage.

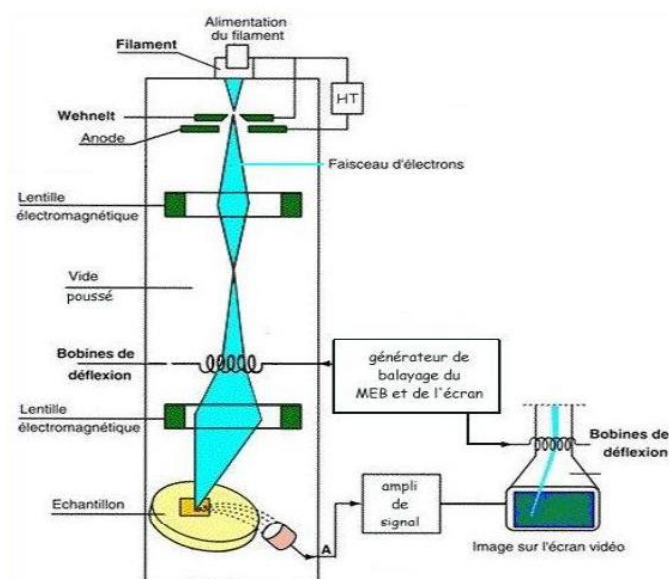


Figure II.2: Représentation schématique du microscope électronique à balayage [120].

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'utiliser le mécanisme d'interaction entre les électrons et la matière pour créer des illustrations de la surface d'un échantillon. Il se base principalement sur la détection des électrons secondaires qui surgissent de la surface sous l'influence d'une très petite brosse d'électrons primaires qui balaie la surface examinée. Il permet de créer des images avec une très large plage de profondeur de champ et un pouvoir de séparation très précis. Pour capturer les images, les électrons secondaires sont collectés à l'aide d'un détecteur composé d'un scintillateur et d'un photomultiplicateur. Le MEB utilise également les autres modes d'interaction des électrons primaires avec les échantillons, notamment les électrons rétrodiffusés, l'absorption des électrons primaires et les émissions de photons de rayons X [120].

Dans ce projet, le MEB a été utilisé à des fins d'imagerie simple pour visualisée et analysée la surface de nos échantillons de verres. L'instrument utilisé est un microscope Thermo Fisher Apreo C, couplé à un analyseur de type EDS Bruker XFlash 6-30, du Département de Chimie Appliquée et Environnementale de la Faculté des Sciences et de l'Informatique, Université de Szeged- Hongrie (**Figure II.3**).



Figure II.3: Spectrophotomètre électronique à balayage Bruker XFlash 6-30.

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique d'analyse complémentaire à la microscopie électronique à balayage (MEB). Associée à cet équipement d'imagerie, la spectroscopie à dispersion d'énergie permet d'effectuer une étude élémentaire de surfaces d'un diamètre de l'ordre du nanomètre.

II.3.3. Analyse Calorimétrie Différentielle à Balayage.

La calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC, est un outil thermodynamique qui permet d'évaluer directement l'absorption d'énergie thermique qui se produit dans un échantillon lors d'une augmentation ou d'une diminution régulée de température [121,122]. C'est une technique d'analyse thermique qui étudie la façon dont la capacité thermique (C_p) d'un matériau est modifiée par la température. La calorimétrie présente de nombreux avantages. De nombreuses modifications des propriétés ou des structures d'un matériau s'accompagnent d'une libération ou d'une consommation d'énergie. Cette énergie est généralement d'une magnitude et d'un taux suffisants pour être facilement détectée. Grâce à sa rapidité, sa simplicité et sa disponibilité, la DSC est devenue un outil standard universellement utilisé pour caractériser les propriétés thermodynamiques et cinétiques, les transitions de phase et l'évolution des propriétés. Aujourd'hui, la DSC est la méthode d'analyse thermique la plus utilisée. En outre, la DSC est l'appareil le plus couramment utilisé pour la caractérisation des polymères, des médicaments, des matériaux amorphes et des matériaux géologiques [123].

Un échantillon de masse connue est soumis à un changement de température et les variations de sa capacité calorifique sont suivies comme des changements dans le flux de chaleur, permettant de détecter les phénomènes exothermiques et endothermiques comme la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion. À cet égard, un échantillon examiné et un échantillon de référence doivent être disposés dans un appareil DSC et soumis à un changement simultané de température, comme le montre la **Figure II.4**.

Dans ce contexte, la différence des quantités de chaleur qui est indispensable pour élever la température des deux échantillons est mesurée en fonction du temps. Les valeurs des températures de transition vitreuse, des points de cristallisation et d'autres paramètres sont obtenues à partir des données d'un traitement supplémentaire.

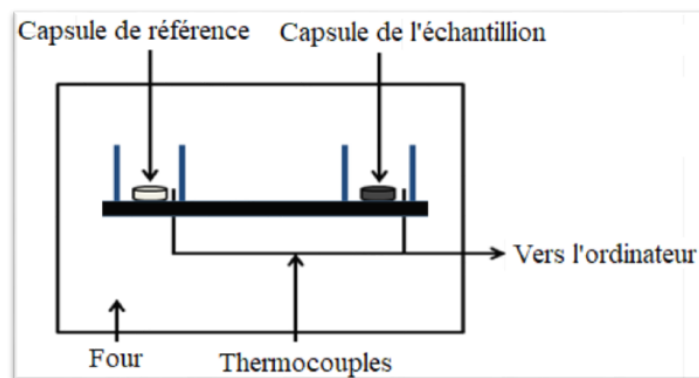


Figure II.4: Illustration du processus de la technique DSC.

La température de transition vitreuse (T_g) de nos échantillons vitreux a été déterminée à partir des thermogrammes DSC, qui ont été établis à l'aide d'un appareil DSC- Setaram 121 au sein du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO) de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat (**Figure II.5**) et aussi à l'aide de l'appareil DSC-60Plus Shimadzu de la plate-forme du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de Rabat (**Figure II.6**). Un morceau du verre solide est mis dans un creuset et les expériences sont réalisées à des températures allant jusqu'à 600-700°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.



Figure II.5: Photo de l'appareil DSC- Setaram 121.



Figure II.6: Photo de l'appareil DSC-60Plus Shimadzu.

II.3.4. Mesures de densités

La masse volumique (ρ), est un concept de base et fondamental en physique. La densité d'un matériau est définie comme sa masse par unité de volume. En d'autres termes, la densité est le rapport entre la masse et le volume ou la masse par unité de volume. Elle mesure la quantité de "matière" qu'un objet contient dans une unité de volume mètre cube ou centimètre cube. La densité est essentiellement une mesure du degré d'entassement de la matière.

Il y a différentes méthodes pour la détermination de la densité, les plus couramment employées étant la méthode de poussée d'Archimède et la Pycnométrie. Les densités de nos échantillons de verres sont déterminées à l'aide d'une balance analytique Denver instrument S-64 (**Figure II.7**) en utilisant Diéthylphthalate ($C_{12}H_{14}O_4$) comme liquide d'immersion à une température ambiante. Les poids des échantillons sont mesurés à la fois à l'air et dans le solvant diéthylphthalate de masse volumique connue. L'incertitude expérimentale de ces mesures est estimée à $\pm 0,001$.

La masse volumique du verre (ρ) est déterminée à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = \rho_s \times \frac{m_a}{(m_a - m_s)}$$

où m_a est le poids de l'échantillon dans l'air (g), m_s est le poids immergé de l'échantillon dans le diéthylphthalate (g), et ρ_s est la masse volumique du diéthylphthalate à température ambiante ($1,120 \text{ g/cm}^3$).

Le volume molaire (V_M) de chaque verre a ensuite été calculé à l'aide de la masse volumique du verre selon la formule suivante :

$$V_M = \frac{M}{\rho}$$

M : masse molaire du verre.



Figure II.7: Dispositif expérimental de la méthode.

II.3.5. Etude de la durabilité

La durabilité chimique peut être définie comme la capacité de la surface d'un matériau à résister aux attaques de différents réactifs chimiques tels que les acides, les alcalis, l'humidité ou toute substance en contact avec eux, qui entraînent une diminution des performances par rapport à la durabilité prévue [1].

Pour évaluer la durabilité chimique dans ce travail, nous avons suivi au cours des changements du temps d'immersion, la perte de masse et le pH de la solution en fonction de la composition de nos verres (le pH a été mesuré à l'aide d'un pH mètre IC3505). Les matériaux préparés ont été polis, nettoyés et pesés à l'aide d'une balance numérique analytique Denver instrument S-64. La surface des échantillons a été mesurée avant d'être attaqués et complètement immergés à température ambiante dans les solutions d'altération. Après chaque expérimentation, nous retirons l'échantillon de la solution de lixiviation, nous l'essuyons et nous le nettoyons avec de l'eau distillée afin d'éliminer la solution de surface.

Le taux de dissolution DR a été déterminé à partir de la perte de masse selon la formule suivante :

$$DR = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

Où Δm est la perte de masse (g), S est la surface (cm^2) avant dissolution, et t est le temps d'immersion (min).

II.4. Caractérisation structural et optiques

II.4.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui repose sur l'absorption de la radiation infrarouge par le matériau étudié. Les substances chimiques qui se trouvent dans le matériau peuvent être identifiées en détectant des vibrations spécifiques. La spectroscopie vibrationnelle permet d'étudier toutes les interactions matière-rayonnement qui entraînent des modifications des mouvements vibratoires des molécules. L'étude de ces vibrations est cruciale pour la compréhension des différentes propriétés physiques des différentes combinaisons moléculaires impliquant les états vibrationnels des molécules et contribue de manière importante à la compréhension de leur structure. Le domaine infrarouge de 4000 à 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie vibratoire des molécules.

Les modes de vibration actifs dans l'infrarouge sont établis par la théorie des groupes. Le positionnement de ces bandes d'absorption repose essentiellement sur la masse des atomes et sur leur différence d'électronégativité. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée possède un groupe de bandes d'absorption caractéristiques qui ont permis de l'identifier. La spectroscopie infrarouge est une technique hautement sélective, chaque molécule est caractérisée par plusieurs bandes d'absorption propres aux composés étudiés et correspondent aux différents modes de vibration de la molécule. Les spectres infrarouges des matériaux vitreux sont obtenus grâce à l'absorption de la lumière ou à la réflexion sur la surface.

Un spectromètre IRTF se compose de cinq parties principales, comme illustré dans la **Figure II.8**.

L'interféromètre de Michelson, qui permet de manipuler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence distincte, reçoit le faisceau infrarouge de la source. Le faisceau modifié est ensuite réfléchi vers l'échantillon, où se produit l'absorption par les deux miroirs de l'interféromètre. Lorsque le faisceau atteint le détecteur, il devient un signal électrique.

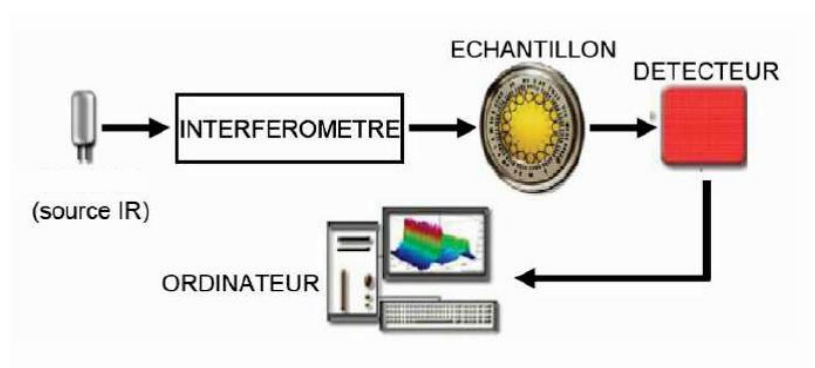


Figure II.8: Schéma des composants du spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier [124].

Dans la présente étude, tous les spectres de transmission infrarouge des verres ont été mesurés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker Platinum-ATR du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO) de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat (**Figure II.9**), dans le domaine des nombres d'ondes de 4000 à 400 cm^{-1} .

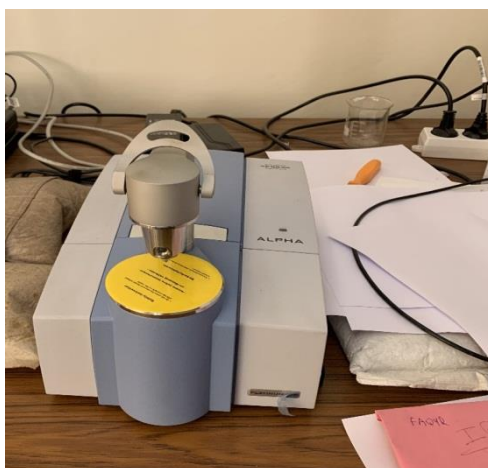


Figure II.9: Spectromètre Bruker Platinum-ATR

II.4.2 Spectroscopie de diffusion Raman

L'analyse Raman, découverte par le physicien indien C.V. Raman [125], est une technique spectroscopique largement utilisée pour déterminer les modes de vibration des molécules dans les matériaux [126,127]. Elle est couramment utilisée en chimie pour fournir une empreinte structurale permettant d'identifier les molécules. Les photons provenant d'un laser monochromatique sont projetés sur un échantillon et se diffusent de manière élastique (diffusion de Rayleigh, 99,999 %) ou inélastique (diffusion de Raman, 0,001 %). L'analyse

Raman est une technique de caractérisation basée sur l'effet Raman résultant de l'interaction des radiations diffusées de manière inélastique avec les vibrations moléculaires [128]. La spectroscopie Raman permet de mesurer la longueur d'onde et l'intensité de la lumière diffusée de manière inélastique sur un échantillon. La diffusion inélastique signifie que la fréquence des photons d'une lumière monochromatique change lors de l'interaction avec un échantillon.

Dans la spectroscopie Raman, un photon incident, d'énergie $h\nu_L$ où h est la constante de Planck et ν_L la fréquence du laser d'excitation, excite une molécule dans un état virtuel dont l'énergie est inférieure à celle d'une transition électronique, un nouveau photon est créé et diffusé à partir de ce niveau virtuel. Si une molécule commence dans l'état fondamental vibratoire, l'état final peut être soit l'état fondamental vibratoire, appelé diffusion Rayleigh, soit un état vibratoire excité, appelé diffusion Stokes-Raman. Lorsque le photon diffusé a moins d'énergie que le photon primaire, on parle de diffusion Stokes ; lorsque le photon diffusé a plus d'énergie, on parle de diffusion anti-Stokes [128]. Dans la diffusion Stokes-Raman, les photons perdent de l'énergie par excitation d'une vibration à l'intérieur de la molécule de l'échantillon et la lumière diffusée apparaît à une fréquence inférieure à celle du photon incident. Dans ce cas, la lumière diffusée par Raman aura une énergie de $h(\nu_L - \nu_R)$, où ν_R est la fréquence de la lumière diffusée par Raman. La molécule peut également commencer dans un état vibratoire excité et passer, via l'état virtuel, à l'état vibratoire de base. Ce processus est appelé diffusion Raman anti-Stokes. Dans ce cas, les photons gagnent de l'énergie grâce aux vibrations moléculaires et le signal diffusé apparaît à une fréquence plus élevée. Dans la diffusion Raman anti-Stokes, la lumière Raman diffusée aura une énergie de $h(\nu_L + \nu_R)$. Les processus de diffusion Rayleigh, Stokes-Raman et anti Stokes Raman sont représentés schématiquement dans la **Figure II.10**. Les déplacements Raman ($\Delta\omega$) sont en général exprimés en nombres d'ondes et sont déterminés de la manière suivante.

$$\Delta\omega = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda}$$

où (λ_1) est la longueur d'onde du photon incident et (λ) est la longueur d'onde diffusée.

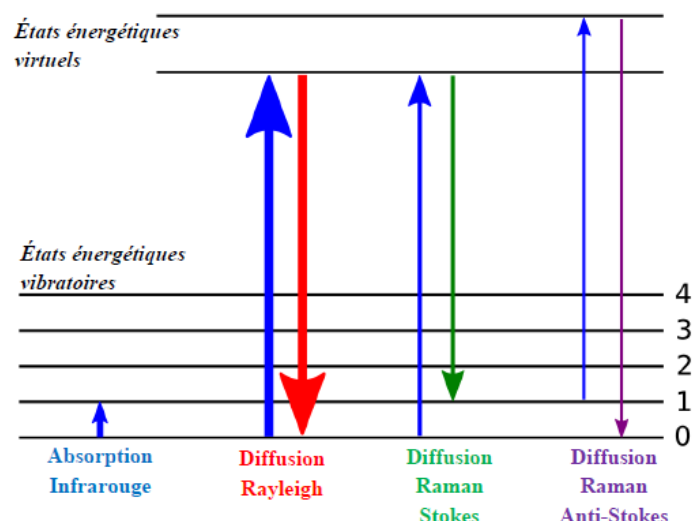


Figure II.10: Transitions responsables de la génération d'un spectre Raman [129].

Les différents groupes structuraux dans divers types de matériaux peuvent être déterminés à l'aide de l'analyse non destructive de Raman. Dans les matériaux vitreux généralement, les spectres Raman sont principalement caractérisés par un élargissement des bandes de vibration en raison du désordre dans le matériau et par conséquent, dans les répartitions angulaires des vibrations envisagées. La nature amorphe des verres rend le traitement des modes actifs Raman difficile et l'identification des groupements est faite à partir d'une comparaison avec des verres existants.

Les spectres Raman utilisés dans notre étude ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Raman intelligent DXR2 du Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) (**Figure II.11**) avec une source laser (633nm) comme lumière d'excitation, et la puissance du laser à la surface de l'échantillon était de 6,0 mW. Les spectres ont été mesurés entre 200 et 4000 cm^{-1} , toutefois nous avons travaillé uniquement dans l'intervalle entre 300 et 1600 cm^{-1} , dans lequel les modes vibrationnels de nos échantillons sont actifs.



Figure II.11: Appareillage du spectromètre Raman DXR2.

II.4.3. Spectrophotomètre UV-Visible-PIR

La technique spectroscopique appelée spectroscopie ultraviolet-visible-proche infrarouge est l'une des méthodes instrumentales les plus anciennes de l'analyse chimique, qui consiste à utiliser des photons ayant des longueurs d'onde dans le spectre ultraviolet (100 nm - 400 nm), visible (400 nm - 750 nm) ou proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Les principales parties du spectromètre consistent en une source de lumière, un porte-échantillon, un monochromateur pour l'analyse de la lumière et un détecteur. Les molécules, les ions ou les complexes sont capables de passer par une ou plusieurs transitions électroniques lorsqu'ils sont exposés à des rayonnements dans ces domaines. La présente technique est l'une des techniques de spectroscopie électronique.

Le principe de la mesure repose notamment sur une comparaison entre le signal optique capté avant (I_0) puis après (I) la traversée dans l'échantillon. Lorsque la lumière traverse l'échantillon avec une intensité initiale I_0 , elle est absorbée par les molécules de l'échantillon et l'intensité transmise (I) est détectée. La transmittance est donnée comme suit [130]:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Et l'absorbance a été obtenue à partir de la transmittance optique, l'absorbance étant le logarithme négatif de la transmittance comme suit :

$$A = -\text{Log}(T)$$

Dans le présent travail, nos matériaux vitreux des deux systèmes ont été étudiés à l'aide du spectrophotomètre UV-Vis-NIR JASCO V-670 du Laboratoire de Physique de La Matière Condensée (LPMC), Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France (**Figure II.12**) à température ambiante, dans une gamme de longueurs d'onde allant de 200 nm à 1200 nm et avec une vitesse de balayage de 200 nm/min. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons sous forme de bloc de verre de quelques millimètres en épaisseur.

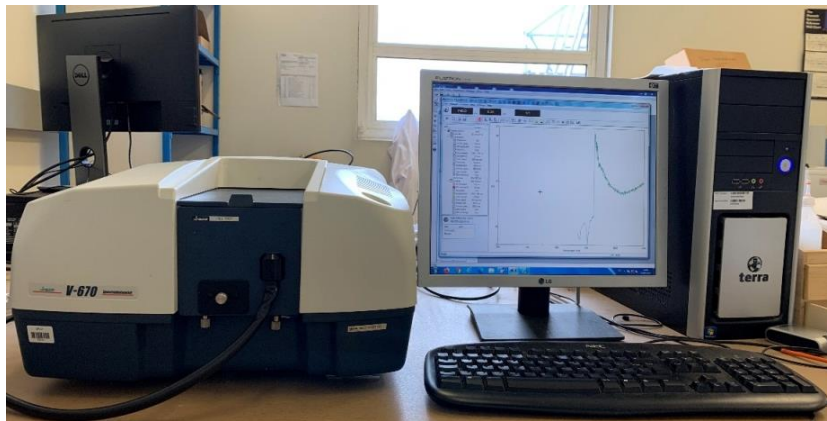


Figure II.12: Spectrophotomètre UV JASCO V-670.

II.5. Propriétés électriques et diélectriques

II.5.1. Principe

Les matériaux diélectriques sont des composés qui ne conduisent pas l'électricité. Du fait de l'absence de charges mobiles, un tel matériau est considéré comme étant parfaitement isolant. La **Figure II.13** présente le schéma de la mesure diélectrique.

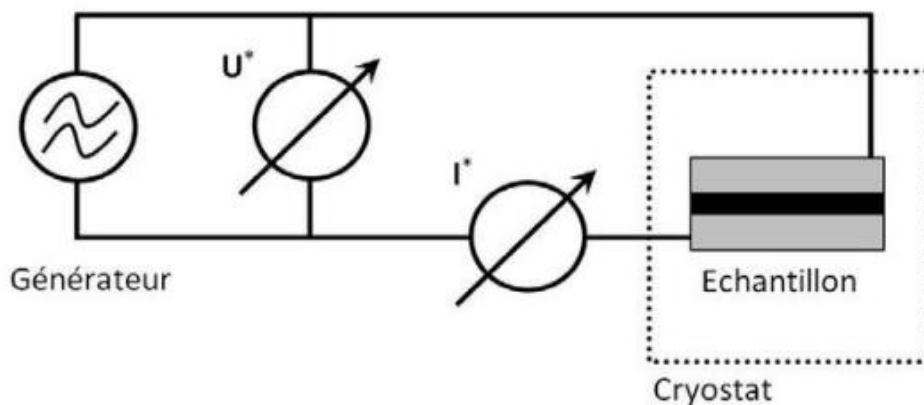


Figure II.13: Schéma du principe d'une mesure diélectrique [131].

L'échantillon est placé entre les plaques d'électrodes supérieure et inférieure pour former une structure de condensateur. Une tension U_0 avec une fréquence de $\omega/2\pi$ est appliquée à l'échantillon. Dans le même temps, l'échantillon génère un courant I_0 à la même fréquence. En raison de l'effet de capacité, il y aura une différence de phase ϕ entre le courant et la tension. La relation entre la tension U_0 et le courant I_0 dépend des propriétés électriques (constante diélectrique et conductivité) et de la géométrie des échantillons [132]. La relation entre la tension et le courant peut être exprimée par la formule suivante :

$$U = U_0 \times e^{(i\omega t)}$$

$$I = I_0 \times e^{(i(\omega t + \phi))}$$

Pour les échantillons dont la réponse électrique est linéaire, l'impédance complexe peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - i Z''(\omega) = \frac{U}{I}$$

où (Z') désigne la partie réelle de l'impédance complexe et la résistance, alors que (Z'') désigne la partie imaginaire et la réactance.

La constante diélectrique peut être calculée à partir de l'impédance :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - i \epsilon'' = \frac{1}{i \omega Z^*(\omega) C_0}$$

où C_0 représente la capacité géométrique. La relation entre la conductivité et la constante diélectrique peut être exprimée par la formule suivante :

$$Q \sigma^* = \sigma' - i \sigma'' = i 2\pi f \epsilon_0 (\epsilon^* - 1)$$

II.5.2. Appareillage

Les mesures diélectriques et électriques des matériaux élaborés au cours de ce travail ont été réalisées sur des verres polis avec du papier abrasif pour obtenir des surfaces planes. Les surfaces de chaque échantillon ont ensuite été couvertes de pâte d'argent afin d'obtenir des électrodes de haute performance. Les données relatives à la capacitance (C) et à la perte ont été mesurées à l'aide d'un appareil de mesure LCR, HP 4284A du Laboratoire des matériaux innovants, de l'énergie et du développement durable (IMED-Lab) de l'Université Cadi Ayyad

de Marrakech, à des fréquences allant de 100 Hz à 1 MHz et sur une plage de température allant de 25 à 470°C. Sur la base de ces données, la permittivité (ϵ_r), le facteur de perte ($\tan \delta$), la conductivité électrique (σ_{ac}) et l'énergie d'activation (E_a) ont été calculées.

II.6. Propriétés magnétiques

II.6.1. La susceptibilité magnétique

Les matériaux magnétiques sont des matériaux qui peuvent s'aimanter dans un champ magnétique, autrement dit qui créent leur propre champ magnétique. La susceptibilité correspond à la réaction d'un matériau à un champ magnétique imposé. Au niveau de la physique, il s'agit de la relation entre le champ magnétique (H) et l'aimantation d'un corps ciblé (M). Plus généralement, l'aimantation est une fonction linéaire du champ magnétique utilisé, définie comme le moment magnétique par unité de volume, qui est proportionnelle au champ magnétique appliqué :

$$M = \chi H$$

Où χ est la susceptibilité magnétique et H est le champ magnétique appliqué.

Les matériaux qui présentent une susceptibilité magnétique négative $\chi < 0$, sont appelés diamagnétiques et sont indépendants de la température, contrairement aux matériaux ayant une susceptibilité magnétique positive $\chi > 0$ et dépendants de la température qui sont appelés paramagnétiques.

II.6.2. Les types de comportements magnétiques

Le magnétisme provient des mouvements orbitaux et de spin des électrons et de la manière dont les électrons interagissent entre eux. La meilleure façon de présenter les différents types de magnétisme est de décrire comment les matériaux réagissent aux champs magnétiques. Toute matière est magnétique, c'est simplement que quelques matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres. La principale différence réside dans le fait que dans certains matériaux, il n'y a pas d'interaction collective entre les moments magnétiques atomiques, alors que dans d'autres matériaux, il y a une très forte interaction entre les moments atomiques. Tous les matériaux peuvent être classés en fonction de leur comportement magnétique, dans l'une des cinq catégories qui dépendent de leur susceptibilité magnétique globale.

II.6.2.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété fondamentale de toute substance, même si elle est généralement très faible. Il est dû au comportement inactif des électrons en orbite lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique appliqué. Dans un matériau diamagnétique, les atomes ne présentent pas de moment magnétique net lorsqu'il n'y a pas de champ appliqué. En revanche, sous l'influence d'un champ appliqué (H), les électrons en rotation se déplacent et ce mouvement, qui est un type de courant électrique, produit une magnétisation (M) dans la direction opposée à celle du champ appliqué. En outre, les matériaux diamagnétiques sont caractérisés par une très basse susceptibilité molaire qui est négative de l'ordre de -1 à -10^{-4} emu.mol⁻¹, cette valeur est souvent utilisée pour corriger les contributions paramagnétiques [133].

II.6.2.2. Paramagnétisme

Il existe plusieurs théories du paramagnétisme, qui sont valables pour des types de matériaux spécifiques. Le modèle de Langevin, qui s'applique aux matériaux dont les électrons localisés n'interagissent pas, indique que chaque atome possède un moment magnétique orienté de manière aléatoire sous l'effet de l'agitation thermique. L'application d'un champ magnétique crée un léger alignement de ces moments et une faible magnétisation dans la même direction que le champ appliqué. Lorsque la température augmente, l'agitation thermique s'intensifie et il devient plus difficile d'aligner les moments magnétiques atomiques, d'où une diminution de la susceptibilité. Ce comportement est connu sous le nom de loi de Curie et la susceptibilité d'un matériau suit cette loi $\chi = C/T$, où C est une constante matérielle appelée constante de Curie et T représente la température en K [134].

Dans certains cas, la loi de Curie ne sera pas complètement respectée. En fait, la loi de Curie est un cas particulier de la loi plus générale de Curie-Weiss $\chi = C/(T-\theta)$, qui contient une constante de température (θ). Dans cette formule, θ peut être positif, négatif ou nul. Il est évident que lorsque $\theta = 0$, la loi de Curie-Weiss est équivalente à la loi de Curie. Cependant, lorsque θ n'est pas nul, il existe une interaction entre les moments magnétiques voisins et le matériau n'est paramagnétique qu'à partir d'une certaine température de transition. Si θ est positif, le matériau est ferromagnétique en dessous de la température de transition et la valeur de θ correspond à la température de transition appelée la température de Curie T_C . Si θ est négatif, le matériau est antiferromagnétique en dessous de la température de transition connue sous le nom de température de Néel T_N , mais la valeur de θ n'est pas liée à T_N .

II.6.2.3. Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est possible uniquement lorsque les atomes sont disposés dans un réseau et que les moments magnétiques atomiques interagissent pour s'aligner parallèlement les uns aux autres. La théorie classique explique cet effet par la présence d'un champ moléculaire à l'intérieur du matériau ferromagnétique, qui a été proposé pour la première fois par Weiss. Ce champ est suffisant pour magnétiser le matériau jusqu'à saturation. Contrairement aux matériaux paramagnétiques, les moments atomiques de ces matériaux présentent des interactions très fortes. Les matériaux ferromagnétiques présentent un alignement parallèle des moments, ce qui se traduit par une magnétisation nette importante, même en l'absence de champ magnétique.

Lorsque les matériaux ferromagnétiques sont chauffés, l'agitation thermique des atomes implique que le degré d'alignement des moments magnétiques atomiques diminue et par conséquent l'aimantation à saturation diminue également. Par la suite, l'agitation thermique devient importante et le matériau devient paramagnétique ; la température de cette transition est la température de Curie (T_C). Au-dessus de la T_C , la susceptibilité varie selon la loi de Curie-Weiss.

II.6.2.4. Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques sont très semblables aux matériaux ferromagnétiques, mais les interactions d'échange entre atomes voisins entraînent un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques. Cela signifie qu'ils se débarrassent du magnétisme de l'autre. Par conséquent, le champ magnétique s'annule et le matériau semble se comporter de la même manière qu'un matériau paramagnétique. L'indice de l'antiferromagnétisme, que ces matériaux deviennent paramagnétiques au-dessus d'une température critique, appelée température de Néel (T_N). Au-dessus de T_N , la susceptibilité obéit à la loi de Curie-Weiss, mais avec un intercept θ négatif indiquant des interactions d'échange négatives.

II.6.2.5. Ferrimagnétisme

Dans les matériaux ferrimagnétiques, les interactions d'échange conduisent à un alignement parallèle des atomes dans certains sites et à un alignement antiparallèle dans d'autres. En outre, les moments magnétiques ne sont pas égaux et donnent lieu à un moment magnétique net. Le ferrimagnétisme est similaire au ferromagnétisme dans son comportement :

aimantation spontanée, températures de Curie et hystérésis. Toutefois, les matériaux ferrimagnétiques présentent généralement des aimantations à saturation plus faibles.

La **Figure II.14** illustre les orientations des moments magnétiques pour les matériaux antiferromagnétiques, ferromagnétiques et ferrimagnétiques



Figure II.14: Orientation des moments magnétiques pour les matériaux (a) ferromagnétique, (b) antiferromagnétique et (c) ferrimagnétique.

II.6.3. Appareillage

Les mesures magnétiques de ce travail ont été effectuées au moyen d'un magnétomètre DynaCool « Physical Property Measurement System (PPMS) » (**Figure II.15**) au Laboratoire de Physique de La Matière Condensée (LPMC), Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France. Le PPMS DynaCool fonctionne avec un système de contrôle du débit de l'hélium unique pour un refroidissement rapide et un contrôle de température, la plage de température de travail est comprise entre 1,8 K et 400 K. Cet instrument est équipé d'un aimant supraconducteur permettant de créer des champs magnétiques de -9 à 9 Tesla.

Dans ce projet, les mesures de l'aimantation en fonction de la température (M vs T) et l'aimantation en fonction du champ (M vs H) ont été réalisées sur des échantillons de verres des deux systèmes. Les mesures M vs H ont été effectuées à différentes températures et entre -1 à 1 Tesla.

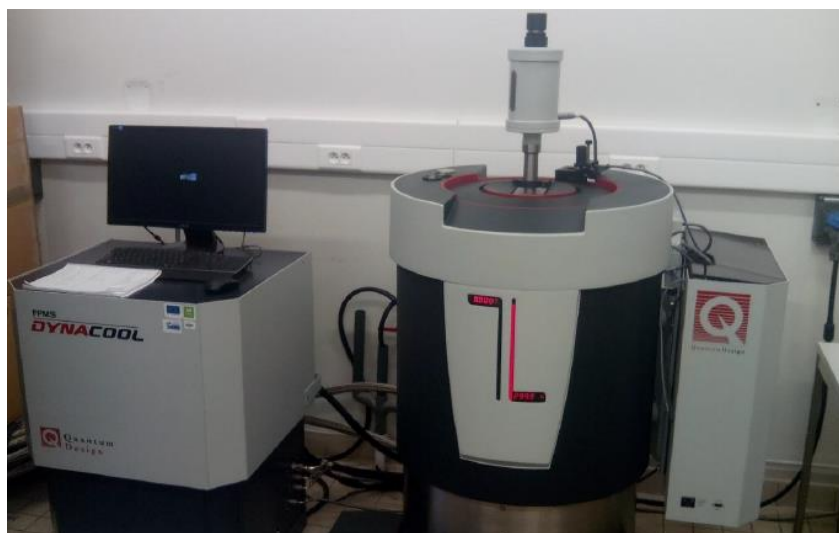


Figure II.15: Image du PPMS DynaCool utilisé dans ce projet.

II.7. Propriétés photocatalytique

II.7.1. Mécanismes et réactions photocatalytiques

Un catalyseur est une substance qui accélère la vitesse d'une réaction chimique sans être consommée pendant la réaction [135]. En photocatalyse, les électrons photogénérés sont accélérés en présence d'un catalyseur [136]. L'union internationale de la chimie pure et appliquée (IUPAC) décrit la photocatalyse comme une modification de la vitesse ou de l'initiation des réactions chimiques sous irradiation UV, visible ou infrarouge (IR) en présence d'un photocatalyseur qui absorbe la lumière et participe à la transformation chimique des composants de la réaction [137]. La lumière excite le photocatalyseur et la vitesse de réaction sans consommer le photocatalyseur [138]. La photocatalyse a une grande variété d'applications allant de l'assainissement de l'environnement au domaine médical et aux processus conduisant à la dégradation de différents polluants tels que les phénols, les colorants, les métaux lourds [139].

Le procédé photocatalytique utilisant des matériaux semi-conducteurs (SC) comprend différentes étapes, comme illustré à la **Figure II.16**. Les photons dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (E_g) d'un photocatalyseur SC donné sont absorbés, créant des paires électron-trou (e^- , h^+), dont les électrons sont dans la bande de conduction (BC) et les trous dans la bande de valence (BV). Les e^- et h^+ créés provoquent des réactions d'oxydoréduction à la surface des photocatalyseurs, ce qui entraîne la dégradation des contaminants. Les trous positifs peuvent interagir avec des espèces donnant des électrons ou

des radicaux $\text{OH}^\cdot$ pour former des radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\cdot$), qui appartiennent aux radicaux oxydants, tandis que les électrons réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux superoxydes ($\text{O}_2^\cdot^-$), créant potentiellement plusieurs espèces réactives d'oxydation ($\text{OH}^\cdot$, $\text{O}_2^\cdot^-$, H_2O_2 , O_2) [140,141].

Plusieurs facteurs influencent l'efficacité du processus photocatalytique :

- Le pH
- La concentration initiale du polluant
- L'intensité du rayonnement
- Dosage du photocatalyseur

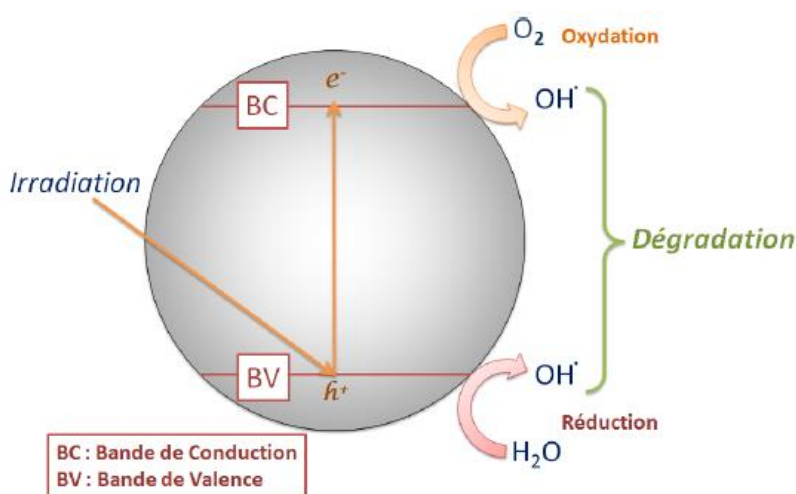


Figure II.16: Illustration du principe de la photocatalyse [120].

II.7.2. Test photocatalytique

Dans le présent travail, les propriétés photocatalytiques de nos matériaux vitreux ont été étudiées par le biais de la dégradation de molécules de colorants organiques le bleu de méthylène à température ambiante sous irradiation provenant d'une lampe à vapeur de mercure Philips de 125 W. La dégradation photocatalytique a été réalisée dans un récipient circulaire en quartz et la distance entre la lampe et le récipient est de 10 cm. Avant l'illumination, la solution a été maintenue dans l'obscurité et sous agitation pendant 45 minutes pour établir l'adsorption/désorption et atteindre l'équilibre. Ensuite, la solution a été irradiée pour démarrer la réaction de photocatalyse. Aux moments indiqués, des échantillons de la solution ont été prélevés et leurs spectres d'absorption UV-visible ont été mesurés pour évaluer la dégradation photocatalytique à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Jasco V 730(Japon)(UV-2300).

Chapitre III : Élaboration et caractérisation physico-chimique des verres
40CaO-(60-x)B₂O₃-xV₂O₅ (0≤x≤40)
et
20CaO-50B₂O₃-(30-x)V₂O₅-xMn₂O₃ (5≤x≤25).

Les résultats du système 40CaO-(60-x)B₂O₃-xV₂O₅ obtenus dans ce chapitre ont été publiés dans des revues internationales :

- Structural, Thermal and Physical Properties of the Calcium Borovanadate Glasses Belonging to the 40CaO-(60-x)B₂O₃-xV₂O₅ System.

Kaaouass, A.; Ben Ali, A.; Alloun, F.; Zarrouk, A.; Saadi M

Biointerface Res. Appl. Chem. 2022, 13, 48.

<https://doi.org/10.33263/BRIAC131.048>

- Photocatalytic Properties and Chemical Durability of CaO-B₂O₃-V₂O₅ Borovanadate Glasses.

Kaaouass, A.; Ben Ali, A.; Ait Ahsaine, H.; Kaichouh, G.; Zarrouk, A.; Saadi, M

Catalysts 2023, 13, 512.

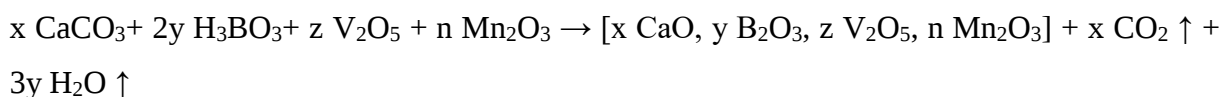
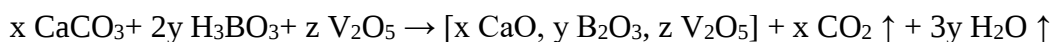
<https://doi.org/10.3390/catal13030512>

III.1. Introduction

Après une brève description dans le chapitre précédent des procédures de préparation des verres, des matériaux de départ, principes et techniques de caractérisation physico-chimique employées, nous décrivons en détail dans ce chapitre la préparation de nos matériaux vitreux. Une fois les verres sont préparés, il est nécessaire de procéder à leur caractérisation physico-chimique. Pour cela, nous exposons et nous discutons les résultats obtenus à partir des analyses telles que la diffraction des Rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB-EDS, les spectroscopies infrarouge et Raman, la densité, l'analyse thermique DSC et la durabilité chimique.

III.2. Préparation des échantillons

Les matériaux vitreux des systèmes ternaire 40CaO-(60-x)B₂O₃-xV₂O₅ (**Figure III.1**) et quaternaire 20CaO-50B₂O₃-(30-x)V₂O₅-xMn₂O₃ ont été élaborés en utilisant des précurseurs dans des proportions stœchiométriques telles que l'acide borique (H₃BO₃), le carbonate de calcium (CaCO₃), l'oxyde de vanadium (V₂O₅) et l'oxyde de manganèse (Mn₂O₃), suivant les schémas de réactions suivants :



Les masses des produits de départ sont pesées avec précision à l'aide d'une balance analytique, puis mélangées et soigneusement broyées pour homogénéiser le mélange avant d'être placées dans un creuset et chauffées progressivement dans un four à moufle à 200 °C pendant 4h pour libérer l'eau, et après à 500 °C pendant quelques heures pour éliminer le dioxyde de carbone. Chaque traitement est entrecoupé de broyage qui permet d'homogénéiser le mélange réactionnel. Selon la composition et le système, les mélanges sont fondus à des températures allant de 900 à 1000 °C pendant environ 60 minutes avant d'être trempés à l'air dans un moule en acier préchauffé. La **Figure III.2** présente le cycle du traitement thermique pour la synthèse de nos verres.



Figure III.1: Photo de quelques verres obtenus du système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$.

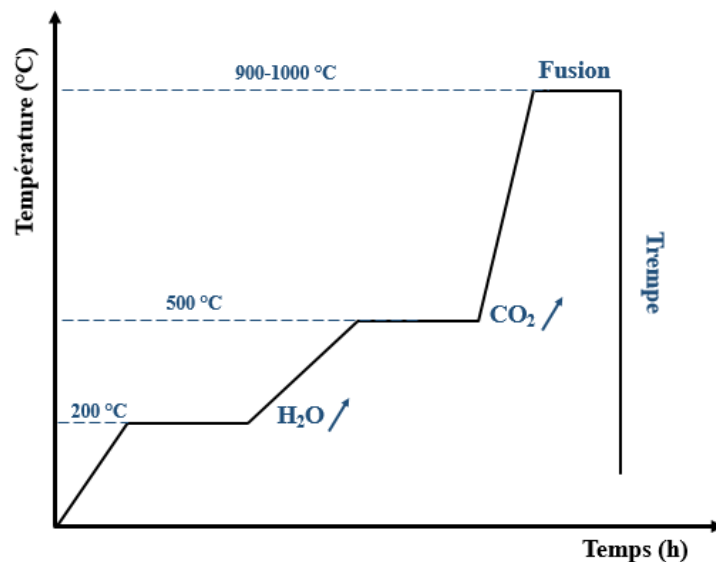


Figure III.2: Profil de traitement thermique utilisé pour la préparation de nos verres.

Les verres obtenus au cours de ce travail pour le système de composition $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $x = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40$ mol % ont été respectivement nommés CBV0, CBV1, CBV2, CBV3, CBV4, CBV5, CBV6. Pour le système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$, dont $x = 5, 10, 15, 20, 25$ mol % ont été étiquetés CBVM1, CBVM2, CBVM3, CBVM4, CBVM5 respectivement. Les compositions de nos échantillons de verres préparés avec leurs codes ont été illustrées dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1: Composition des verres obtenus et les notations utilisées.

Systèmes		Code du verre	% molaire			
			CaO	B ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃
40CaO-(60-x)B₂O₃-xV₂O₅	x=0	CBV0	40	60	0	-
	x=5	CBV1	40	55	5	-
	x=10	CBV2	40	50	10	-
	x=15	CBV3	40	45	15	-
	x=20	CBV4	40	40	20	-
	x=30	CBV5	40	30	30	-
	x=40	CBV6	40	20	40	-
20CaO-50B₂O₃-(30-x)V₂O₅-xMn₂O₃	x=5	CBVM1	20	50	25	5
	x=10	CBVM2	20	50	20	10
	x=15	CBVM3	20	50	15	15
	x=20	CBVM4	20	50	10	20
	x=25	CBVM5	20	50	5	25

III.3. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été utilisée pour confirmer la nature amorphe des échantillons élaborés. Les diagrammes de DRX des verres étudiés du système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 40$) et $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ ($5 \leq x \leq 25$) sont représentés dans les **Figures III.3** et **III.4**.

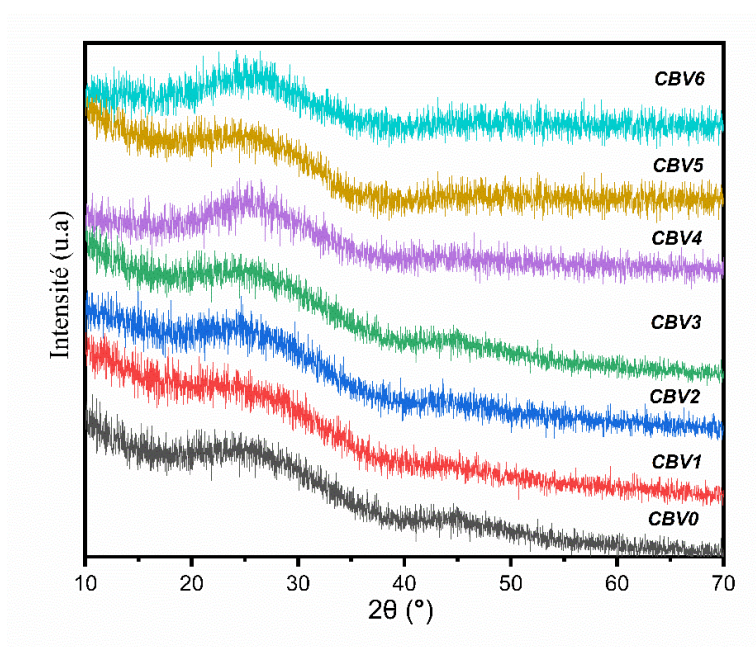


Figure III.3: Diffractogrammes de DRX des matériaux vitreux du système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 40$).

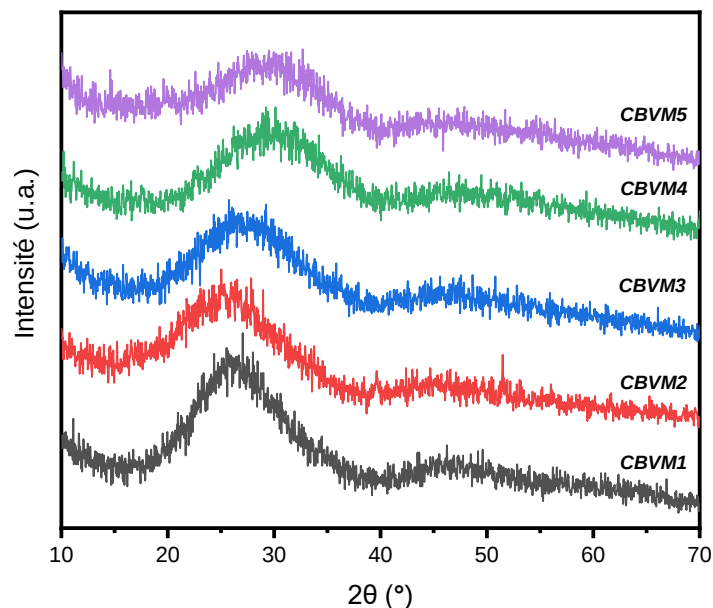


Figure III.4: Diffractogrammes de DRX des matériaux vitreux du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ ($5 \leq x \leq 25$).

Cette analyse indique que tous les échantillons élaborés sont complètement amorphes en raison de l'absence de pics. Les spectres révèlent la seule bosse dans l'intervalle de $2\theta \sim$ entre de 20° et 38° .

III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS)

Les micrographies électroniques à balayage (MEB) de plusieurs échantillons vitreux dans les systèmes CBV et CBVM sont illustrées respectivement aux **Figures III.5** et **III.6**. Les images montrent que tous les échantillons vitreux élaborés sont homogènes et se composent clairement de particules denses, irrégulières et non orientées, d'une taille grossière de quelques micromètres. La taille des particules semble varier dans chaque micrographie, les grains étant densément emballés. Les plus grosses particules sont peut-être monominérales, mais la majorité d'entre elles sont probablement composites [142]. Des changements morphologiques des particules ont également été observés dans les figures.

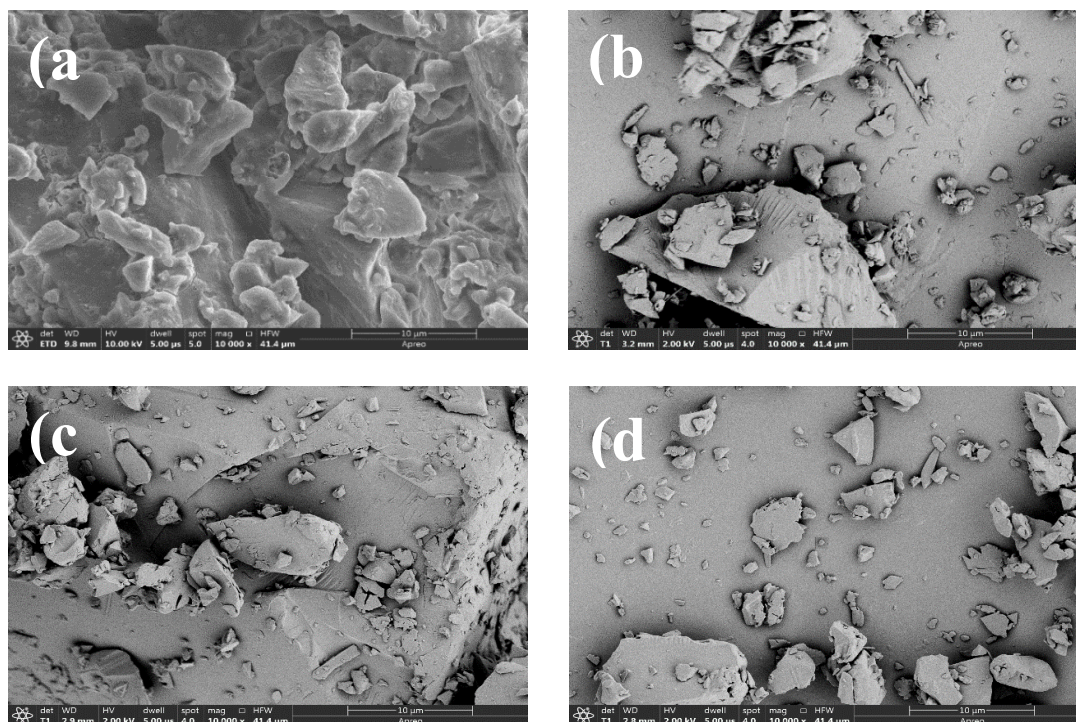


Figure III.5: Micrographies MEB des échantillons de systèmes CBV : $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$: a) $x = 0$, b) $x = 10$, c) $x = 30$, d) $x = 40$.

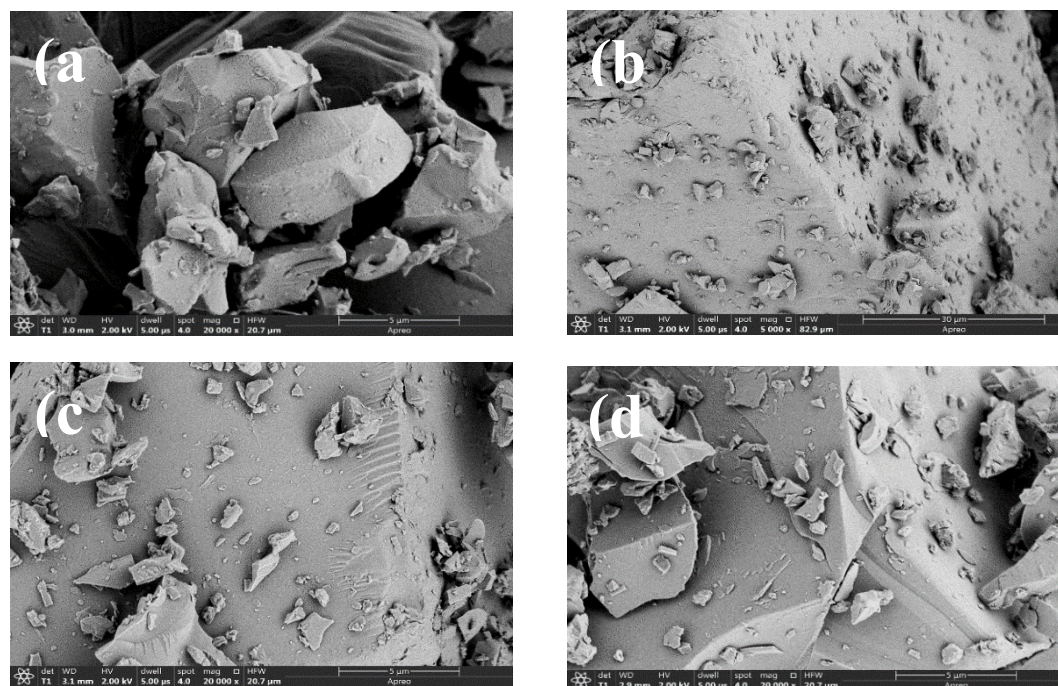


Figure III.6: Micrographies MEB des échantillons de systèmes CBVM : $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$: a) $x=5$, b) $x=10$, c) $x=15$, d) $x=20$.

L'intensité des pics dans les diagrammes EDS présentés dans les **Figures III.7** et **III.8** pour les des échantillons de la série CBV et CBVM, respectivement indique les éléments qui sont

présents dans nos matériaux vitreux. Les spectres ont clairement révélé la présence des éléments constitutifs pour chaque composition, ce qui démontre le succès de l'incorporation de tous les éléments dans la matrice. Pour le système CBV, l'intensité des pics de vanadium dans toutes les régions augmente avec l'augmentation du pourcentage de vanadium. La même remarque est observée pour le système CBVM, où l'intensité des pics de manganèse augmente, tandis que celle du vanadium diminue à mesure que le pourcentage de Mn augmente et que la quantité de V diminue. Les résultats obtenus sont en cohérence avec la composition chimique dans les deux systèmes.

Dans les verres étudiés, il est difficile de détecter des éléments légers comme le bore en raison de leur énergie faible et de leur absorption importante par l'échantillon. Cela explique pourquoi le pic du bore est très faible dans tous les spectres EDS malgré leur pourcentage élevé. Plusieurs autres études ont présenté le même résultat [143–146].

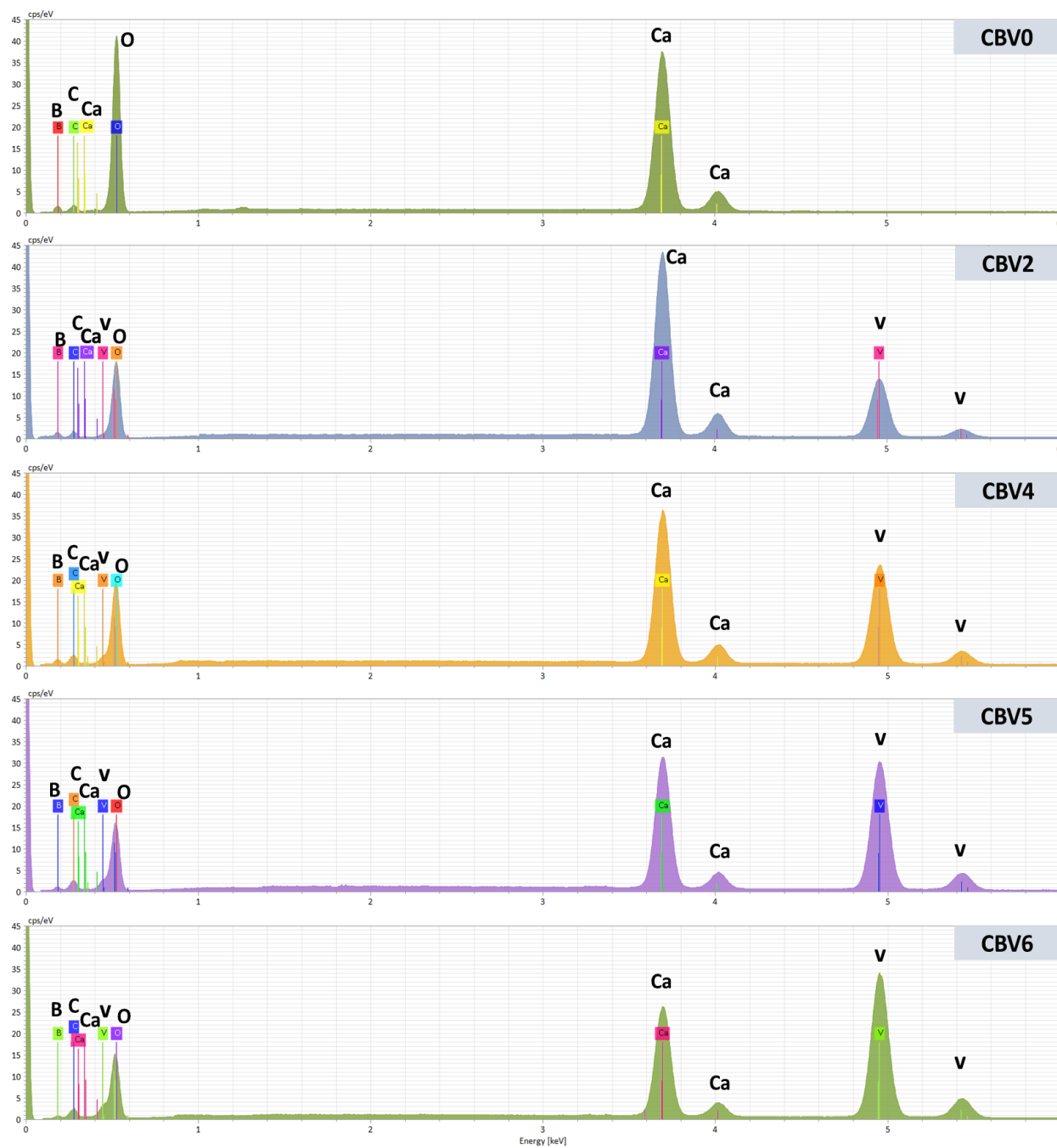


Figure III.7: Spectre EDS des verres des systèmes $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $x = 0, 10, 20, 30, 40$.

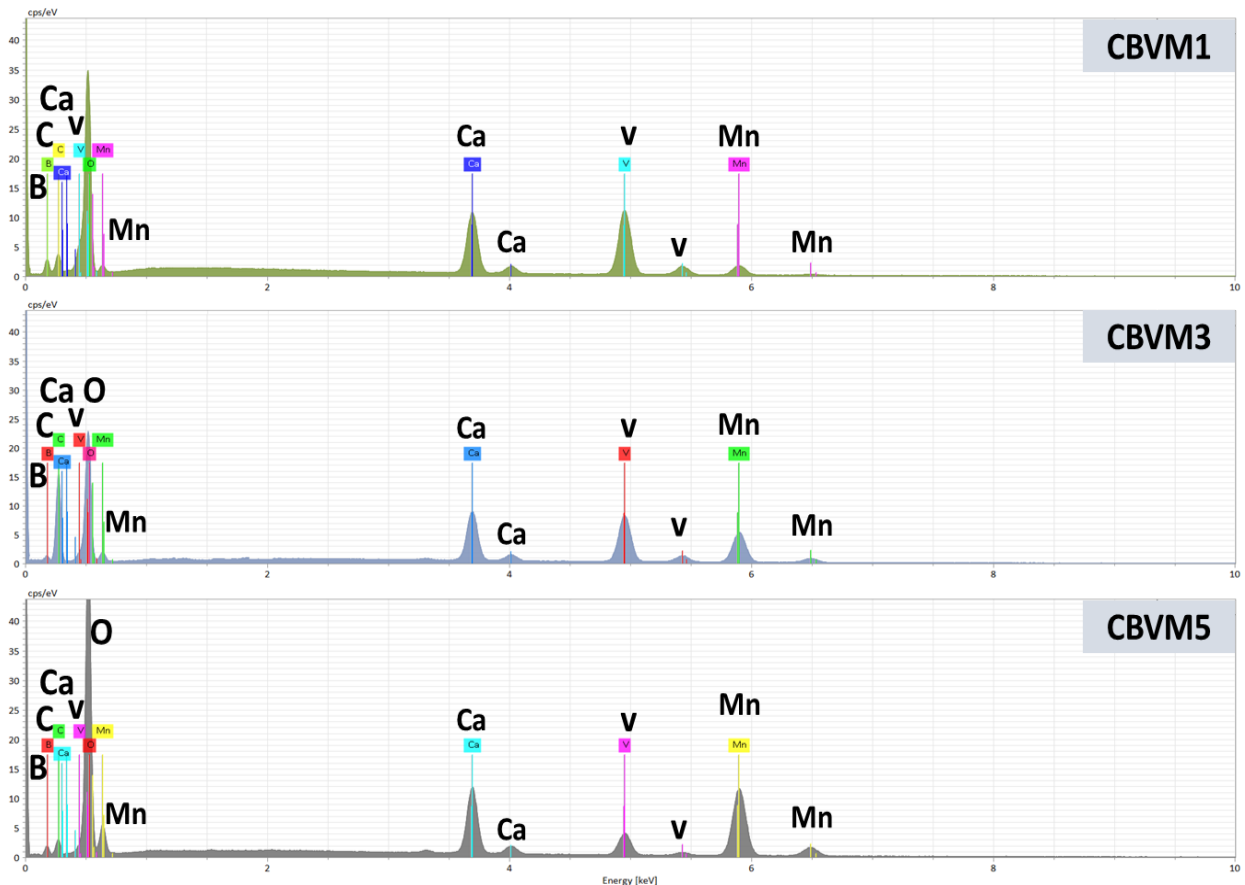


Figure III.8: Spectre EDS des verres du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ avec $x = 5, 15, 25$ mol%.

III.5. Spectroscopies infrarouge et Raman

Comme nous le savons, les rayons X ne peuvent pas fournir des informations sur les caractéristiques structurales du verre, en raison de l'absence d'ordre atomique à longue distance. En revanche, l'approche structurale de nos verres a été réalisée à l'aide des techniques spectroscopiques infrarouges et Raman, qui apportent des informations intéressantes sur la structure interne et la liaison chimique et qui permettent d'obtenir une vue d'ensemble de la modification de la structure selon la composition.

III.5.1. Verres du système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ (CBV)

III.5.1.1. Analyse Infrarouge

La **Figure III.9** illustre les spectres de transmittance infrarouge pour différentes compositions de verres de borovanadate de calcium $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ (avec $0 \leq x \leq 40$). Les spectres sont enregistrés à température ambiante dans la plage de fréquences $400-2000\text{ cm}^{-1}$, où les bandes vibrationnelles de nos réseaux sont actives.

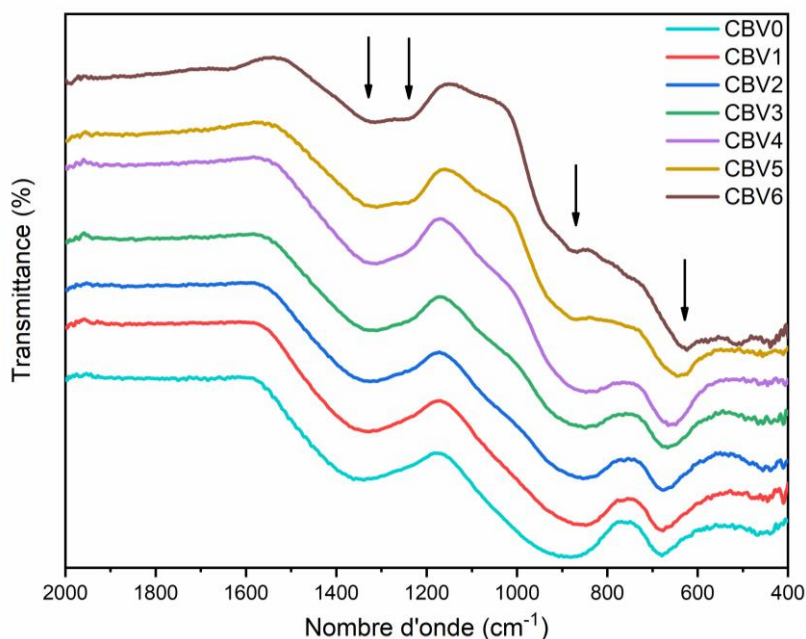


Figure III.9: Spectres IRTF des verres de système 40CaO-(60-x) B₂O₃-xV₂O₅ (avec 0 ≤ x ≤ 40).

Les positions des bandes IR observées sur la figure sont indiquées dans le **Tableau III.2**. Les spectres montrent plusieurs bandes qui sont situées dans les pics avec le maximum autour de 1350, 1230, 890 et 680 cm⁻¹. Nous avons attribué ces bandes en comparant nos résultats avec les données de la littérature.

Tableau III.2: Bandes IR observées dans les spectres des verres 40CaO-(60-x)B₂O₃ -xV₂O₅ (0 ≤ x ≤ 40).

Échantillon	Position des pics (cm ⁻¹)			
CBV0	680	890	-	1350
CBV1	680	861	-	1334
CBV2	675	848	1212	1328
CBV3	667	855	1217	1319
CBV4	661	861	1223	1311
CBV5	639	873	1225	1311
CBV6	626	876	1230	1311

D'après la littérature, les modes vibrationnels du réseau borate se situent dans trois régions du spectre infrarouge [147–149]. Le premier est situé autour de 700 cm^{-1} suite à la déformation des liaisons B-O-B dans les réseaux de borates [69,148,149]. La deuxième zone, située approximativement entre 800 et 1200 cm^{-1} , correspond à l'élongation de la liaison B-O des unités tétraédriques BO_4 [62,150,151]. La relaxation de l'élongation de la bande B-O des unités BO_3 trigonales [152–154] et l'élongation du bore trigonal trouvé dans $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_9]^{2-}$ [6,69,75,76] sont responsables de la troisième zone, qui se situe entre 1200 et 1600 cm^{-1} .

Si nous regardons tout d'abord le spectre infrarouge du verre de borate qui ne contient pas du vanadium (CBV0), il montre trois bandes distinctes : deux bandes étendues à 1350 et 890 cm^{-1} et une bande légèrement petite à 680 cm^{-1} . Le pic situé à 1350 cm^{-1} , qui se trouve dans la troisième région correspondant aux vibrations des unités BO_3 ($1200-1600\text{ cm}^{-1}$) et qui est attribué à la vibration des liaisons B-O dans $[\text{BO}_3]$ [115,155], de même qu'à la vibration des liaisons B-O existant dans les anneaux de borate [26]. Le pic autour de 890 cm^{-1} est localisé dans la région des vibrations de l'unité BO_4 , qui est assignée à la vibration B-O de l'unité BO_4 [79,156]. Il reflète plus spécifiquement aux vibrations des unités BO_4 présentes dans les anneaux comme les unités diborate, ou les unités tri, tétra ou pentaborate [26]. Le dernier pic faible à environ 680 cm^{-1} est accordé à la liaison B-O-B dans les réseaux de borates, c'est-à-dire à la vibration des liens d'oxygène entre deux atomes de bore [157].

Nous intéressons maintenant aux autres spectres des verres de borovanadate. La bande à 1350 cm^{-1} qui se trouve dans le spectre IR du verre CBV0 et qui est associée à la vibration des unités BO_3 existe toujours dans les spectres de tous les verres élaborés et décroît de 1350 à 1311 cm^{-1} à mesure que la concentration de vanadium dans le verre augmente. La deuxième bande dans la région $1200-1600\text{ cm}^{-1}$ avec le maximum à 1230 cm^{-1} commence à apparaître lorsque la teneur en V_2O_5 dépasse 10%, ce qui pourrait s'expliquer par la courbure trigonale du bore dans $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_9]^{2-}$. La présence de vibrations B-O (bande située à 1230 cm^{-1}) dans les verres contenant plus de 10 % de V_2O_5 , indique la présence de groupes diborovanadate $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_9]^{2-}$, la formation de groupes diborovanadate est élucidée en supposant que dans les verres contenant plus de 10 % de V_2O_5 , un réseau aléatoire continu est formé soit de deux unités BO_4 et de deux unités VO_4 (type 1), soit de deux unités BO_3 et de deux unités VO_5 (type 2), la même construction a été proposée par Reddy et ses collaborateurs pour le diborovanadate $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_9]^{2-}$ [69,75,76]. La **Figure III.10** montre la représentation des groupements de diborovanadates selon Reddy et ses collègues.

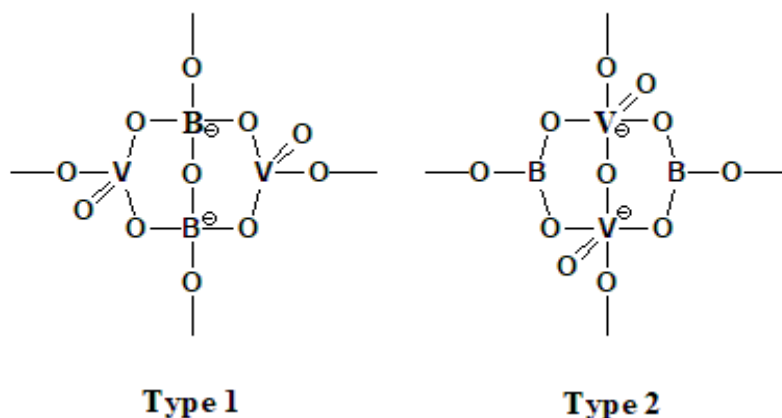


Figure III.10: Groupements diborovanadate [B₂V₂O₉]²⁻.

La bande à 890 cm⁻¹ présente dans le verre binaire CBV0, attribuée à la vibration B-O de l'unité BO₄, est également présente dans les autres compositions et comprise entre 848 et 882 cm⁻¹. Lorsque la teneur en V₂O₅ passe de 10 % à 40 %, le pic observé se déplace de 848 à 882 cm⁻¹, ce qui est probablement lié à l'élongation V-O du groupe VO₄ [71]. Selon Arya et al [78], le déplacement de la bande peut être causé par des changements structuraux liés à la variation des angles de liaison. De même, la bande faible à environ 680 cm⁻¹ de la liaison B-O-B qui se trouvant dans l'échantillon CBV0 est toujours visible dans les verres de borovanadate (CBV1, CBV2, CBV3, CBV4, CBV5 et CBV6). Ce pic se déplace à 622 cm⁻¹ avec l'augmentation de la concentration d'oxyde de vanadium dans le verre. Ce comportement peut être lié au regroupement des bandes de vibration des liaisons B-O-V et B-O-B présentes dans les verres de vanadate et de borate.

Des changements significatifs sont visibles et provoqués par l'ajout de plus de quantité de vanadium dans les verres étudiés.

III.5.1.2. Analyse Raman

La **Figure III.11** montre les spectres Raman des verres du système 40CaO-(60-x)B₂O₃-xV₂O₅ (CBV) obtenus dans la plage de fréquences 300-1600 cm⁻¹. Les positions des pics déterminés à partir de la figure sont regroupées dans le **Tableau III.3**.

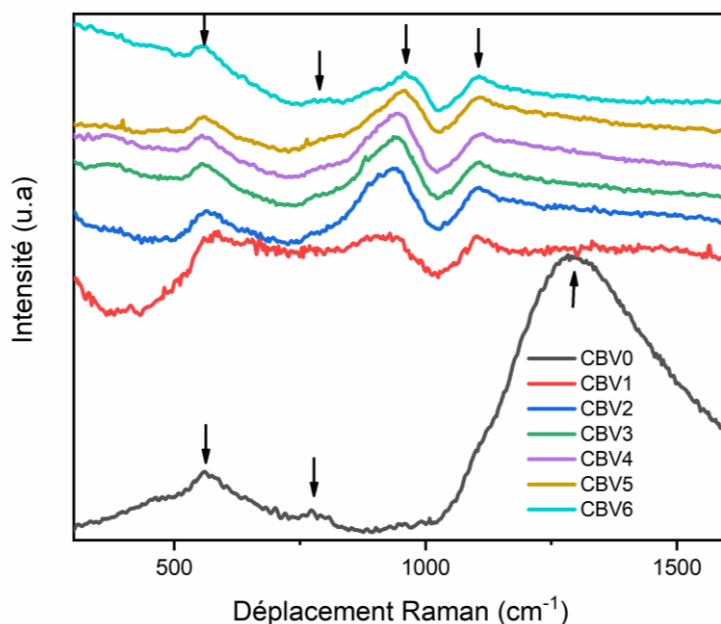


Figure III.11: Spectres Raman des verres de système 40CaO-(60-x) B₂O₃-xV₂O₅ (avec 0 ≤ x ≤ 40).

Tableau III.3: Bandes Raman observées dans les spectres des verres 40CaO-(60-x)B₂O₃-xV₂O₅ (0 ≤ x ≤ 40).

Échantillon	Position des pics (cm ⁻¹)				
CBV0	565	775	-	-	1289
CBV1	580	775	930	1104	-
CBV2	565	775	939	1104	-
CBV3	553	775	942	1104	-
CBV4	553	775	944	1104	-
CBV5	553	775	955	1104	-
CBV6	553	786	956	1104	-

Le spectre Raman de l'échantillon sans vanadium CBV0, se compose de trois principales bandes qui sont localisées à 1289, 775 et 565 cm⁻¹. En ajoutant du V₂O₅, deux bandes à environ de 930 et 1104 cm⁻¹ apparaissent et la bande à 1289 cm⁻¹ disparaît. La bande située à 930 cm⁻¹ se déplace jusqu'à 947 cm⁻¹ et devient encore plus forte à mesure que la teneur en V₂O₅ augmente.

D'après les spectres Raman du verre de borate de calcium CBV0, le pic important observé à 1289 cm^{-1} résulte de la contribution des vibrations d'élongation B-O dans les arrangements trigonaux tels que le composé boroxol pyroborate [158–160]. De plus, les bandes situent autour de 565 et 775 cm^{-1} , attestent de la présence de d'élongation B-O-B dans les unités BO_4 des groupes pentaborates. La bande présente à 775 cm^{-1} est caractéristique des anneaux à six membres dont un ou deux triangles BO_3 remplacés par des tétraèdres BO_4 [160–163].

L'ajout de V_2O_5 entraîne des changements progressifs dans la structure, ce qui est déjà visible sur la figure. Cependant, l'apparition d'un pic situé aux environs de $930-956\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations $\text{V}=\text{O}$ des unités tétraédriques VO_4 ou VO_5 [110,161], ce pic devient important lorsque la teneur en V_2O_5 augmente. L'absence de ce pic dans la gamme $930-956\text{ cm}^{-1}$ pour le verre sans vanadium (CBV0) est normale puisqu'il n'y a pas de liaison $\text{V}=\text{O}$. De même, une nouvelle bande à 1104 cm^{-1} est également apparue. Il est connu, d'après de nombreuses études, que les bandes situées autour de $1075-1150\text{ cm}^{-1}$ sont constituées de groupes diborate. Par conséquent, dans ce travail, la bande observée à 1104 cm^{-1} a été attribuée aux groupes diborate [158–160,162]. En revanche, les bandes observées dans le CBV0 autour de 565 et 775 cm^{-1} sont également visibles dans les échantillons des verres contenant du vanadium. Ces bandes sont attribuées à la présence de l'élongation B-O-B dans les groupes de pentaborate et la conversion de BO_3 en BO_4 .

III.5.2. Verres du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ (CBVM)

III.5.2.1. Analyse Infrarouge

Les spectres IRTF des verres $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ avec $5 \leq x \leq 25$ (CBVM) sont représentés dans la **Figure III.12**. Les spectres sont enregistrés à température ambiante dans la plage de fréquences $400-2000\text{ cm}^{-1}$.

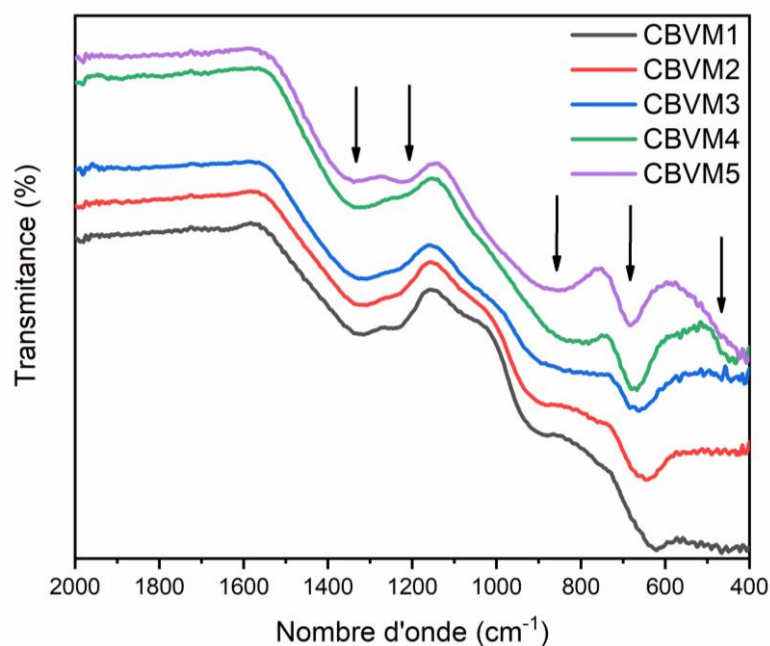


Figure III.12: Spectres IRTF des verres du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$.

D'après ces spectres, les verres CBVM présentent cinq bandes Infrarouge avec les maximas ($467, 683, 888, 1232$ et 1332 cm^{-1}) qui sont listées dans le **Tableau III.4**. L'attribution de ces bandes a été faite par la comparaison de nos données spectrales obtenues avec celles des résultats de la littérature publiée.

Tableau III.4: Bandes IR observées dans les spectres des $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ (avec $5 \leq x \leq 25$).

Échantillon	Position des pics (cm^{-1})				
CBVM1	467	623	888	1232	1318
CBVM2	467	641	884	1225	1318
CBVM3	467	662	874	1222	1318
CBVM4	467	675	830	1212	1322
CBVM5	467	683	850	1207	1332

Nous tenons à souligner que les modes vibrationnels du réseau de borates sont principalement actifs dans trois régions que nous avons déjà mentionnées dans ce chapitre (**Section III.5.1.1**).

Aucun pic n'a été identifié dans la gamme $4000-1500 \text{ cm}^{-1}$, ce qui montre l'absence des molécules d'eau et des liaisons O-H dans le réseau vitreux. Tous les verres synthétisés présentent deux bandes dans la région $1200-1600 \text{ cm}^{-1}$, la première bande dont le maximum

se situe à 1332 cm^{-1} est attribuée à la vibration B-O dans BO_3 [79,155,164]. La deuxième bande dans cette région, avec un maximum centré à 1232 cm^{-1} , pourrait être attribuée à la flexion trigonale du bore dans le groupe diborovanadate $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_9]^{2-}$ [69,75,76]. Ce pic devient plus intense et croît de 1207 à 1232 cm^{-1} au fur et à mesure que la concentration en V_2O_5 augmente. La construction des groupes de diborovanadate est expliquée en supposant que dans les verres, un réseau aléatoire continu est formé à partir des unités BO_3 , BO_4 , VO_4 et VO_5 selon deux types proposés par Reddy et ses collègues. Cette construction de groupements de diborovanadate a été décrite et représentée à la **Figure III.10**. Le pic localisé entre 830 et 888 cm^{-1} correspond à la vibration B-O de l'unité BO_4 [156,165]. La position de ce pic s'accroît lorsque la concentration en V_2O_5 augmente, le déplacement des bandes est dû à des changements structuraux, qui dans notre cas est probablement associé à l'élongation V-O du groupe VO_4 ou VO_5 [71,166]. Tous les verres ont montré un pic à environ 683 cm^{-1} , correspondant à la liaison B-O-B dans les réseaux de borates [157,167]. À mesure que la concentration d'oxyde de vanadium dans le verre augmente, ce pic se déplace vers 623 cm^{-1} . Ce changement est dû au regroupement et présence des bandes vibratoires des liaisons B-O-V, V-O-V et B-O-B dans le réseau vitreux [69,76,168].

Les spectres ont révélé également une très petite bande conventionnelle située à autour de 467 cm^{-1} due aux vibrations de la liaison Mn-O [153,169–171]. En général, de nombreuses petites bandes ont été observées en dessous de 500 cm^{-1} qui sont dues aux bandes de vibration des cations métalliques [171,172].

III.5.2.2. Analyse Raman

Les spectres Raman à température ambiante des verres de la série CBVM dans la gamme de fréquences $300-1600\text{ cm}^{-1}$ sont représentés dans la **Figure III.13**. Les spectres ont donné lieu à six bandes de Raman avec les maximas situés à ($399, 527, 627, 944, 1096$ et 1306 cm^{-1}), qui sont regroupés dans le **Tableau III.5**.

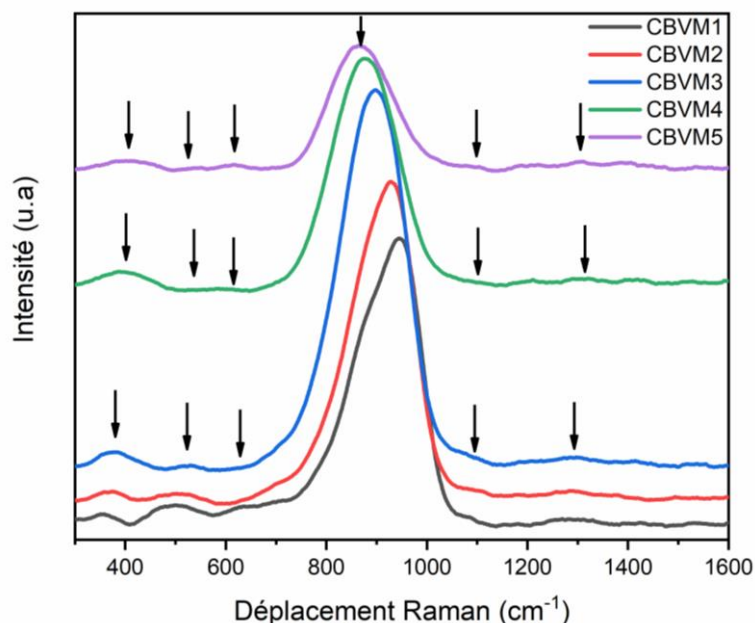


Figure III.13: Spectres Raman des verres du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$.

Tableau III.5: Bandes Raman observées dans les spectres des $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ (avec $5 \leq x \leq 25$).

Échantillon	Position des pics (cm^{-1})					
CBVM1	360	505	627	944	1088	1295
CBVM2	369	505	627	930	1098	1295
CBVM3	379	522	627	900	1098	1299
CBVM4	390	527	617	883	1093	1306
CBVM5	399	525	617	869	1096	1306

D'après les spectres Raman, tous les échantillons des verres présentent la bande localisée à 527 cm^{-1} , qui peut être associée aux vibrations des structures d'ordre moyen contenant des unités tétraédriques $[\text{BO}_4]^-$ [173,174]. La petite bande qui suit, centrée vers 627 cm^{-1} , est attribuée aux groupes de métaborate de type anneau [159,175]. Pour des concentrations en oxyde de vanadium allant de 10 à 25 mol%, elles sont dominées par une large bande située dans la gamme de 890 jusqu'à 944 cm^{-1} , qui est attribuée aux vibrations $\text{V}=\text{O}$ des unités tétraédriques VO_4 ou trigonales bipyramidales VO_5 à l'intérieur du réseau. Dans le cas de l'échantillon CBVM5, cette bande est située légèrement en dessous de cette plage, ceci est dû à la faible

concentration du V_2O_5 [110,161]. La bande faible à environ 390 cm^{-1} correspond également aux vibrations V-O et V-O-V [110,161].

De nombreuses études ont montré que les bandes situées autour de $1075\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ sont constituées de groupes diborates. Par conséquent, pour les échantillons des verres de la série CBVM, la bande a été observée à 1088 et 1098 cm^{-1} indique un élongation B-O-B dans les unités diborate [160,162]. La faible bande à $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ observée dans tous les échantillons est attribuée à la contribution des vibrations d'élongation B-O dans les arrangements BO_3 trigonaux des groupes méta, pyroborate et orthoborate [176].

Il est remarqué que la position et les intensités des bandes ont changé avec la teneur en Mn_2O_3 . L'ajout progressif d'ions manganèse entraîne une diminution de l'intensité de la plupart des bandes Raman, ce qui indique une augmentation du degré de dépolymérisation du réseau vitreux [169].

III.6. Mesure de la densité et du volume molaire

La mesure de la densité est une caractéristique essentielle qui indique la compacité des matériaux et peut donner des explications sur la structure du verre [177]. La densité du verre (ρ) ainsi que le volume molaire (V_M) sont influencés par divers paramètres, dont la structure, le nombre de coordinations et la densité des liaisons transversales [178,179]. Les densités pour les deux systèmes des verres sont mesurées à l'aide d'une technique basée sur le principe de la poussée d'Archimède qui a été décrit dans le **Chapitre II**. Le volume molaire des échantillons examinés a été déterminé à partir de leur densité et masse molaire.

Les valeurs de la densité et du volume molaire qui ont été déterminées sont reportées dans le **Tableau III.6** et sont illustrées en fonction de la composition des verres dans les **Figures III.14** et **III.15**.

Tableau III.6: Densité (ρ), volume molaire (V_M) et température de transition vitreuse (T_g) pour les verres élaborés.

Systèmes		ρ (g/cm ³) ± 0,001	V_M (cm ³ /mol) ± 0,001	T_g (°C) ±2	T_x (°C) ±2	ΔT (°C) ±2
40CaO-(60-x)B ₂ O ₃ -xV ₂ O ₅	x=0	2,603	24,664	650	-	-
	x=5	2,637	26,481	610	-	-
	x=10	2,669	28,264	570	-	-
	x=15	2,716	29,841	530	-	-
	x=20	2,749	31,524	480	-	-
	x=30	2,853	34,313	430	610	180
	x=40	2,914	37,438	381	548	167
20CaO-50B ₂ O ₃ -(30-x)V ₂ O ₅ -xMn ₂ O ₃	x=5	2,819	35,258	469	-	-
	x=10	2,835	34,630	481	-	-
	x=15	2,854	33,979	492	-	-
	x=20	2,868	33,403	507	-	-
	x=25	2,878	32,869	528	-	-

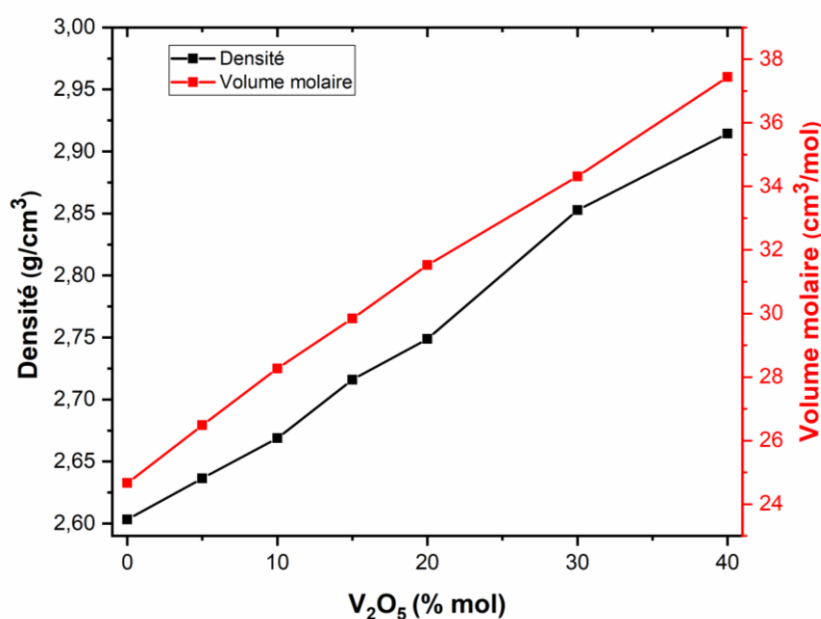


Figure III.14: Variation de la densité et du volume molaire en fonction du pourcentage molaire de V₂O₅ pour le système 40CaO-(60-x)B₂O₃-xV₂O₅.

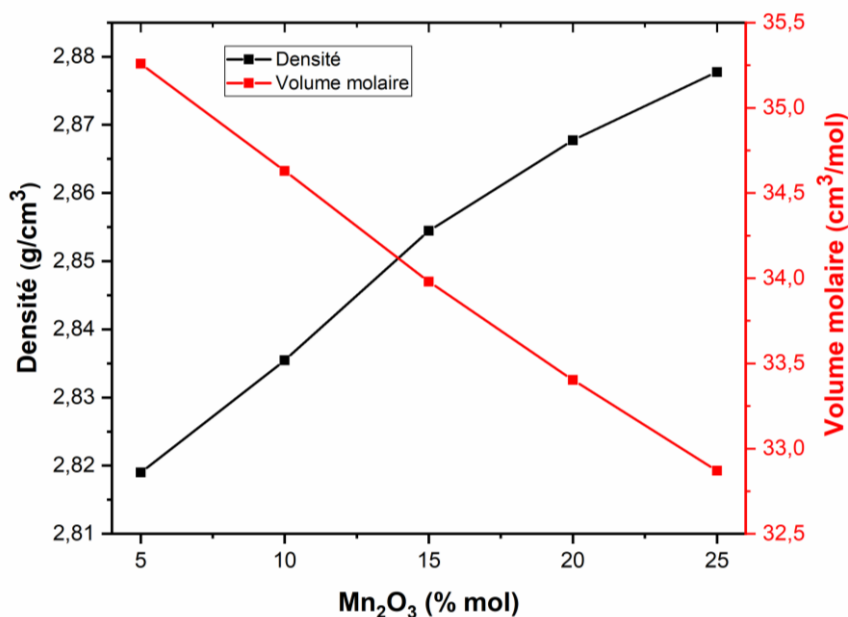


Figure III.15: Variation de la densité et du volume molaire en fonction du pourcentage molaire de Mn_2O_3 pour le système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$.

Les valeurs de densité observées à partir du tableau et de la figure montrent une augmentation pour les deux systèmes, lors de la substitution de B_2O_3 par V_2O_5 dans le premier système et la substitution du V_2O_5 par Mn_2O_3 dans le second système.

La densité des verres $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 40$) (**Tableau III.6** et **Figure III.14**), est fortement dépendante de la teneur en substance ayant la masse et la densité la plus élevée. La masse moléculaire de V_2O_5 (181,88 g/mol) est plus élevée que celle de B_2O_3 (69,62 g/mol) ainsi que, la densité de V_2O_5 ($3,36 \text{ g/cm}^3$) est également plus importante que celle de B_2O_3 ($1,82 \text{ g/cm}^3$) [62]. En conséquence, la densité des verres élaborés augmente de $2,60$ à $2,91 \text{ g/cm}^3$ avec l'augmentation de la teneur en V_2O_5 de 0 à $40 \text{ mol}\%$, ce qui est en bon accord avec les résultats précédemment rapportés [62,180]. De même, la densité des verres du système de composition $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ ($5 \leq x \leq 25$), montre également un comportement croissant mais il est extrêmement faible passant de $2,82$ à $2,88 \text{ g/cm}^3$ lorsque en ajoute de Mn_2O_3 , ce qui peut être facilement expliqué par la différence de densité de Mn_2O_3 ($4,5 \text{ g/cm}^3$) qui est élevée par rapport à celle de V_2O_5 ($3,36 \text{ g/cm}^3$). Il convient de souligner que la croissance en densité est constatée même si la masse molaire du Mn_2O_3 (157,87 g/mol) est faible que celle du V_2O_5 (181,88 g/mol). Par conséquent, la dépendance de la densité à la composition peut être associée à la nature des connexions des polyèdres au sein

des verres au lieu d'être liée à la variation de la masse moléculaire des constituants du verre [181].

Dans la première série des verres, la présence d'une plus grande quantité de V_2O_5 que de B_2O_3 fournit de l'oxygène supplémentaire, ce qui entraîne un déplacement de la coordination entre BO_3 et BO_4 [182], ce qui peut expliquer pourquoi la présence de V_2O_5 présente une augmentation remarquable de la densité du verre. Comme les unités tétraédriques BO_4 sont fortement liées que les unités triangulaires BO_3 , nous attendons à une structure compacte avec une densité plus élevée [71,183,184]. Tandis que, l'augmentation de la densité avec la teneur des ions manganèse indique que ces ions réticulent le réseau vitreux et introduisent la formation de liaisons d'élongation de Mn-O [185].

En général, la densité et le volume molaire devraient présenter des comportements opposés. C'est le cas pour le système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$, où l'on observe une diminution du volume molaire en fonction de Mn_2O_3 . Par contre, ce n'est pas le cas dans les verres étudiés avec une composition de $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$, où le volume molaire augmente également avec la teneur en V_2O_5 . Néanmoins, plusieurs autres études ont montré cette relation inhabituelle entre la densité et le volume molaire [62,117,186–189].

Selon le **Tableau III.6**, le volume molaire augmente avec l'augmentation de V_2O_5 dans les deux systèmes. On peut supposer que l'introduction de plus de V_2O_5 facilite l'ouverture et l'expansion de la structure du verre par une augmentation de la longueur des liaisons et de la distance interatomique. Tandis que, le volume molaire à diminuer en augmentant le pourcentage de Mn_2O_3 de $35,26 \text{ cm}^3/\text{mol}$ pour l'échantillon CBVM1 à $32,87 \text{ cm}^3/\text{mol}$ pour l'échantillon CBVM5. Cette diminution du volume molaire signifie que la présence de Mn_2O_3 dans le verre provoque une diminution de la longueur des liaisons ou des distances interatomiques reliant les groupements structuraux des polyèdres. Ceci révèle que le Mn_2O_3 contribue à la réticulation du réseau vitreux [190,191].

III.7. Calorimétrie différentielle à balayage

Les caractéristiques thermiques des verres étudiés ont été déterminées par DSC de la manière exposée dans le **Chapitre II**. L'analyse thermique par calorimétrie différentiel à balayage est un moyen d'étudier la stabilité thermique des verres, qui permet de connaître les transformations subies par l'échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température, ainsi que de déterminer leur température caractéristique et en particulier, la température de transition vitreuse T_g [192]. La T_g correspond à la température pour laquelle la viscosité du

système devient égale à 10^{13} poises, et caractérisant le passage liquide surfondu verre [193]. La valeur de T_g est liée à la rigidité du réseau, elle est fortement influencée par les conditions de trempe, ainsi que par de nombreux facteurs tels que la force des liaisons, le nombre de coordination des composants, la densité de réticulation et la concentration d'oxygène [192,194].

Les **Figures III.16** et **III.18** illustrent les courbes DSC pour tous les échantillons des verres appartenant aux systèmes CBV et CBVM. Les données de la température de transition vitreuse T_g et de la température de cristallisation T_x sont regroupées dans le **Tableau III.6**. Les évolutions de T_g par rapport à la concentration en V_2O_5 et Mn_2O_3 sont montrées dans les **Figures III.17** et **III.19**. Rappelons que la température de cristallisation T_x n'est pas détectée que pour quelques échantillons dans les conditions expérimentales choisies pour les mesures DSC. Le paramètre ($\Delta T = T_x - T_g$) qui permet d'avoir une indication sur la stabilité thermique des matériaux vitreux a été déduit pour certaines compositions et est reporté dans le **Tableau III.6**.

III.7.1. Verres du système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ (CBV)

Dans le cas de ce système, les courbes DSC illustrées dans la **Figure III.16** montrent une déviation endothermique située à différentes températures de 381 à 650 °C dépendant de la composition, attribuée à la température de transition vitreuse T_g , qui est suivie d'un pic exothermique observé pour les échantillons CBV5 et CBV6 à 610 et 548 °C respectivement, correspondant à la température de cristallisation T_x .

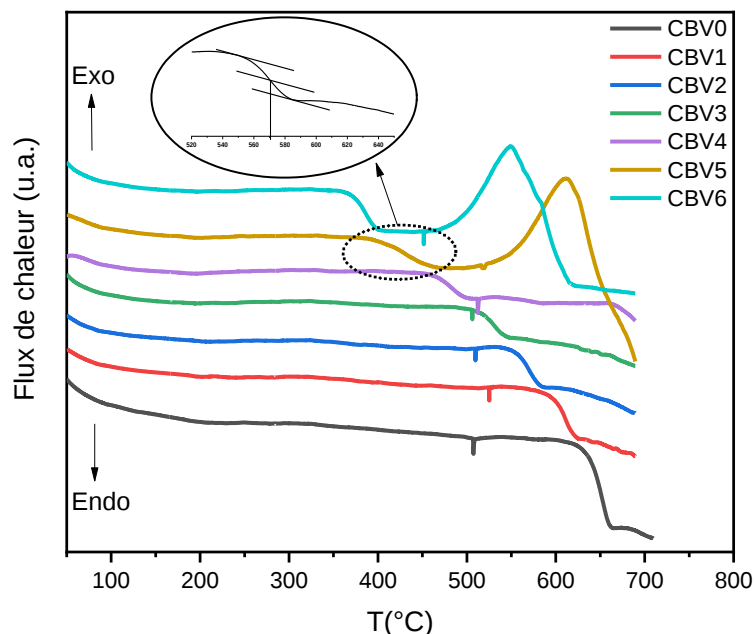


Figure III.16: Courbes calorimétriques différentielles à balayage des matériaux vitreux du système CBV.

Comme on peut le constater d'après la variation de la température de transition vitreuse (**Figure III.17**), la T_g diminue de 650 à 381 °C avec l'augmentation de la concentration de l'oxyde de vanadium V_2O_5 par rapport au B_2O_3 . L'introduction de plus de teneur en V_2O_5 entraîne une diminution de la T_g qui conduit à l'ouverture et à l'expansion de la structure et à un affaiblissement des liaisons inter-chaines. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation du volume molaire lorsque la concentration en vanadium augmente. La diminution de la T_g et l'augmentation du volume molaire conduisent à la création de plus de vides dans la matrice vitreuse. Selon Roy, le volume molaire a un impact plus important sur la T_g que la force de liaison [189]. Reddy et al [69], ont observé le même comportement lorsqu'ils ont ajouté du PbO à des verres de borovanadate. La T_g augmente directement avec le pourcentage de PbO et diminue avec l'augmentation de V_2O_5 , ce qui démontre la conversion des atomes de bore à trois coordinations en atomes de bore à quatre coordinations qui conduit à l'augmentation des atomes d'oxygène non pontant (ONP) [69].

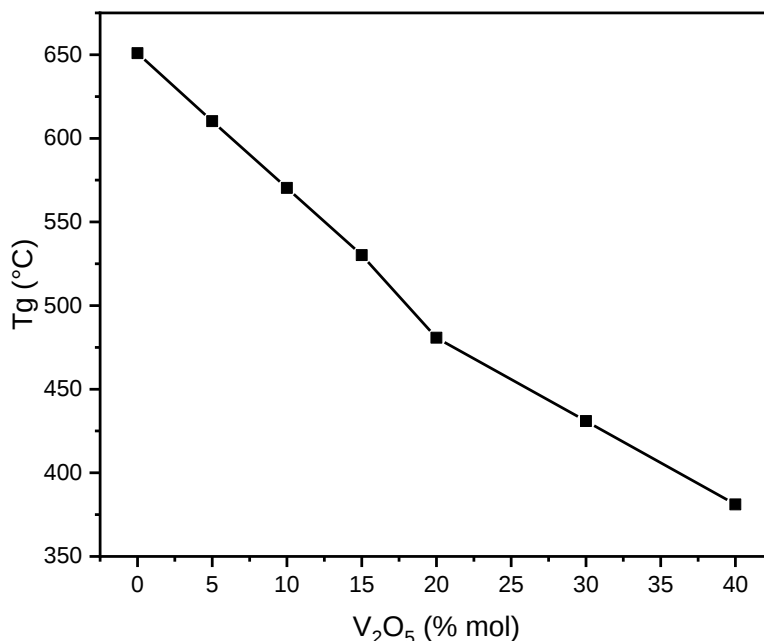


Figure III.17: Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration de V_2O_5 pour les verres de système CBV.

Etant donné que la T_g augmente avec B_2O_3 et diminue avec V_2O_5 , nous pouvons considérer que l'incorporation du bore qui a une électronégativité (2,04 eV) plus importante que celle du vanadium (1,63 eV), améliore la force de liaison dans la structure du verre, parce que les liaisons B-O ont un meilleur caractère covalent que les liaisons V-O [8,75,76], et de plus que la liaison B-O (809 kJ/mol) a une énergie de dissociation plus importante que la liaison V-O (637 kJ/mol).

Plusieurs études ont observé les mêmes résultats de changement de la température de transition vitreuse avec V_2O_5 et B_2O_3 . Dans les systèmes binaires $\text{B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ [161,180], la T_g décroît avec l'augmentation de V_2O_5 et la diminution de B_2O_3 ; ainsi que des travaux réalisés sur des systèmes $\text{BaO-V}_2\text{O}_5$ [55] et $x\text{PbO-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-(}50-x\text{)V}_2\text{O}_5$ [69], ont montré une diminution de la T_g avec l'augmentation de V_2O_5 , tandis que les études sur $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ [42] et $\text{ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ [195] ont trouvé que B_2O_3 augmentait la température de transition vitreuse.

La stabilité thermique du réseau présentée dans le **Tableau III.6** montre que les échantillons des verres CBV5 et CBV6 ont une valeur de $T_x\text{-}T_g$ de 180 °C et 167 °C respectivement. Nous pouvons classer les échantillons en deux catégories : bon formateur des verres si $T_x\text{-}T_g > 90$ °C et mauvais formateur des verres si $T_x\text{-}T_g < 90$ °C [18,196], et plus la valeur de (ΔT) est

élevée, plus la stabilité thermique est importante [197]. La stabilité thermique ΔT représente la résistance du verre à la dévitrification pour éviter la cristallisation pendant le processus [42,198]. Le facteur de stabilité thermique de nos verres révèle une bonne stabilité et confirme la bonne résistance de ces verres à la dévitrification. En outre, il convient de signaler que ces verres ont une stabilité thermique qui dépasse les 100°C , de sorte qu'ils sont particulièrement adaptés à de nombreuses applications telles que les fibres optiques [199] et l'optoélectronique [200].

III.7.2. Verres du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ (CBVM)

Concernant ce système, la proportion molaire de formateur B_2O_3 a été fixée à 50 % et le V_2O_5 a été progressivement remplacé par du Mn_2O_3 . Les courbes d'analyse thermique DSC représentées sur la **Figure III.18** montrent la déviation endothermique qui indique la température de transition vitreuse T_g à différentes températures comprises entre 469 et 528°C en fonction de la composition.

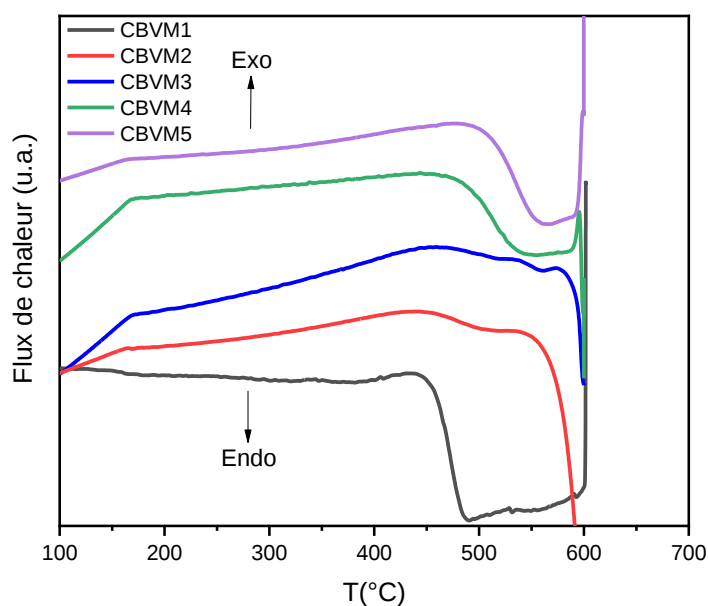


Figure III.18: Courbes calorimétriques différentielles à balayage des matériaux vitreux du système CBVM.

On peut observer à partir de la variation de la température de transition vitreuse (**Figure III.19**) que la T_g augmente de 469 à 528°C avec l'augmentation du pourcentage de manganèse de 5 à 25 % molaire, pendant que la T_g diminue avec l'augmentation du

pourcentage de vanadium. Cette diminution de la T_g avec V_2O_5 est en bon accord avec les résultats obtenus pour le système CBV étudié dans la **section III.7.1**.

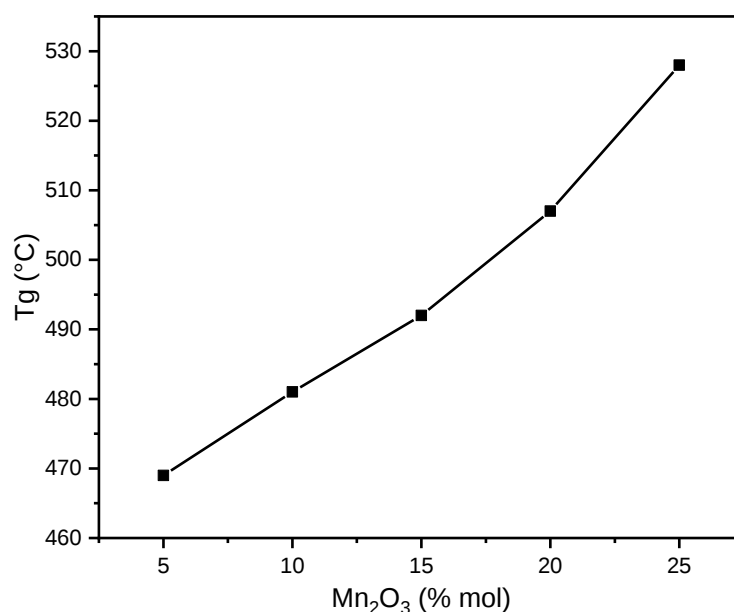


Figure III.19: Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration de Mn_2O_3 pour les verres de système CBVM.

L'augmentation remarquée de la valeur de T_g signifie que les liaisons au sein de la structure vitreuse sont renforcées. En outre, cette augmentation de T_g avec la concentration de Mn_2O_3 est probablement liée à un renforcement de la compacité et de la réticulation du verre [201]. Ces observations sont en bon accord avec le résultat selon lequel le volume molaire décroît avec l'augmentation de la quantité de Mn_2O_3 .

On peut conclure que l'introduction de Mn_2O_3 favorise la compacité de la structure vitreuse, et le fait de remplacer V_2O_5 par Mn_2O_3 permet d'augmenter le nombre d'oxygènes dans la structure, et la quantité d'oxygènes non pontants (ONP) diminue, ce qui permet de faciliter la réticulation et de renforcer la structure des verres. De nombreuses recherches sur différentes structures vitreuses ont rapporté l'effet de l'introduction d'ions de manganèse et ont également constaté que l'ajout de manganèse augmente la température de transition vitreuse [201–204].

III.8. Durabilité chimique

Les verres de borovanadate possèdent des propriétés importantes, notamment une grande durabilité chimique, qui en font des matériaux attrayants pour une variété d'applications [8]. Suyeon Choi et al. ont rapporté que lorsque P_2O_5 est substitué par B_2O_3 , les taux de

dissolution diminuent avec l'augmentation de la concentration de B_2O_3 . Toutefois, il a été signalé que l'ajout de B_2O_3 améliorerait la durabilité chimique [205].

Dans cette étude, l'un de nos objectifs était de tester le plus grand nombre possible de compositions de verres, en utilisant trois solutions de lixiviation en milieu fermé et non agité à une température ambiante. Nous avons examiné le pH, la solution d'attaque, le temps d'immersion qui sont les facteurs qui affectent la dissolution du verre. Nous pouvons résumer les conditions du protocole expérimental des tests de la durabilité chimique comme suivant :

Trois solutions de lixiviation de pH différents ont été sélectionnées pour attaquer nos échantillons, les temps d'immersion sont définis selon la solution d'attaque. Les échantillons des verres ont été attaqués et complètement immergés pendant 30 jours dans l'eau désionisée ($\text{pH} = 7$), pendant 5 jours dans une solution acide chlorhydrique HCl ($\text{pH} = 4$) et dans une solution basique d'ammonium NH_3 ($\text{pH} = 11,5$). Le poids de chaque échantillon des verres a été mesuré après son immersion à des intervalles réguliers (6 jours, 12 jours, 18 jours, 24 jours et 30 jours) dans l'eau désionisée et (24 h, 48 h, 72 h, 96 h et 120 h) dans une solution acide de HCl et basique de NH_3 .

III.8.1 Variation de la perte de masse

La perte de masse a été exprimée dans ce travail en pourcentage. Le pourcentage de perte de masse a été déterminé à l'aide de la formule suivante [206]:

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100$$

où m_1 et m_2 sont les poids du verre de départ et après son immersion dans la solution.

La durabilité chimique des 5 échantillons du système CBV (CBV0, CBV2, CBV4, CBV5, CBV6) et du système CBVM ont été déterminée par des mesures de perte de masse (%) en fonction du temps de lixiviation dans les différentes solutions.

III.8.1.1. Dans la solution acide HCl

Les valeurs des pertes de masses en pourcentage pour tous les échantillons testés dans la solution HCl sont données dans le **Tableau III.7**.

Tableau III.7: Valeurs des pertes de masse des échantillons des verres CBV et CBVM dans la solution acide HCl.

Solution de lixiviation	Echantillons	Perte de masse (%)				
		24h	48h	72h	96h	120h
HCl(pH = 4)	CBV0	0,10977	0,21954	0,21954	0,43908	0,60373
	CBV2	1,70576	2,66525	3,2516	4,53092	5,33049
	CBV4	1,68311	2,78584	3,80151	4,58503	5,42658
	CBV5	0,65041	2,35772	5,04065	8,13008	11,13821
	CBV6	62,09068	68,32494	-	-	-
HCl(pH = 4)	CBVM1	10,66823	23,68113	33,88042	43,49355	47,01055
	CBVM2	0,76283	1,45631	1,8724	2,56588	2,84327
	CBVM3	0,46059	0,46059	1,02354	1,58649	1,7912
	CBVM4	0,7326	0,77839	0,86996	1,0989	1,0989
	CBVM5	0,03131	0,15654	0,15654	0,15654	0,18785

Durant l'immersion de nos échantillons dans la solution de HCl, nous avons constaté que :

- Pour le système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ (CBV), l'échantillon avec le pourcentage le plus élevé de vanadium (le moins riche en bore) a montré une perte de masse plus élevée de presque 68% avant 48h d'immersion et a eu tendance à fondre et à s'effriter après environ 48h. Pour tous les autres échantillons du système CBV, nous avons observé une légère perte de masse qui ne dépasse pas 2 % pendant 24 heures. Après une longue période d'immersion de plus de 48 heures, nous avons observé que la perte de masse de l'échantillon CBV5 augmentait rapidement pour atteindre 11% en 120h. La perte de masse est similaire pour les échantillons CBV2 et CBV4 avec une variation ne dépassant pas de 5,5%. L'échantillon CBV0 avec le pourcentage le plus élevé de bore a montré une très faible perte de masse de moins de 1% en 120 h (**Figures III.20**).

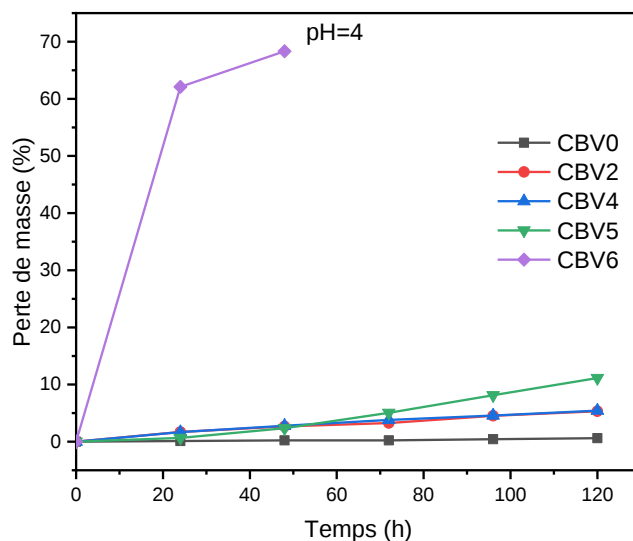


Figure III.20: Perte de masse en fonction du temps d'immersion des verres de la série $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ dans la solution HCl.

- Pour le système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ (CBVM), l'échantillon CBVM1 ayant la quantité de manganèse la moins élevée a présenté le pourcentage de perte de masse le plus élevé, soit environ 47 % pendant 120 h. La même tendance a été observée pour tous les autres échantillons. Pendant 48h les échantillons (CBVM2, CBVM3, CBVM4 et CBVM5) ont donné une perte de masse ne dépassant pas 1,5%. La valeur de la perte de masse a augmenté jusqu'à 2,85% pour CBVM2 et aucun changement notable n'a été remarqué pour les autres (CBVM3, CBVM4 et CBVM5) durant toute la période d'immersion (**Figures III.21**).

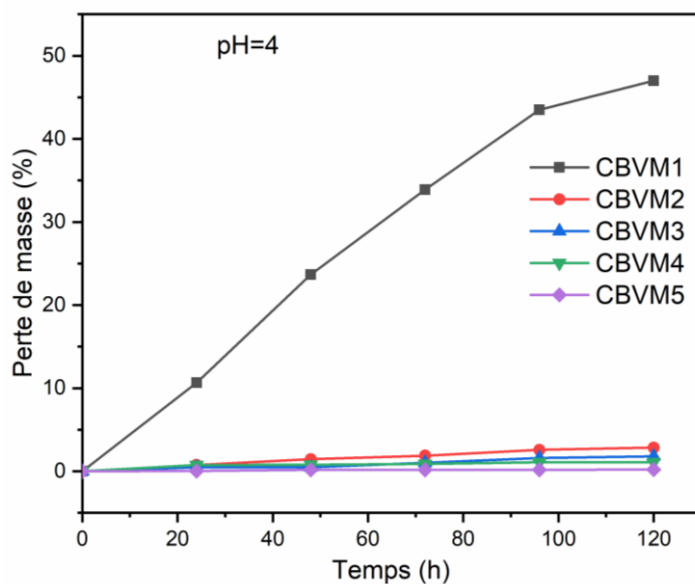


Figure III.21: Perte de masse en fonction du temps d'immersion des verres de la série $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ dans la solution HCl.

III.8.1.2. Dans la solution de H_2O désionisée

Les valeurs des pertes de masses dans la solution de l'eau désionisée pour les échantillons des deux systèmes sont reportées dans le **Tableau III.8**.

Tableau III.8: Valeurs des pertes de masse des échantillons des verres CBV et CBVM dans l'eau désionisée.

Solution de lixiviation	Echantillons	Perte de masse (%)				
		6J	12J	18J	24J	30J
$\text{H}_2\text{O}(\text{pH}=7)$	CBV0	0,7984	1,0978	1,84631	2,24551	2,69461
	CBV2	4,06039	6,03852	6,92348	8,12077	10,04685
	CBV4	3,42723	6,57277	8,16901	10,79812	13,80282
	CBV5	9,35608	21,90424	29,3891	39,02036	43,25812
	CBV6	-	-	-	-	-
$\text{H}_2\text{O}(\text{pH}=7)$	CBVM1	41,72916	59,6824	62,24085	78,42964	81,95854
	CBVM2	3,27138	8,99628	11,74721	15,76208	19,03346
	CBVM3	0,1519	0,75949	1,06329	1,31646	1,51899
	CBVM4	0,20619	0,25773	0,41237	0,56701	0,6701
	CBVM5	0,09268	0,27804	0,32437	0,37071	0,46339

L'évolution de la perte de masse dans l'eau déminéralisée pour les échantillons du système CBV (**Figure III.22**) a montré que la perte de masse de l'échantillon du verre CBV5 a augmenté de manière significative dès les six premiers jours, atteignant un pourcentage de 43% après 30 jours, tandis que le verre CBV6 s'est fissuré et s'est dispersé dans la solution avant 6 jours d'immersion. Cependant, pour les échantillons CBV4 et CBV2, une perte de masse similaire a été observée, enregistrant environ 10% et 14% à 30 jours respectivement. En revanche, l'échantillon CBV0, qui a le pourcentage de bore le plus élevé a montré une augmentation de la perte de masse seulement de l'ordre de 2 % pendant la durée de l'immersion.

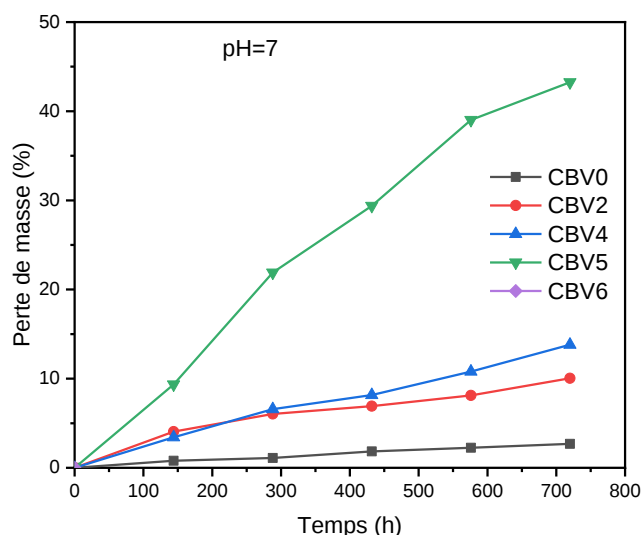


Figure III.22: Perte de masse en fonction du temps d'immersion des verres de la série $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ dans l'eau désionisée.

En ce qui concerne le système CBVM, le verre CBVM1 riche en vanadium a perdu une grande quantité de poids depuis les premiers jours, atteignant un pourcentage de perte de masse de 82% en 30 jours. La perte de masse de l'échantillon CBVM2 a augmenté de manière significative après 12 jours de lixiviation jusqu'à atteindre un pourcentage de 19% à 30 jours, cependant que les autres échantillons (CBVM3, CBVM4, CBVM5) ont montré la même tendance à la perte de masse avec un pourcentage maximum de 2% après 30 jours d'immersion (Figure III.23).

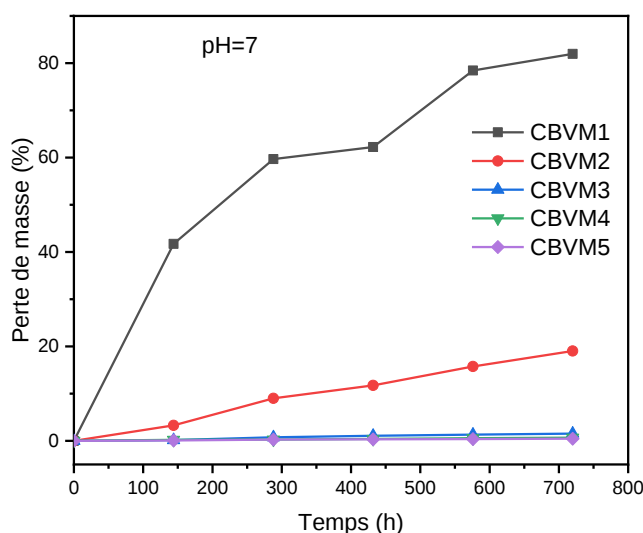


Figure III.23: Perte de masse en fonction du temps d'immersion des verres de la série $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ dans l'eau désionisée.

III.8.1.3. Dans la solution basique NH_3

Les valeurs de perte de masse dans la solution basique NH_3 pour les échantillons testés des deux systèmes sont indiquées dans le **Tableau III.9**.

Tableau III.9: Valeurs des pertes de masse des échantillons des verres CBV et CBVM dans la solution basique NH_3 .

Solution de lixiviation	Echantillons	Perte de masse (%)				
		24h	48h	72h	96h	120h
$\text{NH}_3(\text{pH}=11,5)$	CBV0	0,95694	0,7177	1,31579	1,43541	1,67464
	CBV2	0,51245	1,06149	1,31772	2,48902	2,70864
	CBV4	0,99291	1,53191	2,69504	4,22695	3,71631
	CBV5	0,34003	0,44822	2,71915	4,89645	4,98918
	CBV6	7,6873	10,4886	12,76873	17,65472	21,04235
$\text{NH}_3(\text{pH}=11,5)$	CBVM1	1,17475	1,34424	3,27294	9,87726	11,51373
	CBVM2	0,76628	1,22605	1,53257	1,91571	1,91571
	CBVM3	0,40207	0,40207	0,51694	0,57438	0,80414
	CBVM4	0,19305	0,19305	0,19305	0,23166	0,23166
	CBVM5	0,06112	0,12225	0,18337	0,27506	0,27506

Les **Figures III.24** et **III.25** montrent que les pertes de masse dans la solution basique de $\text{pH}=11,5$ sont faibles par rapport à celles des solutions acides et neutres. Les échantillons CBV6 et CBVM1 dont la teneur en V_2O_5 est la plus élevée dans les systèmes CBV et CBVM respectivement, présentent une augmentation continue de la perte de masse pendant 120 heures d'immersion, alors que tous les autres échantillons présentent une légère augmentation de la perte de masse au cours de l'expérience, atteignant une valeur maximale de 5 % pour les échantillons du système CBV et de 2 % pour les échantillons du système CBVM.

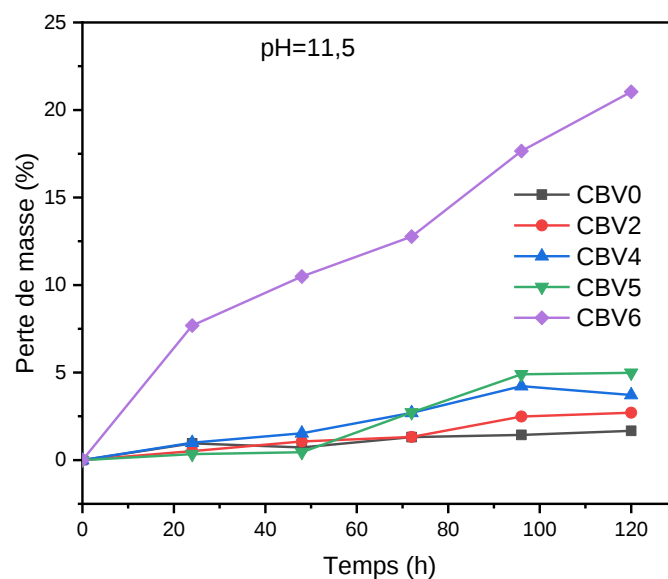


Figure III.24: Perte de masse en fonction du temps d'immersion des verres de la série $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ dans la solution NH_3 .

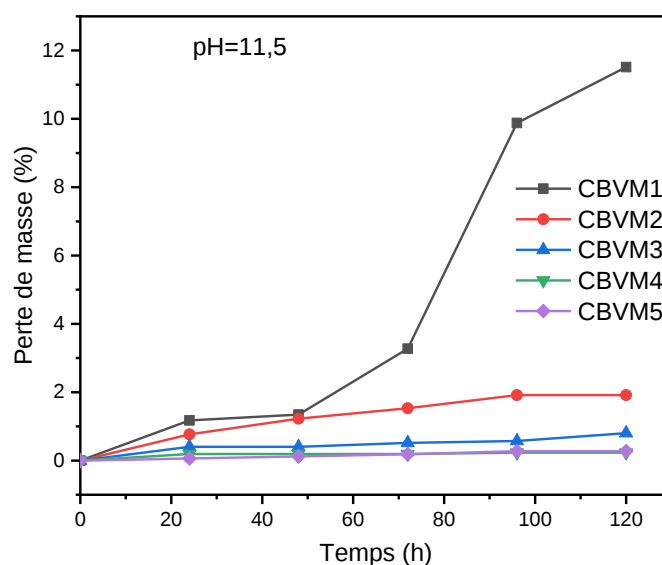


Figure III.25: Perte de masse en fonction du temps d'immersion des verres de la série $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ dans la solution NH_3 .

III.8.1.4. Discussion des résultats

Comme on peut le constater, la perte de masse augmente proportionnellement au temps d'immersion. L'augmentation de la perte de masse avec le temps d'immersion est attribuée au fait que les composants des verres ont eu suffisamment de temps pour être libérés dans la solution.

L'augmentation de la perte de masse de certains échantillons peut être due à diverses raisons. Par exemple, la teneur élevée en V_2O_5 par rapport au B_2O_3 dans le système CBV et en V_2O_5 par rapport au Mn_2O_3 dans le système CBVM, ainsi que la valeur de la température de transition vitreuse. L'ajout de B_2O_3 et Mn_2O_3 améliore la durabilité chimique des verres étudiés. La formation de liaisons B-O-Mn et B-O-B augmente la réticulation du réseau et conduit à une durabilité chimique accrue, en accord avec l'augmentation de la température de transition vitreuse T_g .

Le système quaternaire contenant du manganèse ($20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$) a montré une perte de masse moins élevée que le système CBV qui ne contient pas de manganèse. Lorsque le bore est fixé dans une grande quantité (50 %) et que l'on ajoute plus de manganèse que du vanadium, la perte est réduite de manière significative dans toutes les solutions de lixiviation.

III.8.2. Changement des taux de dissolution (DR)

Les variations de la perte de masse nous permettront de déterminer le taux de dissolution, et de donner une idée claire sur la durabilité chimique, en comparant avec d'autres matériaux ayant des vitesses de dissolution très faibles, tels que les déchets de phosphate de fer et le verre de vitre. Les **Figures III.26** et **III.27** illustrent l'évolution du logarithme de la vitesse de dissolution DR des verres immergés dans différentes solutions : Eau désionisée ($\text{pH}=7$), solution de HCl ($\text{pH}=4$) et solution de NH_3 ($\text{pH} = 11,5$), à différents temps d'immersion en fonction de la composition en B_2O_3 et Mn_2O_3 .

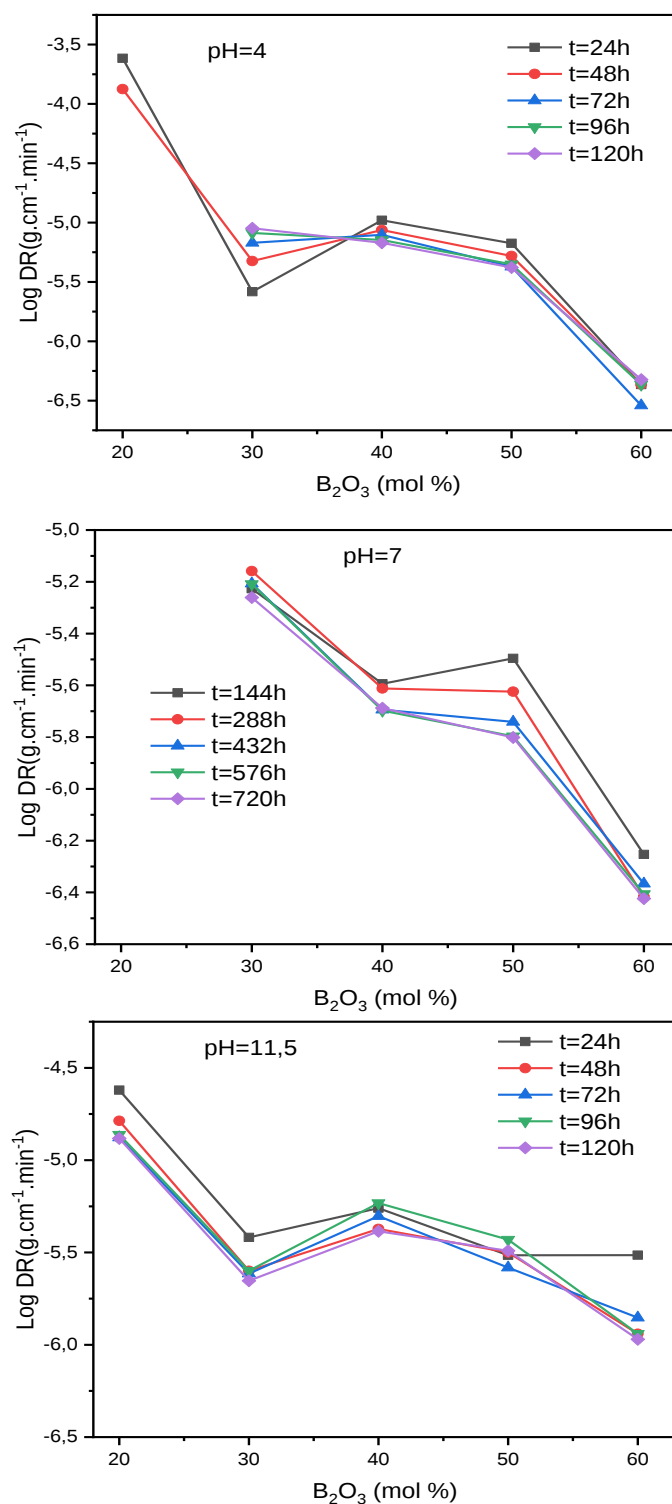


Figure III.26: Variation de logarithme du taux de dissolution DR en fonction de la composition des verres CBV après immersion dans différentes solutions de lixiviation.

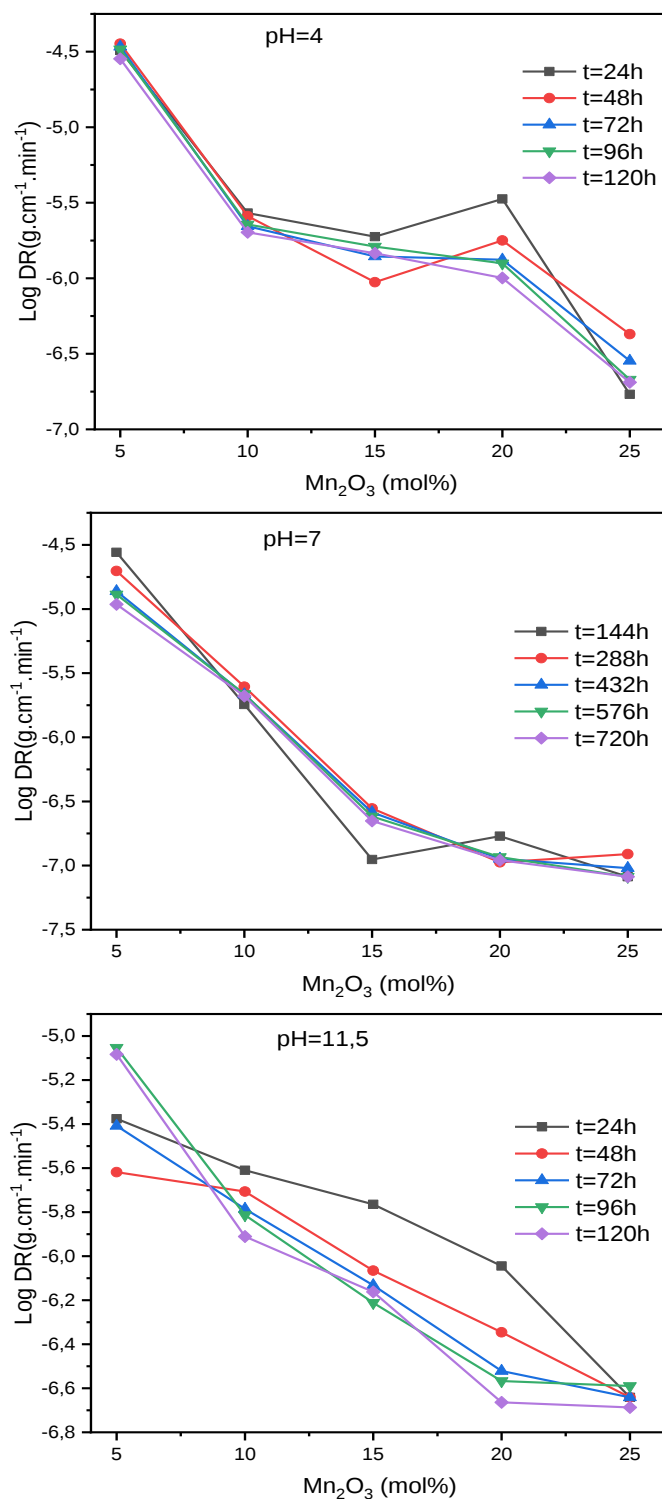


Figure III.27: Variation de logarithme du taux de dissolution DR en fonction de la composition des verres CBVM après immersion dans différentes solutions de lixiviation.

Nous pouvons remarquer à partir des figures que log(DR) présente généralement une diminution dans les trois solutions de lixiviation pour les deux systèmes en fonction de

%molaire en B₂O₃ et Mn₂O₃, atteignant des valeurs minimales après 120 heures d'immersion dans les solutions HCl et NH₃, et après 30 jours dans la solution neutre d'eau désionisée.

Sur la base des résultats décrits ci-dessus, on constate que l'ajout de B₂O₃ et de Mn₂O₃ réduit considérablement la vitesse de dissolution des verres. De façon générale, la vitesse de dissolution dépend des compositions chimiques, des forces de liaison, des longueurs de liaison et du nombre de coordination des atomes dans la matrice vitreuse [207]. L'augmentation de la température de transition vitreuse et la diminution du volume molaire avec l'augmentation de la teneur en B₂O₃ et Mn₂O₃ indiquées dans le **Tableau III.6** ont conduit à une durabilité chimique plus élevée en raison d'une réticulation accrue entre les chaînes de borate caractérisée par des liaisons plus forte dans le réseau structural [208–210].

Les valeurs des taux de dissolution DR de nos échantillons des verres sont regroupées dans les **Tableaux III.10** et **III.11**.

Tableau III.10: Valeurs de DR des échantillons des verres CBV à différentes valeurs de pH.

Solution de lixiviation	Echantillons	Taux de dissolution (g.cm ⁻² .min ⁻¹)				
		24h	48h	72h	96h	120h
HCl(pH=4)	CBV0	4,32 x 10 ⁻⁷	4,32 x 10 ⁻⁷	2,88 x 10 ⁻⁷	4,32 x 10 ⁻⁷	4,74 x 10⁻⁷
	CBV2	6,69 x 10 ⁻⁶	5,23 x 10 ⁻⁶	4,26 x 10 ⁻⁶	4,45 x 10 ⁻⁶	4,19 x 10 ⁻⁶
	CBV4	1,05 x 10 ⁻⁵	8,66 x 10 ⁻⁶	7,88 x 10 ⁻⁶	7,13 x 10 ⁻⁶	6,75 x 10 ⁻⁶
	CBV5	2,62 x 10 ⁻⁶	4,74 x 10 ⁻⁶	6,76 x 10 ⁻⁶	8,17 x 10 ⁻⁶	8,96 x 10 ⁻⁶
	CBV6	2,42 x 10 ⁻⁴	1,33 x 10 ⁻⁴	-	-	-
H ₂ O(pH=7)		144h	288h	432h	576h	720h
	CBV0	5,58 x 10 ⁻⁷	3,84 x 10 ⁻⁷	4,30 x 10 ⁻⁷	3,92 x 10 ⁻⁷	3,76 x 10⁻⁷
	CBV2	3,19 x 10 ⁻⁶	2,37 x 10 ⁻⁶	1,81 x 10 ⁻⁶	1,59 x 10 ⁻⁶	1,58 x 10 ⁻⁶
	CBV4	2,55 x 10 ⁻⁶	2,44 x 10 ⁻⁶	2,02 x 10 ⁻⁶	2,01 x 10 ⁻⁶	2,05 x 10 ⁻⁶
	CBV5	5,93 x 10 ⁻⁶	6,94 x 10 ⁻⁶	6,21 x 10 ⁻⁶	6,18 x 10 ⁻⁶	5,48 x 10 ⁻⁶
	CBV6	-	-	-	-	-
NH ₃ (pH=11,5)		24h	48h	72h	96h	120h
	CBV0	3,05 x 10 ⁻⁶	1,15 x 10 ⁻⁶	1,4 x 10 ⁻⁶	1,15 x 10 ⁻⁶	1,07 x 10 ⁻⁶
	CBV2	3,06 x 10 ⁻⁶	3,17 x 10 ⁻⁶	2,62 x 10 ⁻⁶	3,71 x 10 ⁻⁶	3,23 x 10 ⁻⁶
	CBV4	5,50 x 10 ⁻⁶	4,24 x 10 ⁻⁶	4,98 x 10 ⁻⁶	5,85 x 10 ⁻⁶	4,12 x 10 ⁻⁶
	CBV5	3,81 x 10 ⁻⁶	2,52 x 10 ⁻⁶	2,43 x 10 ⁻⁶	2,51 x 10 ⁻⁶	2,22 x 10 ⁻⁶
	CBV6	2,40 x 10 ⁻⁵	1,63 x 10 ⁻⁵	1,33 x 10 ⁻⁵	1,38 x 10 ⁻⁵	1,31 x 10 ⁻⁵

Tableau III.11: Valeurs de DR des échantillons des verres CBVM à différentes valeurs de pH.

Solution de lixiviation	Echantillons	Taux de dissolution ($\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$)				
		24h	48h	72h	96h	120h
HCl(pH=4)	CBVM1	$3,22 \times 10^{-5}$	$3,57 \times 10^{-5}$	$3,41 \times 10^{-5}$	$3,28 \times 10^{-5}$	$2,84 \times 10^{-5}$
	CBVM2	$2,70 \times 10^{-6}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$2,21 \times 10^{-6}$	$2,27 \times 10^{-6}$	$2,01 \times 10^{-6}$
	CBVM3	$1,88 \times 10^{-6}$	$9,42 \times 10^{-7}$	$1,40 \times 10^{-6}$	$1,62 \times 10^{-6}$	$1,47 \times 10^{-6}$
	CBVM4	$3,53 \times 10^{-6}$	$1,78 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-6}$	$1,01 \times 10^{-6}$
	CBVM5	$1,71 \times 10^{-7}$	$4,26 \times 10^{-7}$	$2,84 \times 10^{-7}$	$2,13 \times 10^{-7}$	$2,04 \times 10^{-7}$
H₂O(pH=7)		144h	288h	432h	576h	720h
	CBVM1	$2,77 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^{-5}$	$1,38 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^{-5}$
	CBVM2	$1,80 \times 10^{-6}$	$2,48 \times 10^{-6}$	$2,15 \times 10^{-6}$	$2,17 \times 10^{-6}$	$2,09 \times 10^{-6}$
	CBVM3	$1,11 \times 10^{-7}$	$2,79 \times 10^{-7}$	$2,60 \times 10^{-7}$	$2,41 \times 10^{-7}$	$2,23 \times 10^{-7}$
	CBVM4	$1,69 \times 10^{-7}$	$1,06 \times 10^{-7}$	$1,13 \times 10^{-7}$	$1,16 \times 10^{-7}$	$1,10 \times 10^{-7}$
	CBVM5	$8,19 \times 10^{-8}$	$1,22 \times 10^{-7}$	$9,55 \times 10^{-8}$	$8,19 \times 10^{-8}$	$8,19 \times 10^{-8}$
NH₃(pH=11,5)		24h	48h	72h	96h	120h
	CBVM1	$4,21 \times 10^{-6}$	$2,41 \times 10^{-6}$	$3,91 \times 10^{-6}$	$8,85 \times 10^{-6}$	$8,25 \times 10^{-6}$
	CBVM2	$2,46 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$1,64 \times 10^{-6}$	$1,53 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-6}$
	CBVM3	$1,72 \times 10^{-6}$	$8,60 \times 10^{-7}$	$7,37 \times 10^{-7}$	$6,14 \times 10^{-7}$	$6,88 \times 10^{-7}$
	CBVM4	$9,03 \times 10^{-7}$	$4,51 \times 10^{-7}$	$3,01 \times 10^{-7}$	$2,71 \times 10^{-7}$	$2,17 \times 10^{-7}$
	CBVM5	$2,28 \times 10^{-7}$	$2,28 \times 10^{-7}$	$2,28 \times 10^{-7}$	$2,57 \times 10^{-7}$	$2,05 \times 10^{-7}$

D'après les **Tableaux III.10** et **III.11**, les valeurs DR de tous les échantillons des verres sauf CBV6 et CBVM1, sont comprises entre 10^{-6} et 10^{-7} $\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$. Ces valeurs de DR sont situées dans la plage des DR des verres $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ (10^{-6} - 10^{-8} $\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$) et des verres commerciaux à bas point de fusion contenant du PbO [211]. Les verres CBV et CBVM ont pu répondre aux besoins de l'application de scellement du point de vue de la durabilité chimique [212]. Cependant, pour les applications d'immobilisation des déchets, la durabilité chimique doit encore être améliorée. Nous pouvons voir que le verre CBV0 (B_2O_3 60 mol%) a les valeurs DR les plus faibles dans le système CBV de $3,76 \times 10^{-7}$ après 720h d'immersion et $4,74 \times 10^{-7}$ $\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ après 120h dans l'eau désionisée et HCl, respectivement. L'échantillon vitreux CBVM5 (25 %molaire en Mn_2O_3) a les valeurs de DR les plus faibles dans le système CBVM de $8,19 \times 10^{-8}$, $2,04 \times 10^{-7}$ et $2,05 \times 10^{-7}$ $\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ dans l'eau désionisée, HCl et NH_3 , respectivement. Ces valeurs sont assez proches de celles des vitres

(10^{-7} - $10^{-8.4}$ g.cm⁻².min⁻¹) [212,213], et de celles ($1,1 \times 10^{-7}$ - $6,6 \times 10^{-9}$ g.cm⁻².min⁻¹) des déchets de phosphate de fer [212–215]. Ces verres pourraient être considérés comme intéressants pour répondre aux besoins de la solidification des déchets.

Plusieurs travaux ont signalé que l'ajout de bore et de manganèse améliorait la durabilité chimique [205,209,210,216–219]. De plus, Selon Suyeon Choi et al. [205], la valeur élevée de la vitesse de dissolution DR des systèmes de verres contenant de fortes concentrations de vanadium 70 V₂O₅-x B₂O₃-(70-x) P₂O₅ confirme que le V₂O₅ n'améliore pas la durabilité chimique, ce qui est en bon accord avec nos résultats.

III.8.3. Evolution du pH

Les valeurs de pH pour chacun des échantillons étudiés ont été mesurées à tous les temps d'immersion et l'évolution de pH dans les différents milieux sont représentées dans les **Figures III.28, III.29 et III.30**. De façon globale, tous les matériaux vitreux examinés montrent un comportement similaire du pH, en fonction de temps d'altération. Le pH des solutions augmente dans les milieux initialement acides et neutres, alors qu'il décroît dans les milieux initialement basiques.

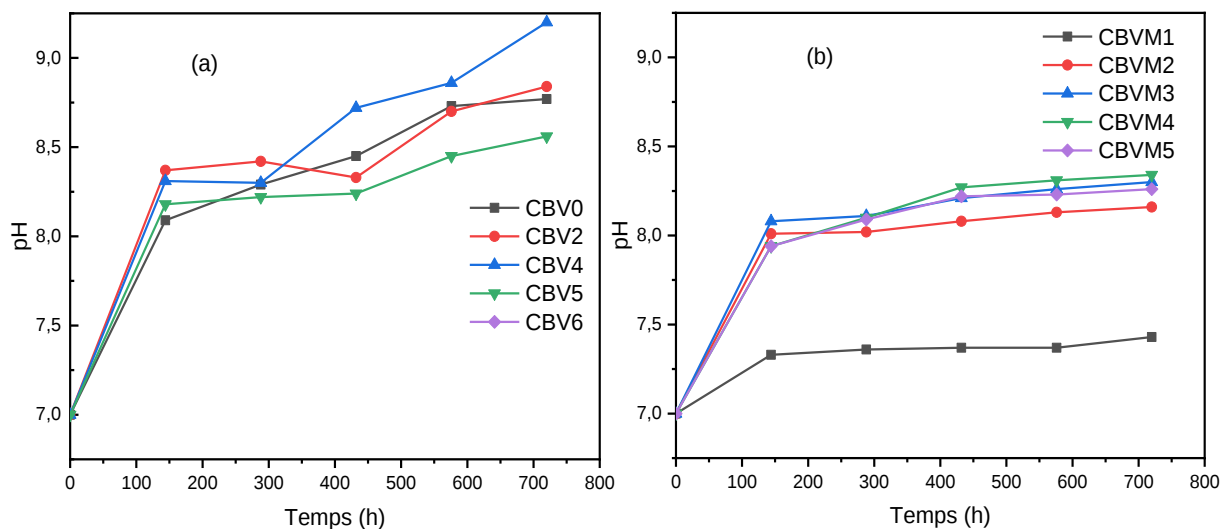


Figure III.28: Variation du pH en fonction du temps d'immersion dans la solution de H₂O pour les systèmes de verres : (a) CBV et (b) CBVM.

Dans la solution de H₂O (**Figure III.28**), une importante variation du pH a été observée dans les premiers temps de la lixiviation pour tous les échantillons des deux systèmes de verres. Et par la suite, dans une deuxième région, on remarque une légère augmentation ou un comportement de plateau tout au long de la lixiviation. Le même comportement a été observé

pour le système CBV dans la solution de HCl (**Figure III.29**). En revanche, pour le système CBVM, une augmentation significative et continue a été observée pour la quasi-totalité des échantillons.

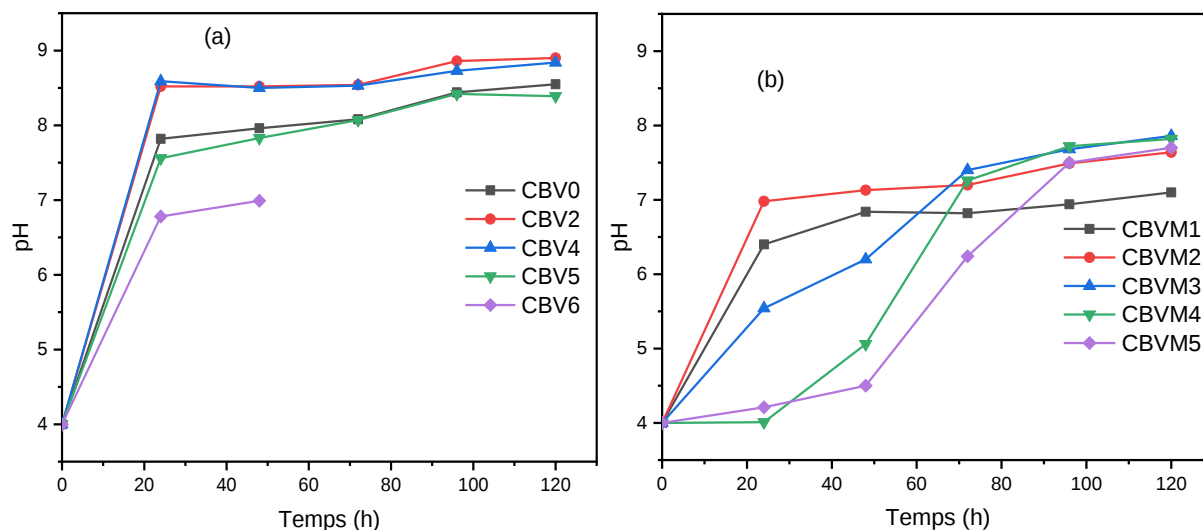


Figure III.29: Variation du pH en fonction du temps d'immersion dans la solution de HCl pour les systèmes de verres : (a) CBV et (b) CBVM.

En ce qui concerne la solution de NH_3 (**Figure III.30**), la variation du pH est moins importante que pour les autres solutions de lixiviation pour tous nos échantillons de verres. Cette diminution est due à la consommation des ions OH^- .

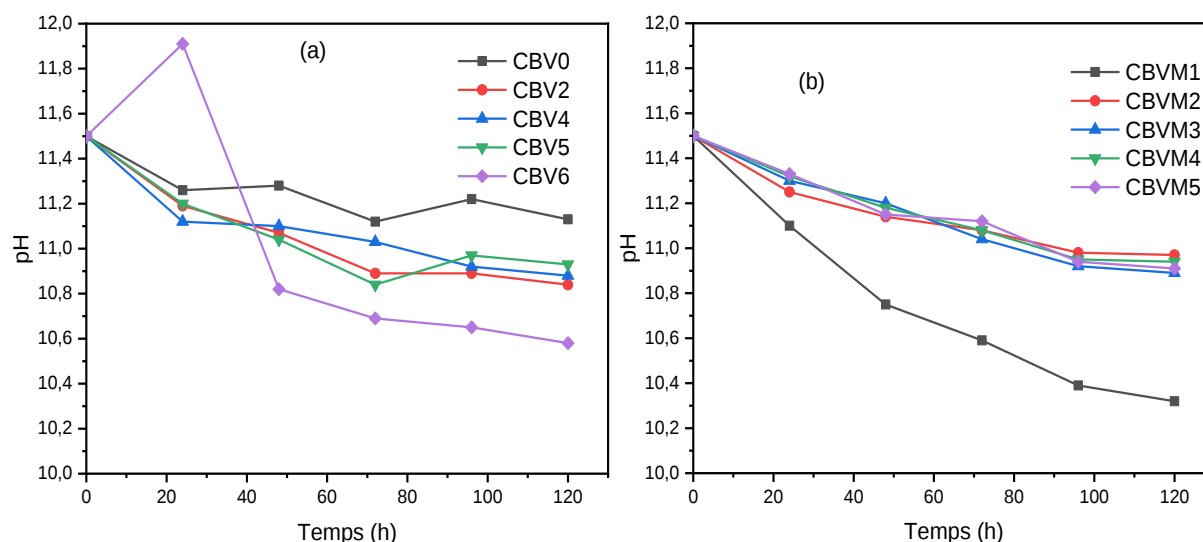


Figure III.30: Variation du pH en fonction du temps d'immersion dans la solution de NH_3 pour les systèmes de verres : (a) CBV et (b) CBVM.

Les augmentations de pH des solutions de lixiviation en milieu HCl (pH = 4) et eau désionisée (pH = 7) pourraient être attribuées à l'extraction via des processus d'échange d'ions entre les protons H^+ de la solution et les éléments modifiant le réseau. Ce processus d'échange est responsable de l'augmentation du pH due à l'accumulation d'ions OH^- résiduels dans la solution [216,220]. Le comportement plateau observées dans la deuxième région pour certains échantillons peut être assigné à la saturation de la solution [221].

III.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les conditions de préparation des matériaux vitreux CBV ($40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $x = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40$) et CBVM ($20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ avec $x = 5, 10, 15, 20, 25$). La nature amorphe de ces verres a été confirmée par la diffraction des rayons X. Les spectres d'EDS ont confirmé la présence des éléments chimique en cohérence avec les compositions des verres synthétisés. Pour les deux séries de verres, l'étude par spectroscopies IR et Raman a montré que les matériaux de verres sont principalement composés d'unités BO_4 et BO_3 avec du vanadium coordonné à quatre et à cinq dans tous les verres contenant du V_2O_5 . L'analyse infrarouge a montré qu'avec l'ajout de V_2O_5 à plus de 10 % molaire dans la série CBV, le groupe BO_3 commence à se transformer en groupes BO_4 et la présence du groupe diborovanadate commence à apparaître. La présence du groupe diborovanadate a également été constatée pour tous les échantillons de verres de la série CBVM, ainsi que la présence de la liaison Mn-O. La technique DSC a montré que la température de transition vitreuse T_g croît avec l'augmentation de la concentration de B_2O_3 et de Mn_2O_3 indiquant la réticulation de la matrice vitreuse. Cette réticulation est également montrée par les mesures de la densité et du volume molaire (V_M), où une diminution de V_M a été observée avec l'enrichissement de B_2O_3 et Mn_2O_3 . La durabilité chimique des échantillons mesurée dans de l'eau désionisée, l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque a indiqué que le remplacement de V_2O_5 par B_2O_3 et Mn_2O_3 améliorerait la durabilité chimique. L'augmentation de la durabilité chimique pourrait s'expliquer par l'augmentation de la température de transition vitreuse, due à des liaisons plus forte dans le réseau structural.

Chapitre IV : Etude des propriétés physiques des systèmes
40CaO-(60-x) B₂O₃-xV₂O₅
et
20CaO-50B₂O₃-(30-x)V₂O₅-xMn₂O₃.

IV.1. Introduction

La présence des ions de métaux de transition, tels que le vanadium et le manganèse et l'ajout de ces ions à des formateurs de réseaux conventionnels tels que B_2O_3 présentait déjà un intérêt significatif dans des diverses propriétés tel que les propriétés électriques, magnétiques et optiques. Les verres d'oxyde contenant du manganèse et de grandes quantités d'ions de V_2O_5 présentent des propriétés électriques et magnétiques intéressantes. Ces propriétés sont définies par l'existence de valences distinctes dans les métaux de transition formants le réseau vitreux.

Dans la continuité de nos travaux, nous nous sommes concentrés dans ce chapitre sur les propriétés magnétiques, diélectriques, électriques et optiques des matériaux vitreux étudiés. Nous allons présenter et discuter les résultats magnétiques afin de clarifier l'importance de l'introduction de V_2O_5 et Mn_2O_3 dans le réseau vitreux et donner une idée sur le comportement magnétique de ces matériaux en présence de ces ions. Les propriétés électriques et diélectriques, ont été étudiées en fonction de la température et de la fréquence pour les verres préparés, permettant ainsi d'établir le rôle de V_2O_5 et Mn_2O_3 . Dans la suite de ce chapitre, nous examinerons les propriétés optiques des verres dans les deux systèmes, à l'aide de la spectroscopie UV-visible.

IV.2. Etude des propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique molaire ($\chi = M/H$) et la susceptibilité magnétique molaire inverse χ^{-1} exprimées par rapport à la température pour les échantillons de verre ont été mesurées en mode Zero-Field-Cooled (ZFC). La plage de mesure de la température est comprise entre 2 et 300 K, sous l'application d'un champ magnétique externe de 10 kOe. L'aimantation (M) en fonction du champ (H) a été mesurée de -10 à 10 kOe à plusieurs températures. Nous avons réalisé cette étude sur trois échantillons du système CBV (CBV2, CBV4 et CBV5) et trois échantillons du système CBVM (CBVM2, CBVM4 et CBVM5).

IV.2.1. Verres du système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 10, 20$ et 30)

La susceptibilité magnétique molaire χ en fonction de la température pour les échantillons CBV2 ($x = 10$) et CBV4 ($x = 20$) est présentée dans les **Figure IV.1(a)** et **IV.1(b)**.

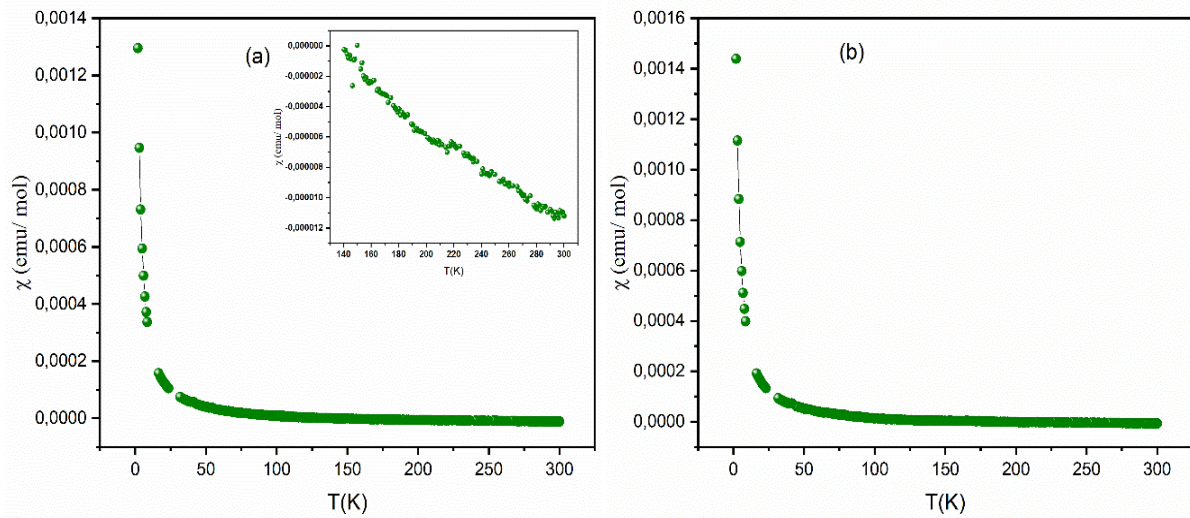


Figure IV.1: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique χ pour : (a) verre CBV2 et (b) verre CBV4.

Les figures montrent la présence des valeurs négatives pour la susceptibilité magnétique molaire avec l'augmentation de la température, indiquant le comportement diamagnétique des échantillons des verres CBV2 (10% de V_2O_5) et CBV4 (20% de V_2O_5). L'inverse de la susceptibilité magnétique molaire $1/\chi$ pour ces échantillons ne présente pas de ligne droite et par conséquent ne suit pas la loi de Curie-Weiss. La **Figure IV.1** indique également des valeurs positives très faibles de χ , ce qui pourrait être dû au paramagnétisme faible qui existe à basse température (paramagnétisme de Pauli) [222]. On peut dire qu'à des températures $T < 140$ K, la contribution paramagnétique de Pauli est prédominante, et qu'elle se transforme en un comportement diamagnétique avec l'augmentation de la température au-delà de 140 K.

Les courbes de l'aimantation M en fonction de champs H pour les deux échantillons (CBV2 et CBV4) sont représentés dans les **Figures IV.2(a) et IV.2(b)**.

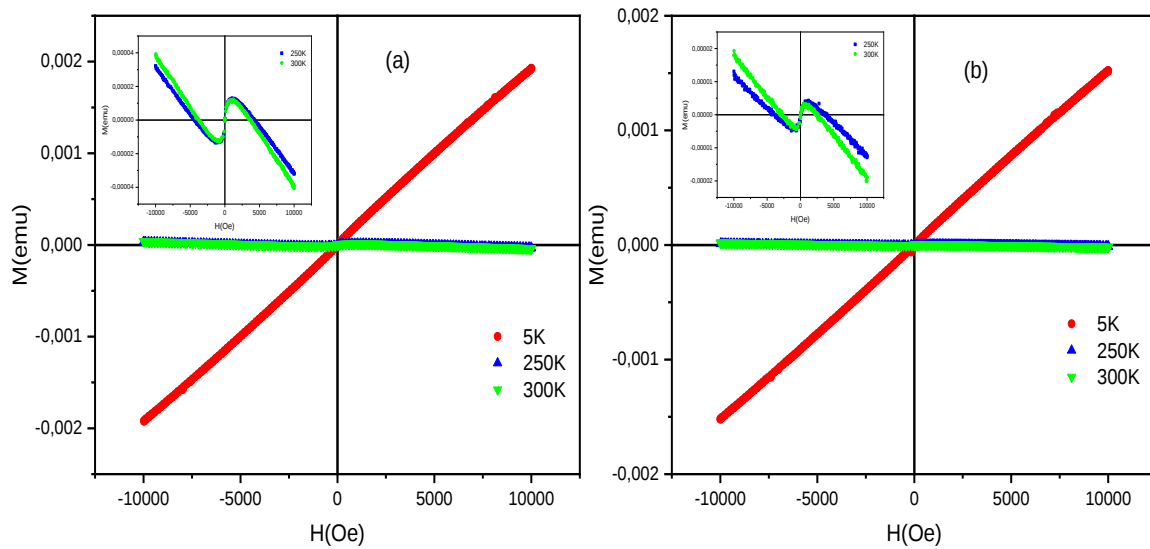


Figure IV.2: Cycles d'hystérésis M-H mesurés à T = 5, 250 et 300 K pour les échantillons (a) CBV2 et (b) CBV4.

Les courbes M-H révèlent qu'à une température de 5 K, l'aimantation augmente avec l'intensité du champ, et que la courbe M-H ressemble à une ligne droite, ce qui confirme le comportement paramagnétique [223]. Pour les température 250 et 300 K, la valeur de l'aimantation diminue avec l'augmentation de champ H, et les courbes M(H) indiquent le comportement diamagnétique [222].

Concernant l'échantillon CBV5 (30% de V₂O₅), la susceptibilité magnétique et la susceptibilité magnétique inverse en fonction de la température sont représentées dans la **Figure IV.3**. La relation entre $1/\chi$ et la température est linéaire au-delà de T = 60 K comme le montre la figure, ce qui indique que la susceptibilité magnétique suit la loi de Curie qui s'exprime par :

$$\chi = \frac{C}{T}$$

où C est la constante de Curie et T la température.

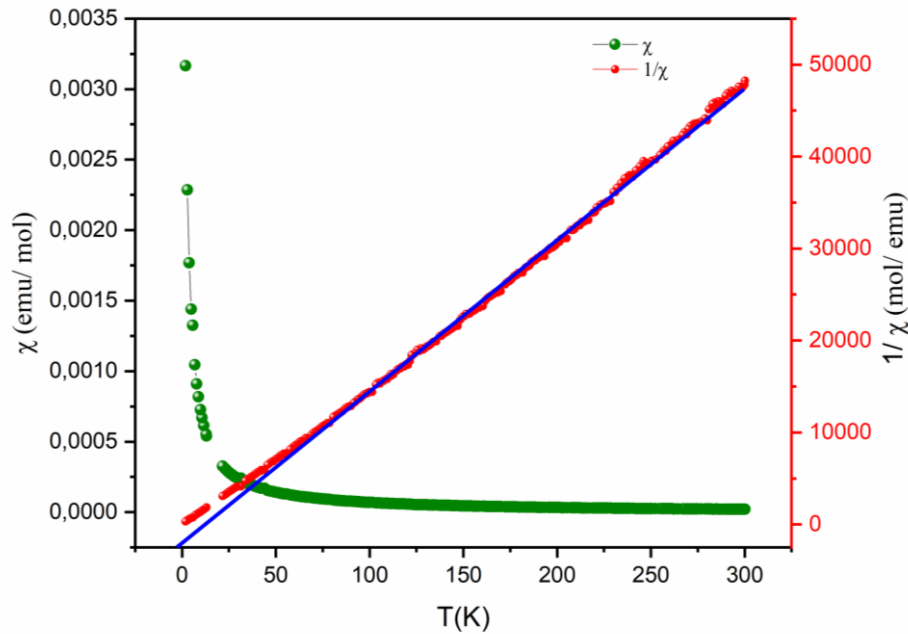


Figure IV.3: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique χ et son inverse $1/\chi$ pour le verre CBV5.

La température de Curie Weiss, qui est le point d'intersection de la droite et de l'axe de température correspond à une valeur qui tend vers le zéro. La valeur de la température de Curie obtenue pour le verre $40\text{CaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{V}_2\text{O}_5$ indique que les interactions principales sont de type paramagnétique entre les cations magnétiques dans la matrice du verre. La constante de Curie déterminée également à partir de l'ajustement linéaire de $1/\chi$, qui est l'inverse de la pente, est très faible $C = 6,21 \times 10^{-3} \text{ emu K mol}^{-1}$.

Afin de confirmer également l'état magnétique de ce verre, des courbes d'hystérésis d'aimantation dépendant du champ ont été réalisées à différentes températures (5, 250 et 300 K), comme indiqué dans la **Figure IV.4**.

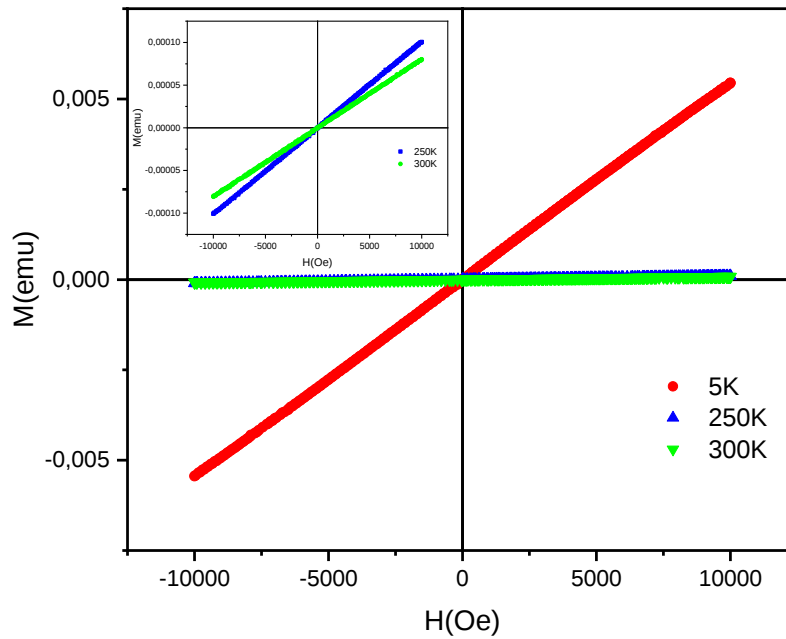


Figure IV.4: Cycles d'hystérésis mesurés à $T = 5, 250$ et 300 K pour le verre CBV5.

Pour toutes les températures, les courbes de l'aimantation en fonction du champ sont linéaires, ce qui confirme l'état paramagnétique de l'échantillons CBV5 [223].

IV.2.2. Verres du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ ($x = 10, 20$ et 25)

Les valeurs de susceptibilité magnétique χ ont été déterminées en mesurant l'aimantation (M) à un champ magnétique appliqué (H) de 10kOe en fonction de la température. Les résultats de la susceptibilité pour les verres CBVM2, CBVM4 et CBVM5 contenant différentes concentrations de manganèse 10%, 20% et 25% respectivement, sont présentés dans les **Figures IV.5(a), IV.5(b) et IV.5(c)** sous la forme d'un tracé de χ et de son inverse $1/\chi$ en fonction de la température (T) dans la gamme de température de 2 à 300 K.

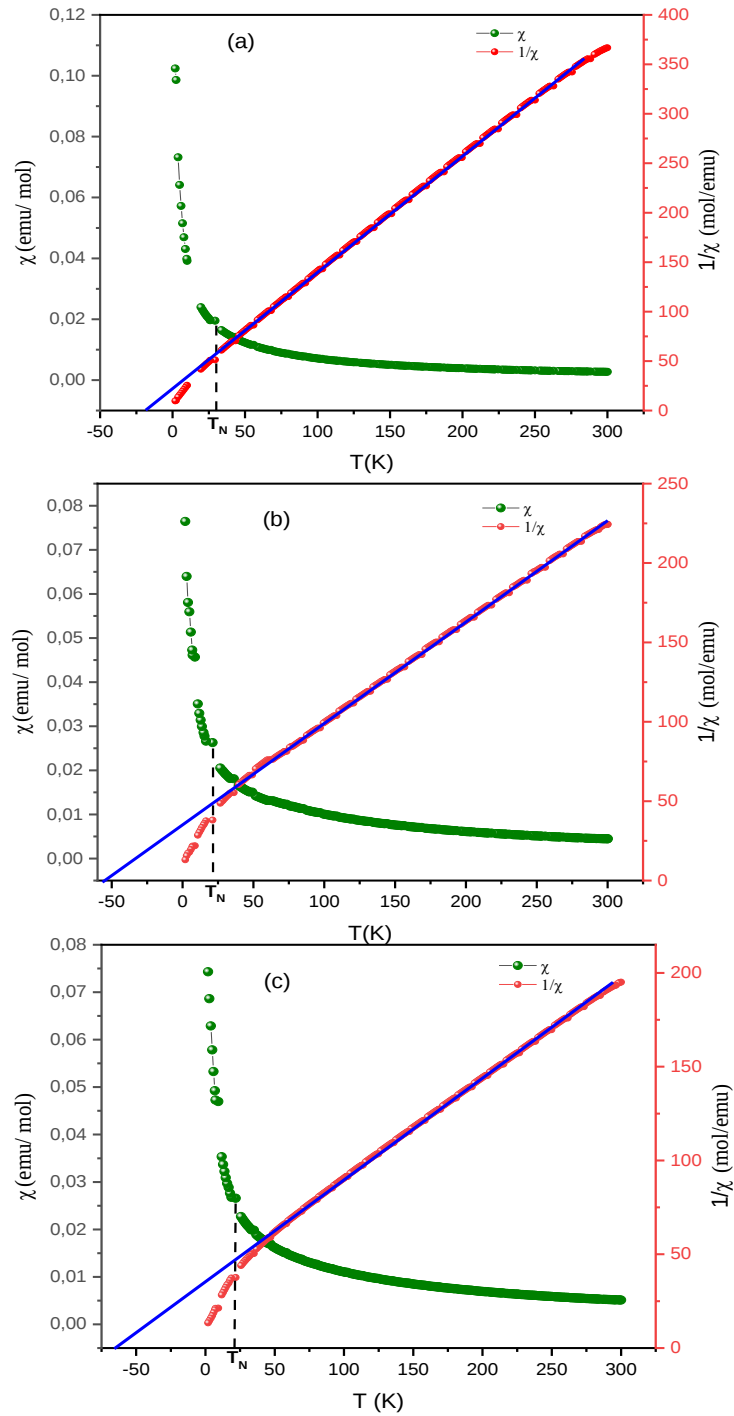


Figure IV.5: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique χ et son inverse $1/\chi$ pour les échantillons des verres (a) CBVM2 (b) CBVM4 (c) CBVM5.

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique inverse (**Figure IV.5**) pour tous les échantillons contenant du manganèse suit la loi de Curie-Weiss $\chi = C / (T - \theta)$ et l'ajustement de la droite $1/\chi = f(T)$ a conduit à des températures de Curie-Weiss θ négatives, cette température θ diminue, passant de -18 à -65 K avec l'augmentation de la quantité de

manganèse. La température de Curie-Weiss négative pour tous les échantillons suggère que les interactions d'échange magnétique dans le verre sont antiferromagnétiques et que ces interactions deviennent plus fortes avec l'augmentation de la teneur en Mn_2O_3 [224–227]. En outre, la transition de l'état paramagnétique à l'antiferromagnétique se produit dans les environs de $T_N = 29, 22$ et 21 K pour CBVM2, CBVM4 et CBVM5 respectivement. Les interactions antiferromagnétiques sont prédominantes en dessous de température de Néel T_N . Les lignes droites correspondent au comportement de la susceptibilité magnétique inverse sont utilisées également pour calculer la constante de Curie (C). L'augmentation en valeur absolue de la température de curie et de la constante de curie avec la teneur de manganèse est en bon accord avec plusieurs études précédemment publiées sur les verres de manganèse [224–226].

Les valeurs des températures de Curie Weiss (θ) ainsi que les constantes molaires de Curie (C) et les températures de Néel (T_N) sont reportés dans le **Tableau IV.1** pour tous les échantillons de manganèse étudiés.

Tableau IV.1: Température de Curie, constante de Curie et la température de Néel des échantillons vitreux de la série CBVM.

Echantillon	θ (K)	C (emu.mol ⁻¹ .K)	T_N (K)
CBVM2	-18	0,8401	29
CBVM4	- 55	1,5632	22
CBVM5	-65	1,8446	21

Pour examiner plus en détail le comportement magnétique de ces échantillons de verres, des courbes M-H ont été enregistrées entre -10 kOe et 10 kOe à diverses températures, comme illustré à la **Figure IV.6**. À 2 K, l'aimantation pour tous les verres augmente et se présente presque de la forme d'un S fermé, et aucune hystérésis ouverte n'a été observée, ce qui confirme la présence d'interactions antiferromagnétiques. En outre, pour les autres températures, les courbes M-H ont une forme linéaire parfaite indiquant l'état paramagnétique. Le couplage antiferromagnétique entre les ions manganèse a déjà été signalé dans les verres d'oxyde de borate [228–230].

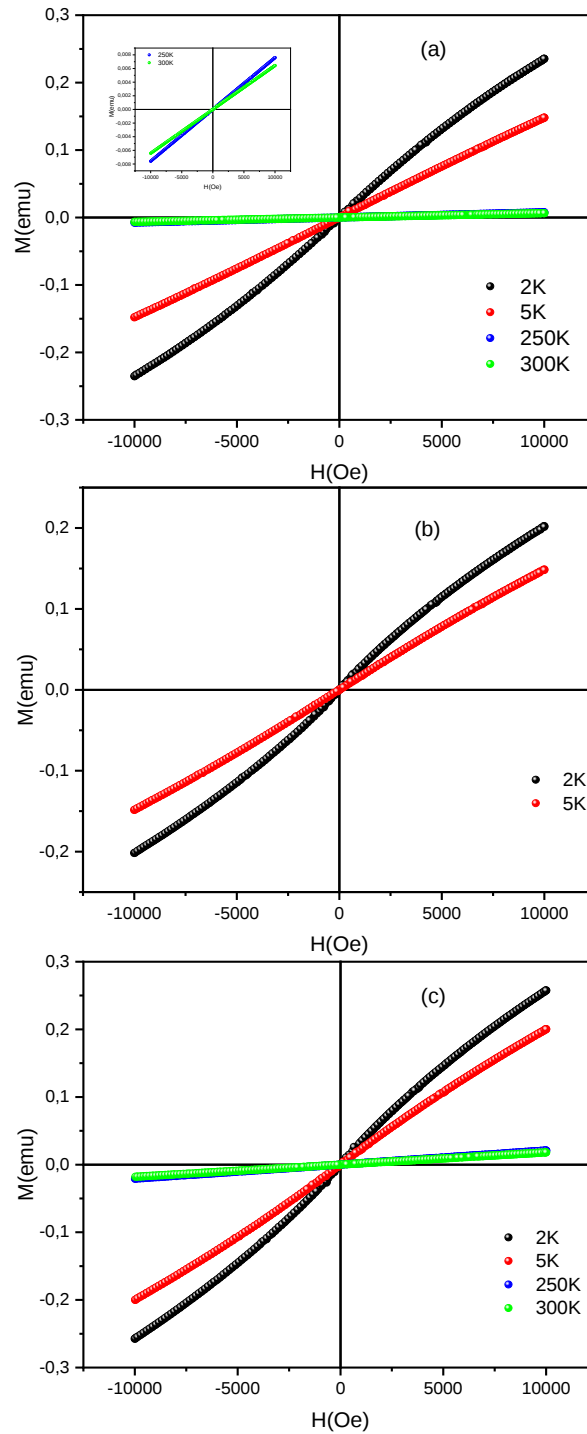


Figure IV.6: Cycles d'hystérésis mesurés à différentes températures pour les échantillons des verres (a) CBVM2 (b) CBVM4 (c) CBVM5.

IV.3. Etude des propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques sont en général définies par la permittivité ϵ_r (constante diélectrique) et le facteur de perte $\tan \delta$ (perte diélectrique). La constante diélectrique et la perte diélectrique représentent la capacité de polarisation du matériau et la perte d'énergie. La

permittivité varie en fonction de plusieurs paramètres intrinsèques (composition, microstructure, etc.) et extrinsèques (température, fréquence, etc.) du matériau examiné.

Sur la base des mesures de la capacitance C, la constante diélectrique (ϵ_r) est déterminée selon l'équation suivante :

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A}$$

Où ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre, C est la capacitance, d est l'épaisseur de l'échantillon du verre et A est la surface de l'échantillon.

IV.3.1. Verres du système 40CaO-(60-x) B₂O₃-xV₂O₅

Les courbes de la constante diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température (T) pour les verres du système CBV (CBV0, CBV2, CBV4 et CBV5) étudié à différentes fréquences (10kHz, 100kHz, 500kHz et 1MHz) sont présentées à la **Figure IV.7 (a, b, c et d)**.

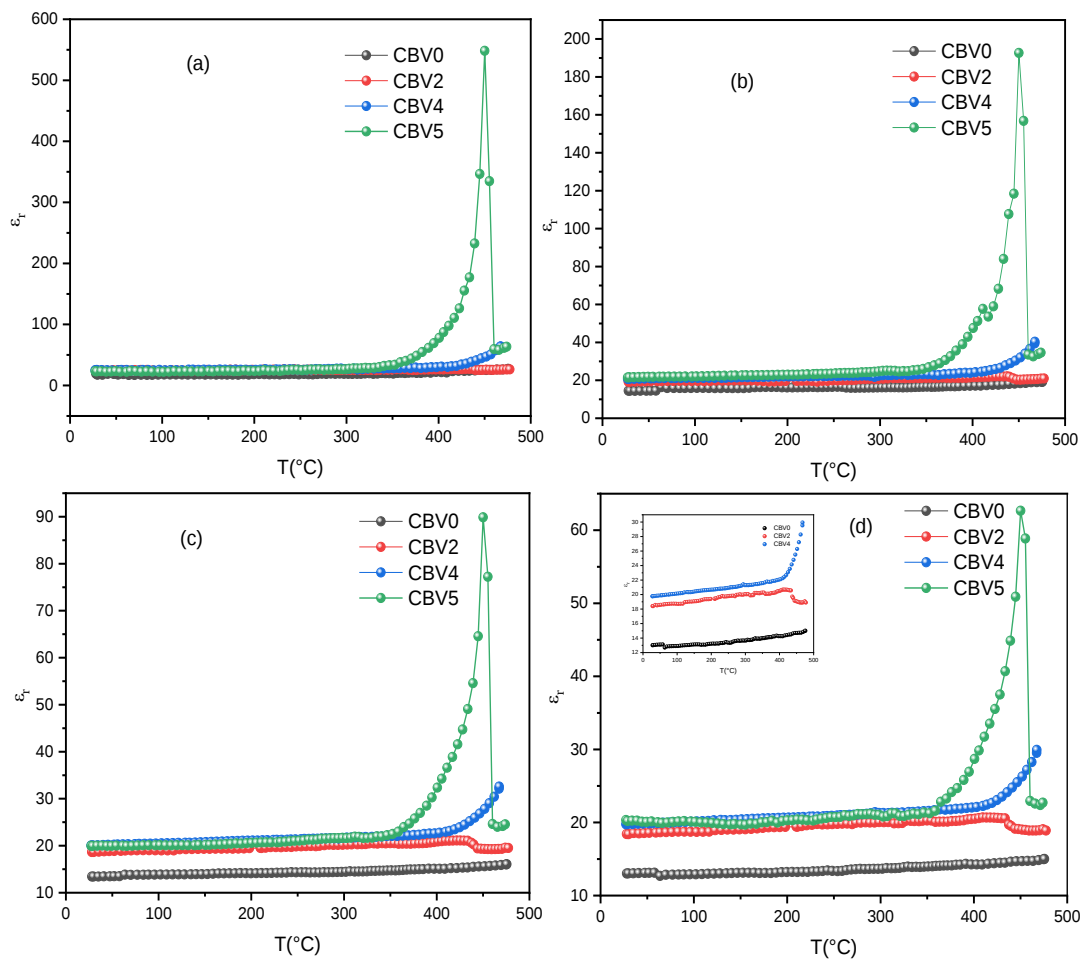


Figure IV.7: Constante diélectrique en fonction de la température pour différentes concentrations de V₂O₅ dans les verres de la série CBV à : 10 kHz (a), 100 kHz (b), 500 kHz (c) et 1 MHz (d).

Les courbes de la **Figure IV.7 (a, b, c et d)** de la permittivité en fonction de la température montrent le même comportement dans toutes les fréquences étudiées. Pour différentes fréquences, les valeurs de permittivité sont presque constantes et montrent une bonne stabilité sur une large gamme de température allant de la température ambiante à 360 °C. Par la suite, il a été constaté que ces valeurs montrent une augmentation significative lorsque la température dépasse 360 °C pour l'échantillon ayant la plus grande concentration de vanadium CBV5 et une faible augmentation à des températures supérieures à 410 °C pour l'échantillon CBV4. Ce comportement est caractéristique pour les matériaux diélectriques où l'alignement des dipôles devient plus facile avec l'augmentation de la température [231]. Cela peut s'expliquer par le fait que les porteurs de charge sont activés et acquièrent l'énergie nécessaire pour suivre le changement du champ appliqué à mesure que la température augmente. Ceci entraîne une amélioration de la nature diélectrique [232–235]. À basse température, les contributions de l'électronique et des ions à la polarisation globale sont faibles. En revanche, à mesure que la température augmente, les réponses électroniques et ioniques commencent à devenir plus importantes [231,236]. Il convient de mentionner que les valeurs de permittivité des échantillons CBV4 et CBV5 augmentent fortement à haute température par rapport aux deux autres verres (CBV0 et CBV2) en raison de l'importante dynamique des porteurs de charge ou des liaisons défectueuses dans ces matériaux [231,237].

D'après l'analyse de la **Figure IV.7**, nous pouvons constater que ϵ_r dépend de la composition chimique des verres. En ajoutant plus de concentration de V_2O_5 , les valeurs de la constante diélectrique (ϵ_r) augmentent progressivement dans toutes les fréquences étudiées. De plus, avec l'augmentation de la température, cette constante devient plus importante. Par exemple, à 450 °C, la permittivité des verres étudiés dans la fréquence 10 kHz passe de 24,49 pour l'échantillon CBV0 à 548,30 pour l'échantillon CBV5. L'augmentation de la constante diélectrique en substituant B_2O_3 par V_2O_5 indique que V_2O_5 entre dans la structure par la rupture des liaisons B-O-B, avec la formation de liaisons polaires V-O-B/V-O-V qui suggèrent la formation de groupes structuraux tels que le diborovanadate $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_9]^{2-}$, qui ont déjà été identifiés par la spectroscopie infrarouge rapportée dans le **Chapitre III**.

Pour bien visualiser l'effet de la fréquence sur la constante diélectrique, les **Figures IV.8(a) et IV.8(b)** montrent des graphiques comparants la variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences concernant les échantillons CBV4 et CBV5.

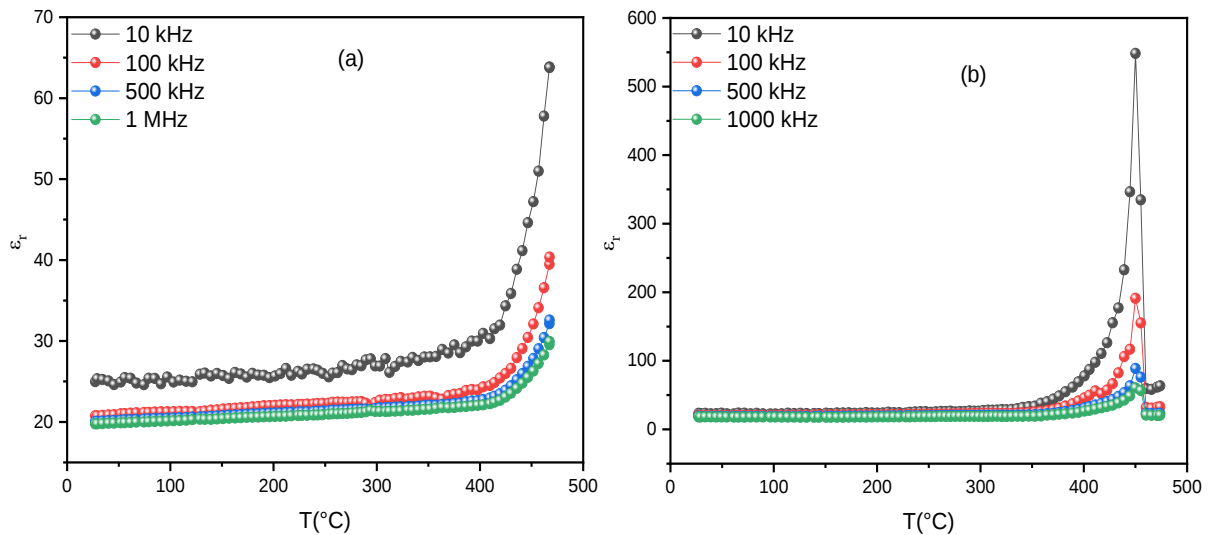


Figure IV.8: Variation de la constante diélectrique en fonction de la température et de fréquences pour les verres : CBV4 (a) et CBV5 (b).

Nous observons une légère diminution des valeurs de la constante diélectrique avec l'augmentation de la fréquence à basse température et qui devient importante à haute température. La diminution observée de la permittivité avec l'augmentation de la fréquence peut être liée au fait que les dipôles polarisés et/ou les porteurs de charge dans la structure deviennent incapables de suivre l'orientation du champ électrique appliqué [238].

De plus, la **Figure IV.8(b)** indique que la dépendance en température de la permittivité de l'échantillon CBV5 présente une anomalie diélectrique à 450 $^{\circ}\text{C}$, ce qui peut signifier qu'il présente une transition de phase. Cette anomalie diélectrique pourrait être liée à la transition vitreuse qui a lieu à peu près à la même température. Les valeurs ϵ_r montrent un comportement croissant jusqu'à une valeur maximale ($\epsilon_r \text{ max}$) à la température de transition avant de représenter une diminution presque symétrique.

Un ensemble de relations similaires à celles discutées pour la constante diélectrique est présenté pour la perte diélectrique ($\tan \delta$). L'évolution de la perte diélectrique en fonction de la température pour tous les quatre échantillons aux différentes fréquences étudiées est présentée dans la **Figure IV.9 (a, b, c et d)**.

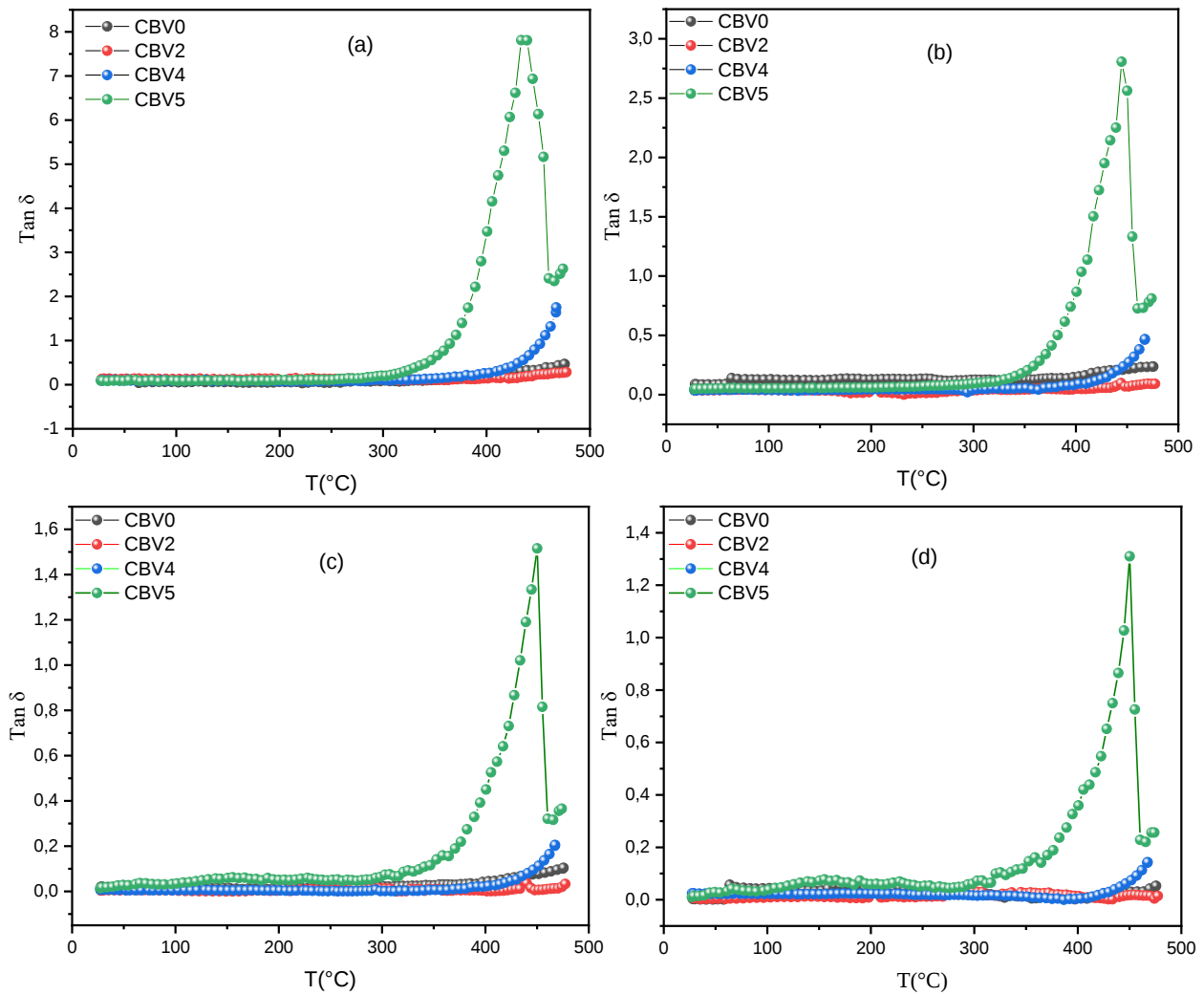


Figure IV.9 : Perte diélectrique en fonction de la température pour différentes concentrations de V_2O_5 dans les verres de la série CBV à : 10kHz (a), 100 kHz (b), 500 kHz (c) et 1MHz (d).

Les courbes de perte diélectrique révèlent le même comportement que les courbes de constante diélectrique, les valeurs de perte diélectrique présentent un comportement plateau jusqu'à une température de 320 °C, avant d'augmenter différemment pour les échantillons CBV4 et CBV5. Avant que la température ne dépasse 320 °C, tous les échantillons présentent de très faibles valeurs de $\tan \delta$ de l'ordre de 0,15, ce qui indique l'adéquation des verres élaborés dans cette région et qui sont appropriés pour des applications d'oscillateurs RF [239]. Nous pouvons constater que les valeurs des pertes diélectriques présentent une faible variation en fonction de la composition jusqu'à environ 320 K pour tous les échantillons des verres examinés. Au-dessus de cette température, les pertes diélectriques montrent une dépendance plus importante à la composition, les valeurs pour les échantillons CBV4 et CBV5 augmentent fortement par rapport aux deux autres verres (CBV0 et CBV2) à cause de la

dynamique importante des porteurs de charge ou des liaisons défectueuses dans ces matériaux, comme le montrent déjà les valeurs de permittivité ϵ_r [231,237].

IV.3.2. Verres du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$

La variation de la constante diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température pour les verres de la série CBVM contenant différentes concentrations de Mn_2O_3 , mesurées à différentes fréquences (10kHz, 100kHz, 500kHz et 1MHz), est représentée dans la **Figure IV-10 (a, b, c et d)** respectivement.

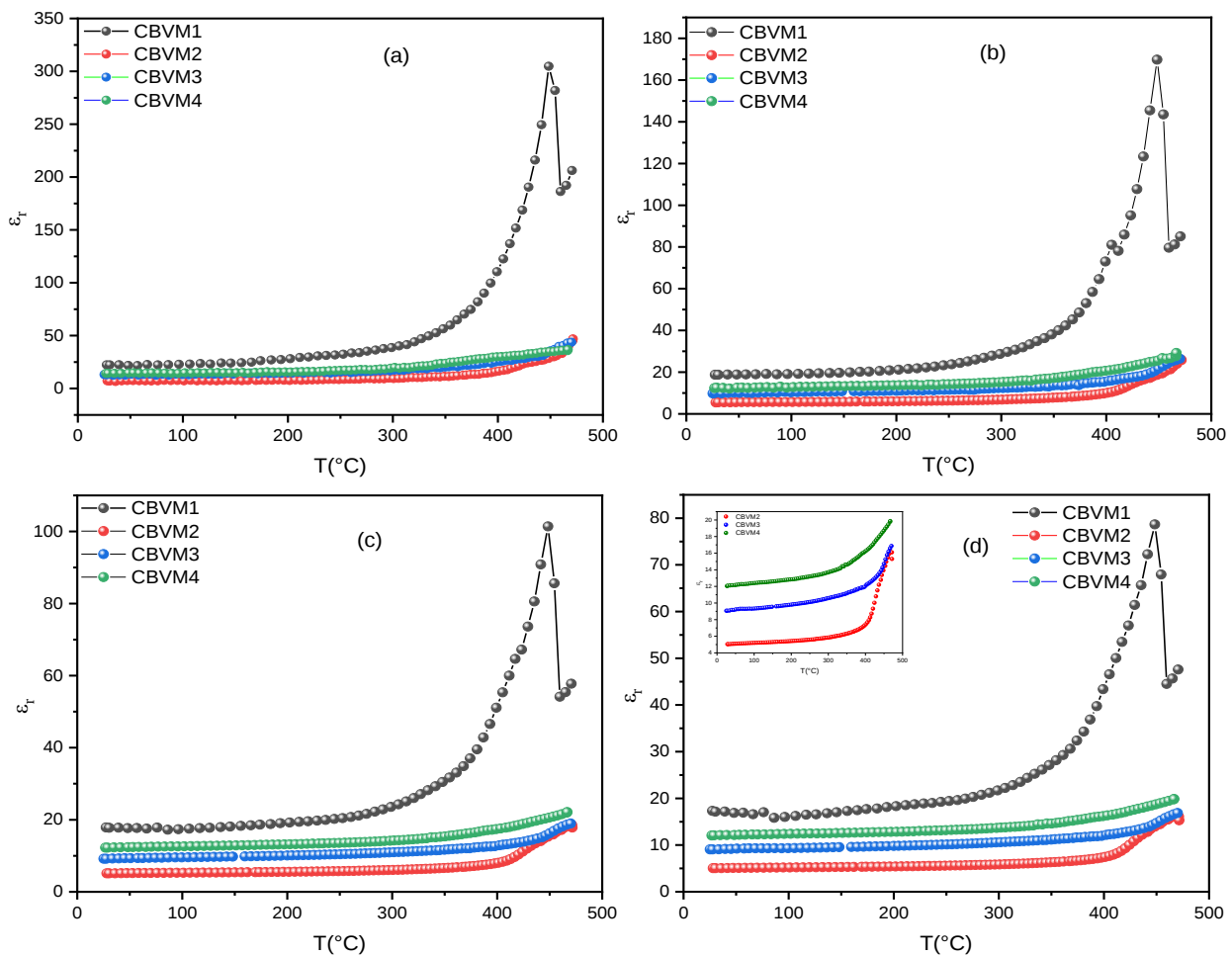


Figure IV.10: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les différents verres de la série CBVM à : 10 kHz (a), 100 kHz (b), 500 kHz (c) et 1 MHz (d).

Les diagrammes de permittivité en fonction de la température pour les verres CBVM montrent le même comportement que pour les verres CBV sans manganèse. Pour différentes fréquences, les valeurs de permittivité sont relativement constantes et présentent une bonne stabilité dans une large plage de températures. Par conséquent à des différentes températures,

tous les échantillons présentent une augmentation de la permittivité en fonction de la température, cette augmentation est très remarquable pour l'échantillon CBVM1 contenant 25% de vanadium et 5% de manganèse, tandis que cette augmentation est faible pour les autres échantillons. Ce type de comportement est similaire à celui des matériaux diélectriques dans lesquels l'orientation des dipôles est prise en compte avec l'augmentation de la température, ce qui entraîne une augmentation de ϵ_r . À des températures faibles, les polarisations électroniques et ioniques sont faibles. À mesure que la température augmente, ces deux processus commencent à se développer. Cela a déjà été bien expliqué dans la **section précédente IV.3.1**.

Nous pouvons également remarquer d'après la figure que la constante diélectrique ϵ_r dépend faiblement de la composition chimique des verres de CBVM2 à CBVM4. Lors de l'introduction d'une concentration plus élevée de Mn_2O_3 de 10 à 20 %, les valeurs de (ϵ_r) augmentent légèrement dans toutes les fréquences étudiées. En revanche, l'échantillon CBVM1 contenant la plus forte concentration de V_2O_5 (25 %molaire) et la plus faible concentration de Mn_2O_3 (5 %molaire) présente les valeurs de permittivité les plus élevées, particulièrement à des températures plus élevées, où la valeur de ϵ_r à 450 °C dans une fréquence de 10 kHz passe de 28,44 pour le verre CBVM2 à 304,77 pour le verre CBVM1. L'augmentation de la constante diélectrique avec une teneur en vanadium plus élevée, comme indiqué dans la série CBV, montre que V_2O_5 entre dans la structure en détruisant les liaisons B-O-B, et que la formation d'atomes d'oxygènes non pontants (ONP) dans le réseau avec des liaisons V-O-B et V-O-V entraînant la formation du groupement diborovanadate [239]. La présence de ces groupements a été confirmée pour les systèmes CBVM par les analyses infrarouges.

L'effet de la fréquence sur la constante diélectrique est illustré dans les **Figures IV.11(a) et IV.11(b)**, qui présentent la variation de la permittivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour les échantillons CBVM1 et CBVM4, respectivement. Nous savons, grâce à plusieurs études sur les verres [239–242], y compris l'étude sur nos échantillons de la série $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$, que sur une large gamme de fréquences, la constante diélectrique diminue au fur et à mesure que la fréquence augmente. Dans le cas du verre du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ (**Figure IV.11(a-b)**), nous constatons une diminution des valeurs de permittivité avec l'augmentation de la fréquence. Cette diminution devient significative avec l'augmentation de la température. Ce

comportement a déjà été expliqué et rapporté dans ce chapitre en **section IV.3.1** pour les verres de la série CBV.

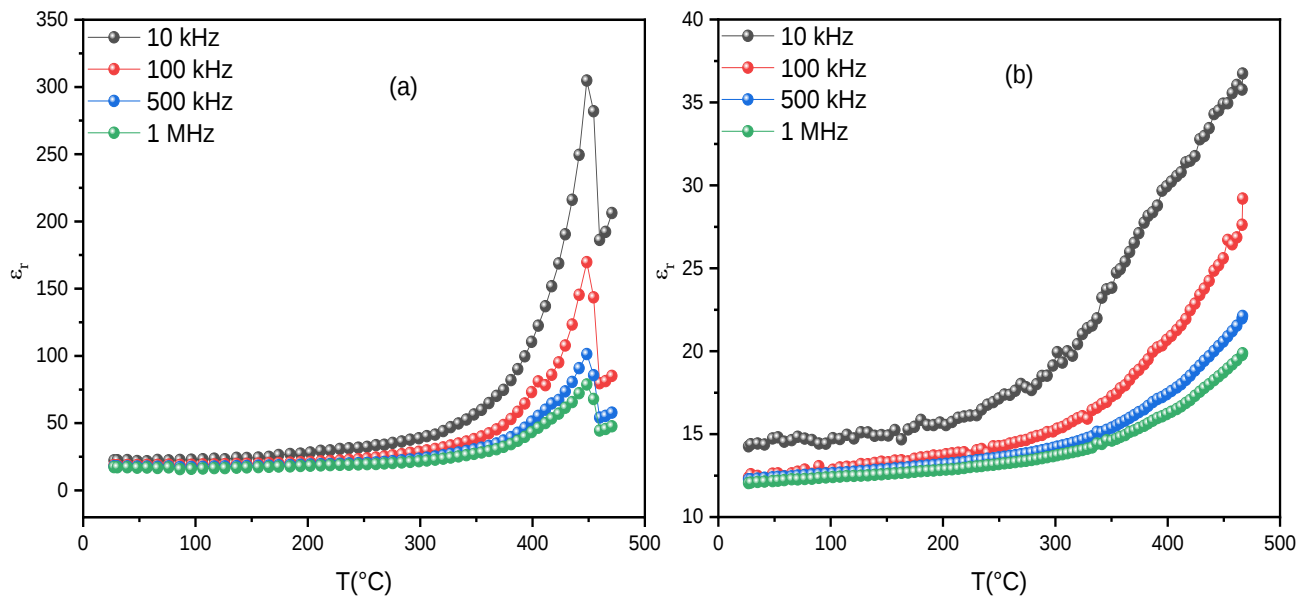


Figure IV.11: Variation de la constante diélectrique en fonction de la température et de fréquences pour les verres : CBVM1 (a) et CBVM4 (b).

La **Figure IV.11(a)** concernant le verre CBVM1 montre que les courbes de permittivité en fonction de la température pour toutes les fréquences étudiées présentent une anomalie diélectrique à $T = 448^\circ\text{C}$, indiquant une transition de phase, qui pourrait être liée à la transition vitreuse. Cette transition est également présente pour le verre de la série CBV avec une teneur molaire en vanadium de 30 %molaire (CBV5).

La **Figure IV.12** montre la variation du facteur de perte en fonction de la température pour les différents échantillons de verres de la série CBVM aux différentes fréquences étudiées. La perte diélectrique $\tan \delta$ présente un comportement de plateau, pas de changement avec la température jusqu'à une température de 320°C , sauf pour l'échantillon CBVM1 à des fréquences élevées de 500 kHz et 1 MHz. Tous les échantillons montrent, de manière différente, une augmentation du facteur de dissipation $\tan \delta$ avec l'augmentation de la température au-delà de 320°C . L'augmentation des valeurs de $\tan \delta$ en fonction de la température peut être liée à des défauts de liaison générés dans le système vitreux [216,243]. En outre, nous pouvons remarquer que la perte diélectrique n'a pas montré de changement très remarquable en fonction de la composition du verre pour les basses fréquences de 10 et 100 kHz. En revanche, aux fréquences de 500 kHz et 1 MHz, l'échantillon CBVM1 a montré une augmentation très significative des valeurs de $\tan \delta$ par rapport aux autres échantillons, ce qui

peut être dû à la plus grande dynamique des porteurs de charge ou des liaisons défectueuses dans ce verre et à la création d'un plus grand nombre d'oxygènes non pontants [231,237]. Tous les échantillons possèdent de faibles valeurs de $\tan \delta$ à des températures inférieures à 320°C , ceci indique que ces verres sont adaptés pour les applications d'oscillateurs RF [239].

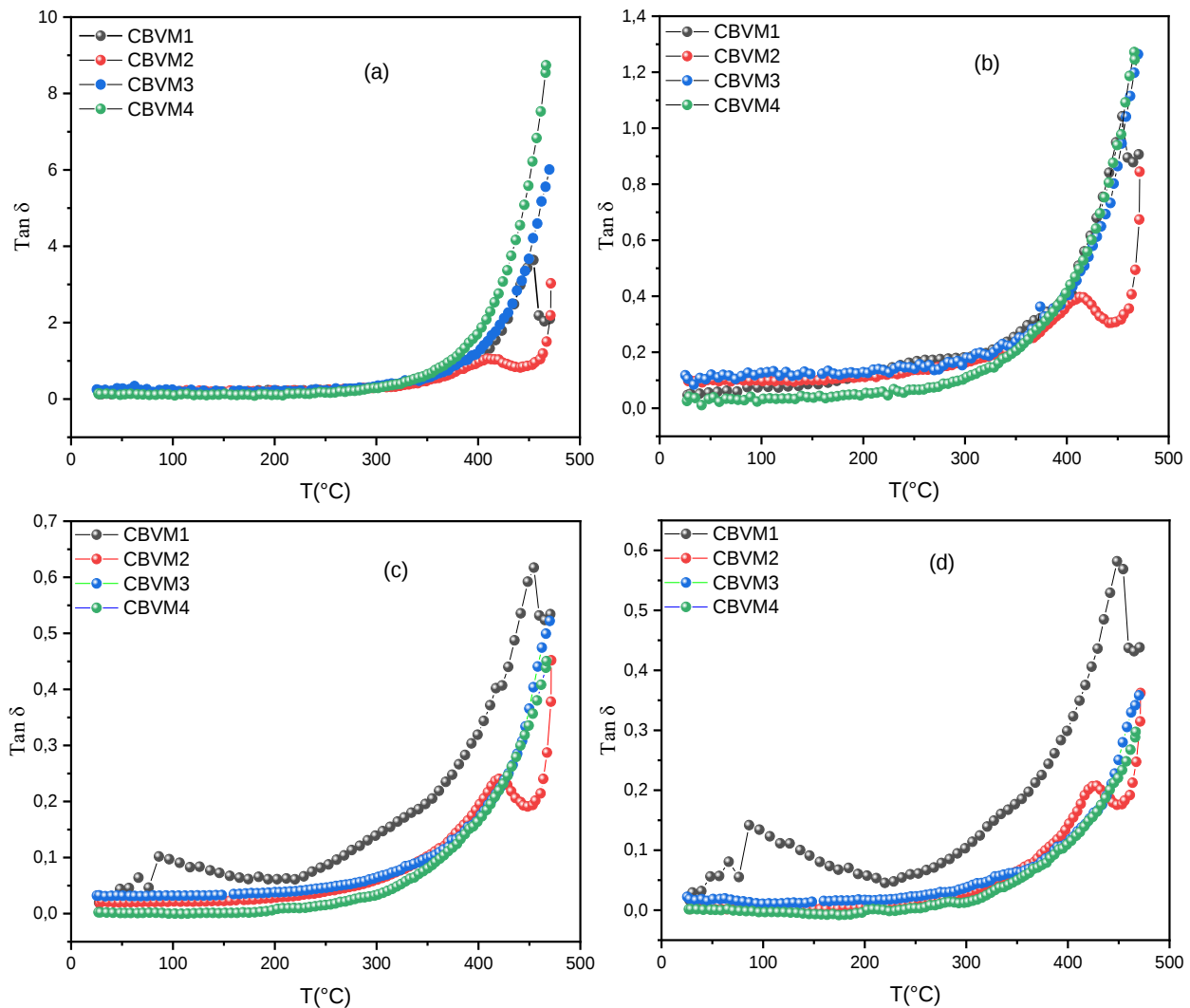


Figure IV.12: Perte diélectrique en fonction de la température pour les différents verres de la série CBVM à : 10 kHz (a), 100 kHz (b), 500 kHz (c) et 1 MHz (d).

IV.4. Etude des propriétés électriques

Pour obtenir des informations sur la conductivité électrique des échantillons vitreux, il est nécessaire d'étudier la conductivité en courant alternatif en fonction de la température. La conductivité des matériaux est caractérisée par le déplacement de porteurs de charges électriques (ions et électrons). Elle peut être utilisée pour distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants électriques.

La conductivité (σ_{ac}) a été déduite à partir des valeurs obtenues pour la constante diélectrique et la perte diélectrique à l'aide de la formule suivante [244]:

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta$$

Où ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre et ω la fréquence appliquée multipliée par 2π .

IV.4.1. Verres du système 40CaO-(60-x) B₂O₃-xV₂O₅

La dépendance en température de la conductivité électrique σ_{ac} des verres obtenus dans le système CBV (CBV0, CBV2, CBV4, CBV5) est illustrée dans la **Figure IV.13**, sous forme de tracés de $\text{Log}(\sigma_{ac})$ en fonction de l'inverse de la température ($10^3/T$).

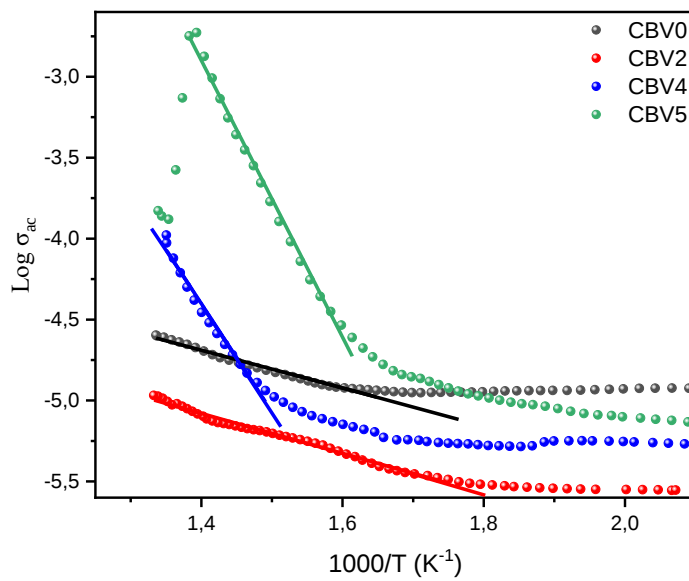


Figure IV.13: Variation de la conductivité ($\text{Log} \sigma_{ac}$) en fonction de $1000/T$ pour les verres 40CaO-(60-x)B₂O₃-xV₂O₅ à 100 kHz.

Les valeurs des conductivités σ_{ac} sont très faibles, de l'ordre de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui est en accord avec le fait que les facteurs de perte de ces verres sont petits, et confirme également la nature diélectrique. Il est observé d'après la figure, que les valeurs de la conductivité augmentent progressivement avec la température dans la région de haute température entre 300 et 470 °C, cette augmentation étant très élevée pour les échantillons des verres CBV4 et CBV5, alors qu'elle est un peu faible pour les échantillons CBV0 et CBV2. Cette amélioration de la conductivité avec la température peut être justifiée de la manière suivante : lorsque la température augmente, le degré de vibration du réseau augmente et les ions peuvent être proches les uns des autres, simultanément les porteurs de charge acquièrent plus d'énergie thermique, ce qui donne une grande chance aux porteurs de charge de sauter, entraînant une amélioration de la mobilité des porteurs de charge et de la conductivité [216]. Selon plusieurs

auteurs, l'augmentation de la conductivité avec la température indique la nature semiconductrice des verres [244–246].

En outre, la **Figure IV.13** indique que le comportement des courbes est linéaire à haute température, ce qui révèle que la conductivité des verres est activée thermiquement et obéit à la loi d'Arrhenius [247], notamment :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K.T}\right)$$

où E_a est l'énergie d'activation, σ_0 est le facteur pré-exponentiel, K est la constante de Boltzmann et T est la température en (K).

Les valeurs de l'énergie d'activation E_a ont été déterminées en utilisant la pente de la droite $\text{Log}(\sigma) = f(10^3/T)$ (**Figure IV.13**) et sont reportées dans le **Tableau IV.2**. La dépendance de E_a par rapport à la concentration de V₂O₅ est représentée dans la **Figure IV.14**.

Il convient de noter qu'il existe deux régions linéaires pour la détermination de l'énergie d'activation. Nous nous intéressons principalement à la région de haute température, où la conductivité augmente avec la température.

Tableau IV.2: Valeurs de la constante diélectrique et de l'énergie d'activation des verres étudiés.

Systèmes	échantillon	ϵ_r a 10 kHz		E_a (eV)
		T=30 °C	T= 450 °C	
40CaO-(60-x) B₂O₃-xV₂O₅	CBV0	19,17	24,49	0,858
	CBV2	24,68	25,93	0,811
	CBV4	25,33	50,98	0,149
	CBV5	25,41	548,30	0,117
20CaO-50B₂O₃-(30-x) V₂O₅-xMn₂O₃	CBVM1	22,36	304,77	0,239
	CBVM2	7,06	28,44	0,260
	CBVM3	12,97	33,23	0,263
	CBVM4	14,38	34,93	0,266

Nous pouvons constater que les valeurs de la conductivité et de l'énergie d'activation dépendent de la concentration de V_2O_5 . La **Figure IV.13** et **IV.14** montrent clairement que la conductivité σ_{ac} augmente lorsque le pourcentage de vanadium passe de 10 à 30 %, tandis que l'énergie d'activation diminue lorsque B_2O_3 est remplacé par V_2O_5 dans les verres $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$.

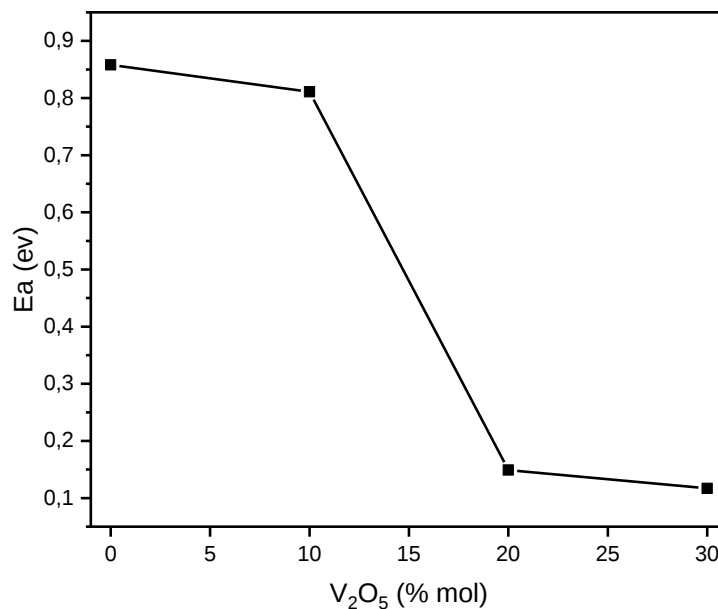


Figure IV.14: Variations de l'énergie d'activation en fonction de la concentration de V_2O_5 .

L'explication de ce comportement peut être attribuée au modèle d'Anderson et Stuart. Selon cette théorie, lorsque l'un des oxydes vitreux est remplacé par un autre oxyde vitreux, la distance moyenne des liaisons inter-ioniques est modifiée. Elle devient plus grande ou plus petite selon que l'ion de substitution est plus grand ou plus petit [248,249]. Par conséquent, lorsque V_2O_5 est ajouté, plus de défauts de liaison sont créés, ce qui favorise la formation d'oxygènes non pontants (ONP) dans le réseau. Cela augmente la mobilité des porteurs de charge et réduit par conséquent l'énergie d'activation.

IV.4.2. Verres du système $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$

Les valeurs de la conductivité en courant alternatif σ_{ac} des verres de la série CBVM sont très basses de l'ordre de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, ceci est expliqué par le fait que ces verres possèdent des pertes diélectriques très faibles.

La **Figure IV.15** illustre les tracés de $\text{Log}(\sigma_{ac})$ en fonction de l'inverse de la température ($10^3/T$) pour les verres de la série CBVM, représentant la variation de la conductivité électrique en fonction de la température.

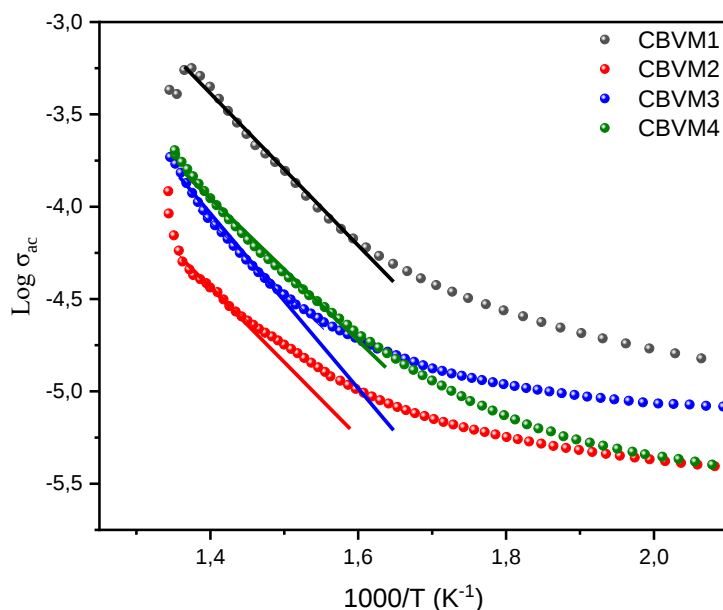


Figure IV.15: Variation de la conductivité ($\text{Log } \sigma_{ac}$) en fonction de $1000/T$ pour les verres $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ à 100 kHz.

Les valeurs de la conductivité montrent une augmentation graduelle avec la température dans la gamme de température entre 240 et 470°C pour tous les échantillons de la série CBVM. La conductivité est activée à des températures élevées. Cette augmentation de la conductivité avec la température est justifiée par la mobilité des porteurs de charge et a été bien expliquée et rapportée dans la **section IV.4.1** pour les verres de la série CBV. De plus, l'augmentation de la conductivité avec la température indique que ces verres sont semi-conducteurs [244–246].

L'analyse de la **Figure IV.15** montre un comportement linéaire de la conductivité à haute température, indiquant que la conductivité de tous les échantillons suit la loi d'Arrhenius. Un comportement linéaire a également été observé dans une deuxième région à des températures plus basses, toutefois nous nous intéressons plus particulièrement à la région à haute température. Les valeurs de l'énergie d'activation E_a obtenues à partir de la pente de la région de haute température sont données dans le **Tableau IV.2**, et la variation de ces valeurs en fonction de la concentration en Mn_2O_3 est présentée dans la **Figure IV.16**. La **Figure IV.16** et le **Tableau IV.2** montrent que les valeurs de l'énergie d'activation augmentent très légèrement avec l'augmentation des quantités de Mn_2O_3 , en particulier entre 10 et 20 %molaire. L'échantillon CBVM1 avec le pourcentage molaire de vanadium le plus élevé (25 %) a la

valeur E_a la plus faible, ce qui confirme les résultats obtenus pour l'énergie d'activation dans le système CBV et que l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de V_2O_5 .

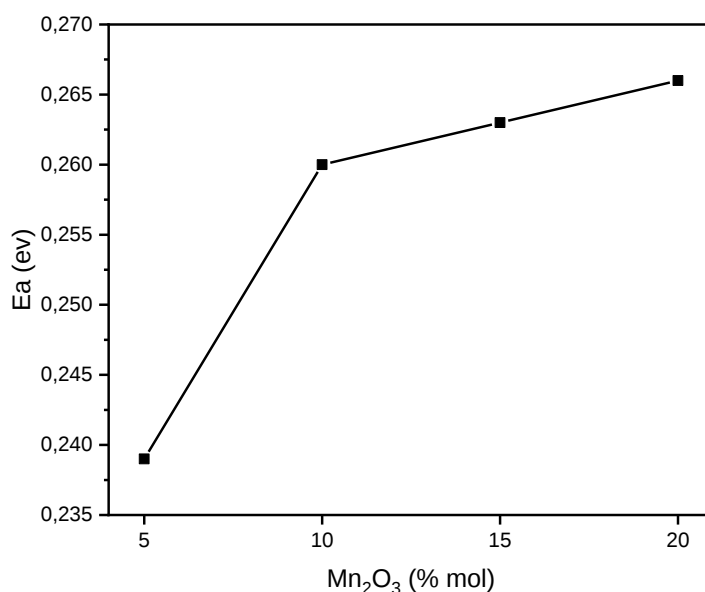


Figure IV.16: Variations de l'énergie d'activation en fonction de la concentration de Mn_2O_3 .

La diminution des valeurs de l'énergie d'activation avec l'augmentation de la concentration de V_2O_5 dans les deux systèmes de verres $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ et $20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$, indique que les écarts d'énergie potentielle que l'ion mobile doit traverser au cours de ses sauts deviennent moins importants [250].

IV.5. Propriétés optiques

Cette étude vise à calculer les paramètres optiques, en particulier le coefficient d'absorption pour la détermination de l'énergie de gap, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et la réfraction molaire. Les spectres optiques ont été enregistrés dans la gamme entre 200 et 1200 nm à température ambiante. L'étude a été réalisée sur les échantillons du système CBVM et sur cinq échantillons de la série CBV (CBV0, CBV2, CBV4, CBV5 et CBV6).

IV.5.1. Etude de l'absorbance optique

Les spectres d'absorption optique des différentes compositions pour les deux systèmes des verres CBV et CBVM sont représentés dans les **Figures IV.17** et **IV.18**.

La **Figure IV.17** montre clairement que lorsque la concentration de V_2O_5 augmente, l'absorbance des échantillons préparés dans le système CBV augmente dans presque toute la gamme spectrale étudiée à partir de 500 nm.

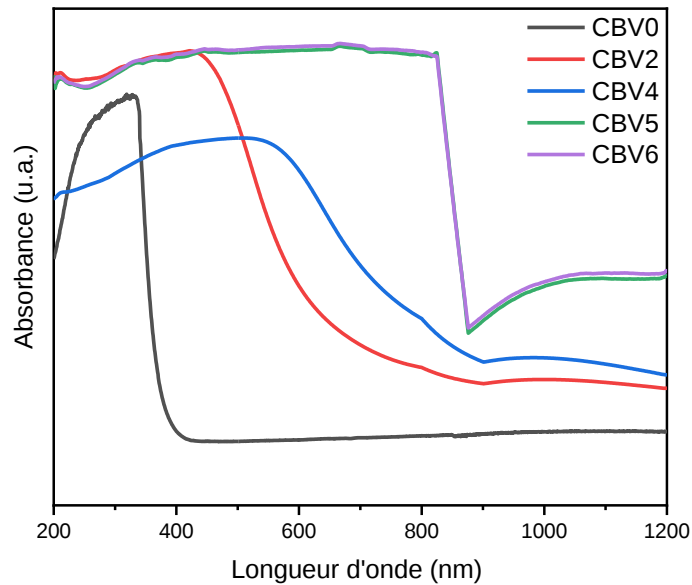


Figure IV.17: Spectres d'absorption optique pour les échantillons des verres examinés dans le système CBV.

Pour le système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ (CBV), le bord d'absorption des échantillons des verres peut être identifié. La figure indique clairement que chaque verre a une longueur d'onde de coupure distincte (λ_c), et les valeurs de la longueur d'onde de coupure λ_c sont mentionnées dans le **Tableau IV.3**. Avec la substitution de B_2O_3 par plus de V_2O_5 , il est clair que le bord d'absorption des échantillons de verres s'est déplacé vers une longueur d'onde de photon plus élevée (énergie de photon plus faible). Cela révèle la dépendance du bord d'absorption par rapport à l'oxyde de vanadium. En outre, la longueur d'onde de coupure λ_c augmente de 385 nm à 907 nm, ce qui est dû à l'augmentation des oxygènes non pontants (ONP) [251,252]. Le déplacement du bord d'absorption vers une longueur d'onde plus élevée est également dû à la variation du volume molaire et de la densité d'empilement de l'oxygène avec l'incorporation de V_2O_5 dans le verre [253]. La variation de la position du bord d'absorption a également entraîné une variation des valeurs de la bande optique [254].

Tableau IV.3: Longueur d'onde de coupure λ_c , énergie de gap optique direct (E_g), énergie d'Urbach (ΔE), indice de réfraction (n) et réfraction molaire (R_m) des échantillons des deux systèmes de verres.

Système	Echantillon	λ_c (nm)	E_g (eV)	ΔE (eV)	n	R_m (cm ³)
40CaO-(60-x) B₂O₃-xV₂O₅	CBV0 (x=0)	385	3,37	0,209	2,304	14,539
	CBV2 (x=10)	694	2,14	0,6402	2,678	19,019
	CBV4 (x=20)	902	1,68	0,6035	2,889	22,383
	CBV5 (x=30)	907	1,34	0,1197	3,097	25,432
	CBV6 (x=40)	907	1,28	0,1158	3,139	27,963
20CaO-50B₂O₃-(30-x)V₂O₅-xMn₂O₃	CBVM1 (x=5)	885	1,82	0,099	2,819	24,624
	CBVM2 (x=10)	885	1,69	0,096	2,885	24,566
	CBVM3 (x=15)	892	1,60	0,112	2,934	24,369
	CBVM4 (x=20)	891	1,56	0,111	2,957	24,076
	CBVM5 (x=25)	887	1,30	0,098	3,125	24,488

En ce qui concerne les verres du système 20CaO-50B₂O₃-(30-x)V₂O₅-xMn₂O₃ (CBVM), la **Figure IV.18** indique que l'absorbance augmente légèrement dans le domaine du visible avec l'augmentation de la teneur de Mn₂O₃. Nous constatons également à partir de la figure que le bord d'absorption optique n'est pas nettement défini dans ces verres, ce qui indique clairement la nature vitreuse de ces échantillons [255–257]. Les valeurs de la longueur d'onde de coupure λ_c sont autour de 885 nm.

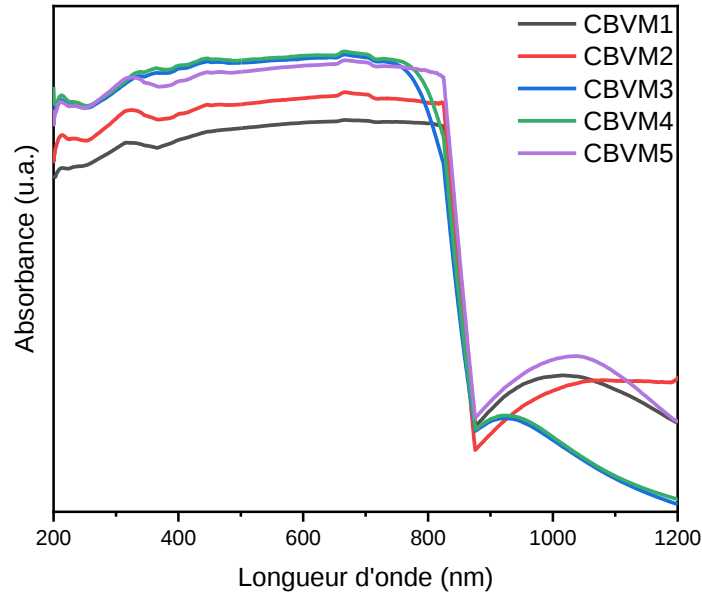


Figure IV.18: Spectres d'absorption optique pour tous les échantillons des verres du système CBVM.

IV.5.2. Étude de la variation des paramètres optiques

Le coefficient d'absorption optique nous a permis de déterminer les paramètres optiques tels que l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach, et à partir de ces paramètres, nous pouvons déterminer l'indice de réfraction et la réfraction molaire. Le coefficient d'absorption optique a été calculé pour tous les échantillons sur la base de la connaissance de l'épaisseur de l'échantillon t et de l'absorbance optique mesurée (A) selon l'équation suivante [258]:

$$\alpha = 2,303 \times \frac{A}{t}$$

IV.5.2.1. Énergie de Gap

L'écart énergétique existant entre les bandes de valence et de conduction, connu sous le nom de bande interdite (bande de gap), est une caractéristique essentielle des semi-conducteurs. L'étude de la bande interdite optique dans les matériaux amorphes fait l'objet de recherches considérables. Dans les verres, l'étude de l'absorption optique est une méthode utile pour comprendre la structure des bandes. Les bandes interdites optiques de tous les échantillons des verre étudiés ont été calculées selon la méthode Tauc, qui a été modifiée par Mott et Davis, utilisant le coefficient d'absorption α et l'énergie des photons ($E = h\nu$), comme suit [259]:

$$(\alpha h\nu) = B (h\nu - E_g)^n$$

où E_g est la bande interdite optique, B est une constante appelée paramètre de bande interdite et n est un indice qui peut être supposé avoir des valeurs de 2, 1/2, 1/3 et 3, en fonction de la nature de la transition électronique.

À partir des données d'absorption optique, les valeurs respectives d'énergie de Gap direct E_g pour chaque échantillon sont déterminées en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$. L'extrapolation de la région linéaire de la courbe vers l'axe de l'abscisse $h\nu$ où $(\alpha h\nu)^2 = 0$ nous a permis d'obtenir les valeurs de E_g .

Les **Figures IV.19** et **IV.20** illustrent les diagrammes de Tauc pour les différents échantillons des verres examinés des deux systèmes CBV et CBVM et les valeurs du gap optique direct sont indiquées dans le **Tableau IV.3**.

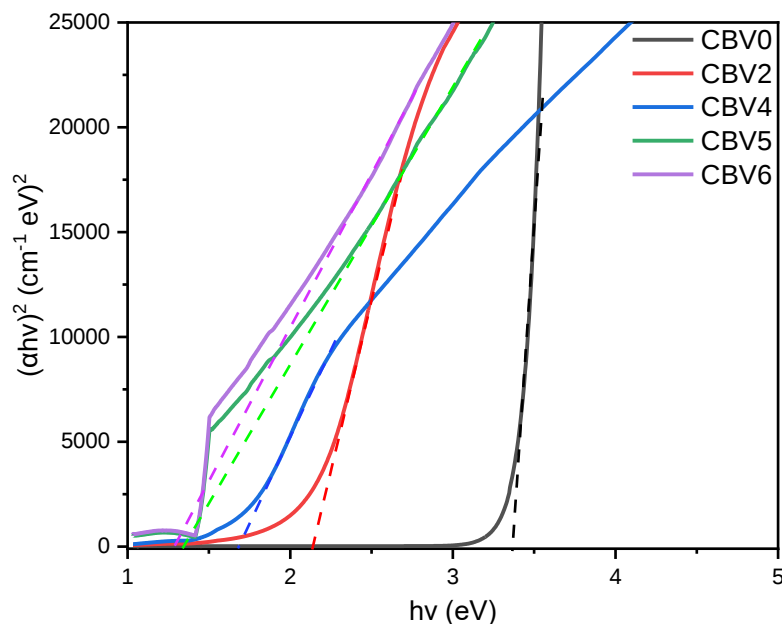


Figure IV.19: Tracé de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour les échantillons des verres du système CBV.

Pour le système ternaire CBV, Il est observé à partir de la **Figure IV.19** et du **Tableau IV.3** que la bande interdite optique directe E_g indique une forte diminution passant de 3,37 eV pour le borate de calcium (CBV0) à 1,28 eV pour l'échantillon ayant plus de vanadium (CBV6). Ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées dans des travaux sur les verres de vanadate [43,260–262]. La diminution des valeurs d' E_g avec l'augmentation de la teneur en V₂O₅ peut être expliquée en termes de changements structuraux au sein du verre. L'augmentation du nombre d'oxygènes non pontants (qui ont une grande capacité d'absorption de la lumière) conduit à une diminution de la bande interdite optique [170,261–263]. L'ajout

de V_2O_5 au réseau du verre transforme l'oxygène pontant (OP) en oxygène non pontant (ONP). Cela entraîne une augmentation de la concentration des ions non pontants, qui ont une charge négative plus importante. Cette charge négative des atomes d'oxygène non pontant facilite l'excitation de leurs électrons vers la bande de conduction, ce qui entraîne une diminution de la bande interdite optique [264,265]. L'augmentation du nombre d'oxygènes non pontants est due à la conversion des unités $[\text{BO}_3]$ en $[\text{BO}_4]$, cette conversion a déjà été signalée dans les résultats de la densité et est confirmée par la spectroscopie Raman. L'existence de groupes $[\text{BO}_4]$, $[\text{VO}_5]$ et $[\text{VO}_4]$ contribue à déplacer le bord d'absorption vers une longueur d'onde plus élevée, réduisant ainsi la bande interdite. De nombreuses études ont montré que l'énergie de gap diminuait avec l'augmentation de la teneur en V_2O_5 [113,252,266–270].

Concernant la série des verres CBVM, les valeurs de E_g évalués pour les échantillons des verres ont été réduites de 1,82 eV (CBVM1) à 1,30 eV (CBVM5) en augmentant la concentration de Mn_2O_3 de 5 % à 25 %, comme le montrent le **Tableau IV.3** et la **Figure IV.20**. Cette diminution des valeurs E_g avec la teneur en manganèse peut suggérer que l'ajout de Mn_2O_3 modifie le réseau des verres de borovanadate par le biais de la création d'un défaut et/ou d'un désordre structural [271]. Nous supposons également que les ions de manganèse introduits dans la structure du borate occuperont des positions interstitielles entre les bandes de conduction et de valence, ce qui conduit à une diminution des valeurs E_g [261,272,273]. Le même comportement de l'énergie de gap en fonction du manganèse a été observé dans le système des verres $\text{MnO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ [274] et dans divers travaux publiés précédemment [148,170,271].

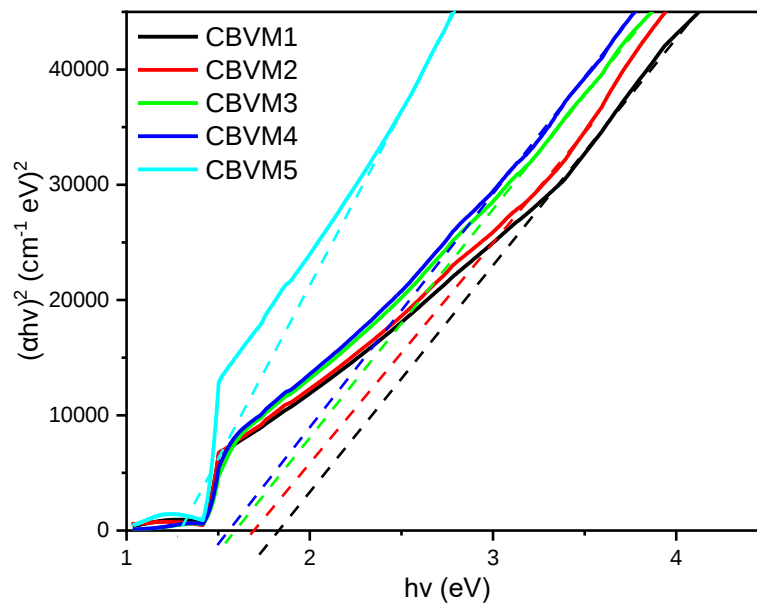


Figure IV.20: Tracé de Tauc $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv) pour tous les échantillons des verres du système CBVM.

IV.5.2.2. Énergie d'Urbach

L'énergie d'Urbach est liée aux transitions électroniques qui se produisent entre les états localisés dans la bande interdite, provenant de désordres structuraux dans le réseau vitreux [262,275]. L'énergie d'Urbach (ΔE) peut être envisagée en tant que mesure du désordre du système. Par conséquent, une augmentation de l'énergie d'Urbach indique une augmentation du degré de désordre dans le réseau [262].

L'énergie d'Urbach dépend également du coefficient d'absorption (α) et de l'énergie du photon (hv) et peut être calculée à partir de l'équation suivante [266]:

$$\alpha = B \exp\left(\frac{hv}{\Delta E}\right)$$

Où, ΔE est l'énergie d'Urbach, α est le coefficient d'absorption et B est une constante.

Des courbes ont été tracées de $\ln(\alpha)$ par rapport à hv , nous ont permis de déterminer l'énergie d'Urbach pour chaque échantillon, qui est égale à la réciproque de la pente de la région linéaire de ces courbes. Les **Figures IV.21** et **IV.22** montrent la dépendance de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons (hv) pour les verres CBV et CBVM, respectivement. Les valeurs de l'énergie d'Urbach sont présentées dans le **Tableau IV.3**.

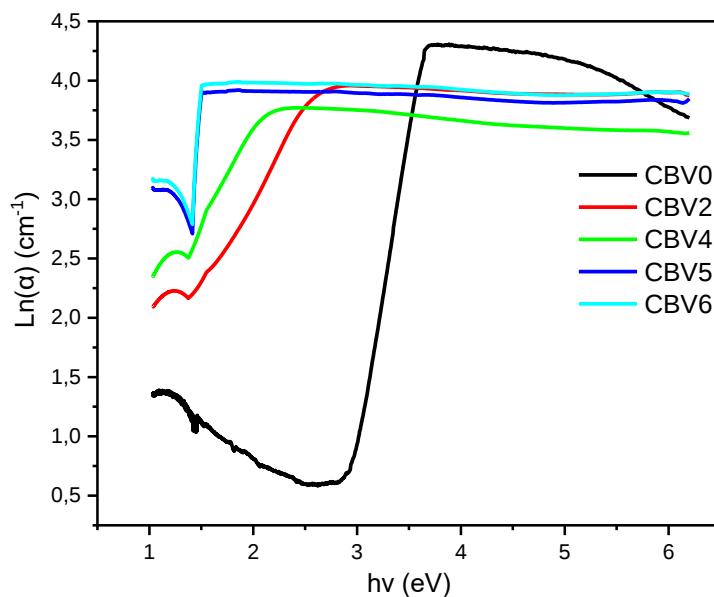


Figure IV.21: Représentation graphique de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour les échantillons des verres de la série CBV.

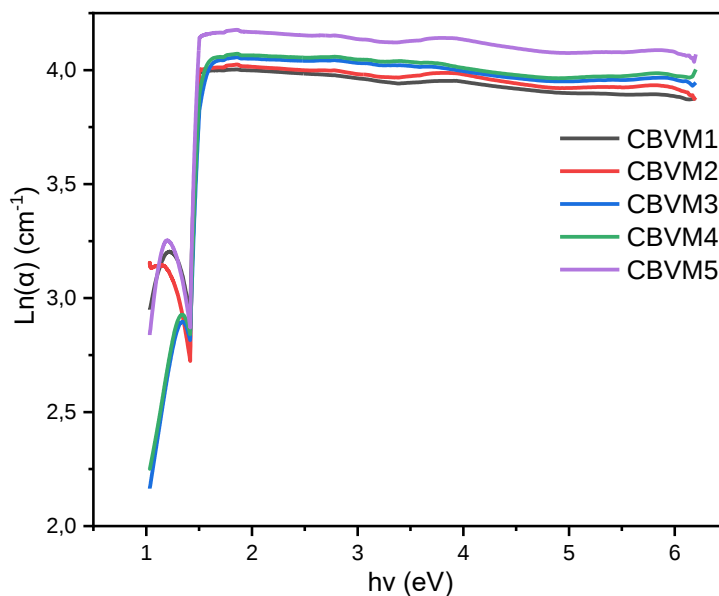


Figure IV.22: Représentation graphique de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour tous les échantillons des verres de la série CBVM.

Les valeurs de ΔE indiquées dans le **Tableau IV.3** n'ont pas de tendance claire, la variation irrégulière de ces valeurs est peut-être due à la variation de la quantité d'oxygène non pontant dans la structure [4]. En augmentant la quantité de vanadium dans la série CBV de 10 à 40 % molaire, une diminution de ΔE est constatée, ce qui explique que les verres deviennent plus

stables et homogènes avec un minimum de défauts et une diminution du désordre [254]. La signification de la très faible valeur de l'énergie d'Urbach pour tous les échantillons du système CBVM et pour les échantillons contenant la plus grande quantité de vanadium dans la série CBV (CBV5 et CBV6) s'explique par le fait que la structure du verre est plus stable [4,276]. Tandis que, les valeurs élevées de ΔE pour les autres échantillons indiquent une moindre stabilité de ces échantillons avec plus d'imperfections et une augmentation du désordre [113,170].

IV.5.2.3. Indice de réfraction et la réfraction molaire

L'indice de réfraction (n) est l'un des paramètres optiques fondamentaux d'un matériau. Ce paramètre est lié à la polarisabilité électronique des ions et au champ local du matériau [273,277]. L'indice de réfraction n peut être calculé à partir de la valeur de la bande interdite optique E_g en utilisant la relation suggérée par Dimitrov et Sakka [278]:

$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}}$$

Les valeurs de l'indice de réfraction calculées pour les échantillons des deux séries sont indiquées dans le **Tableau IV.3**. Nous constatons que l'introduction de V₂O₅ et de Mn₂O₃ dans le réseau vitreux conduit à une augmentation de l'indice de réfraction (n) qui passe de 2,304 à 3,139 et de 2,819 à 3,125 pour les verres du système CBV et CBVM respectivement. Les indices (n) des échantillons étudiés sont inversement proportionnels à la valeur des bandes interdites d'énergie optique. Les valeurs de (n) élevées indiquent que ces verres ont une tendance optique hautement réfractive. L'augmentation de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la teneur en V₂O₅ peut être expliquée par la formation d'ONP dans la matrice vitreuse, ce qui est déjà démontré par la diminution de l' E_g [273,279]. En outre, la polarité de l'oxygène pontant (OP) est plus faible que celle de l'oxygène non pontant (ONP) [252].

La réfraction molaire (R_m) est déterminée à partir de l'indice de réfraction (n) et du volume molaire V_M par l'équation de Lorentz-Lorenz [273]:

$$R_m = V_M \times \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

où la quantité $(n^2 - 1 / n^2 + 2)$ est appelée perte de réflexion. Les valeurs de (R_m) sont données dans le **Tableau IV.3**. La réfraction molaire (R_m) passe de 14,539 à 27,963 cm³ et de

24,624 à 24,076 cm³ pour les échantillons des séries CBV et CBVM respectivement. Il est constaté que l'introduction de V₂O₅ augmentait la réfraction molaire, tandis que le manganèse entraînait une faible diminution de R_m. Ce paramètre R_m est directement proportionnel au volume molaire.

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés magnétiques des trois échantillons des verres de la série CBV ($40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $x = 10, 20, 30$) et trois de la série CBVM ($20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ avec $x=10, 20$ et 25). Les résultats ont montré la présence des interactions paramagnétiques pour tous les échantillons examinés. Des interactions antiferromagnétiques ont été également indiquées pour les verres étudiés dans le système CBVM en dessous des températures de Néel. Ces interactions deviennent plus fortes avec l'ajout des ions de manganèse. Une transition de l'état paramagnétique à l'ordre antiferromagnétique est indiquée à la température de Néel. Les échantillons des verres de la série CBV (CBV2 et CBV4) présentent un comportement diamagnétique. Les courbes de l'hystérésis ont confirmé les interactions présentées dans chaque matériau vitreux.

Les résultats des propriétés diélectriques ont montré que les valeurs de permittivité augmentent avec l'introduction des oxydes V₂O₅ dans les verres CBV et varient légèrement dans les verres CBVM par l'ajout de 10 à 20 % de Mn₂O₃. La présence de V₂O₅ à des pourcentages très élevés améliore considérablement les propriétés diélectriques, en raison de la création de liaisons V-O-V et V-O-B avec la formation d'un plus grand nombre d'oxygènes non pontants (ONP). Tous les verres présentent des valeurs de perte diélectrique très faibles. Les échantillons des verres CBV5 et CBVM1 ayant le pourcentage molaire le plus élevé de V₂O₅ présentent une transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique. La conductivité électrique des verres CBV et CBVM augmente avec la température, indiquant leurs caractères semi-conducteurs. Les valeurs de l'énergie d'activation ne montrent pas de grand changement avec l'insertion de Mn₂O₃, tandis qu'elles diminuent avec l'augmentation du pourcentage de V₂O₅. L'ajout de V₂O₅ conduit à la création de plus de défauts de liaison avec la création des oxygènes non pontants (ONP).

L'étude de l'absorbance et des paramètres optiques tels que l'énergie de Gap et l'indice de réfraction a confirmé la transformation de BO₃ en BO₄ avec l'augmentation de V₂O₅, ce qui a également été montré dans les résultats de la densité et de la T_g dans le chapitre précédent. Cette transformation de BO₃ en BO₄ résulte de l'augmentation d'oxygènes non pontants dans

le réseau vitreux. Cette étude a également révélé que le Mn_2O_3 contribue à la structure en tant que modificateur. Les énergies d'Urbach pour la plupart des échantillons montrent une structure stable

.

Chapitre V : Etude photocatalytique des verres de la série **40CaO-(60-x) B₂O₃-xV₂O₅**

*Les résultats obtenus, qui font l'objet de ce chapitre, ont été publiés dans une revue internationale dont la référence est :

Photocatalytic Properties and Chemical Durability of CaO-B₂O₃-V₂O₅ Borovanadate Glasses.
Kaaouass, A.; Ben Ali, A.; Ait Ahsaine, H.; Kaichouh, G.; Zarrouk, A.; Saadi, M
Catalysts 2023, *13*, 512.
<https://doi.org/10.3390/catal13030512>

V.1. Introduction

La présence des polluants organiques dans l'eau a toujours été l'un des principaux problèmes auxquels la société moderne est confrontée, causant des dommages graves et irréparables pour la nature. Même en faible quantité, les colorants présents dans l'eau entraînent une modification de sa couleur et de la pénétration de la lumière, ce qui a de nombreuses conséquences [280,281]. Par conséquent, ces colorants devront être éliminés des eaux usées avant d'être rejetés dans les eaux naturelles. Récemment, les matériaux semi-conducteurs ont fait l'objet d'une grande attention et sont au premier plan dans le secteur de l'environnement en raison de leur application dans la photocatalyse [282]. Le métal de transition vanadium du groupe 5, série 3d, est l'un des métaux qui présente une réactivité élevée pour la réaction photocatalytique [282,283]. Des études récentes sur le vanadate de bismuth (BiVO_4) [284,285], le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) [282] et les nanoparticules de vanadate de zinc [286] ont révélé que ces phases sont des photocatalyseurs semi-conducteurs qui présentent une bonne efficacité de dégradation. En conséquence, dans notre cas, nous avons utilisé les matériaux vitreux préparés dans le système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ (CBV) comme photocatalyseurs pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) en tant que polluant modèle dans les milieux aqueux. Les effets de la quantité du vanadium, de la masse utilisée et de la concentration initiale du polluant (BM) ont été examinés.

V.2. Présentation du test photocatalytique et choix du colorant

L'efficacité photocatalytique du verre a été examinée en surveillant le taux de photodégradation du colorant bleu de méthylène. Le bleu de méthylène (BM) a été choisi comme polluant organique pour les expériences de dégradation photocatalytique. Il s'agit d'un colorant cationique fort représentatif qui a été largement utilisé comme modèle organique pour examiner les performances photocatalytiques des photocatalyseurs [287–289]. Le bleu de méthylène est un colorant thiazine qui peut provoquer l'eutrophisation des eaux de surface [290], il se caractérise par une couleur bleu foncé et il est largement utilisé dans l'industrie. Ce colorant peut avoir des effets nocifs sur la santé humaine et notre écosystème. La **Figure V.1** présente la structure moléculaire du bleu de méthylène.

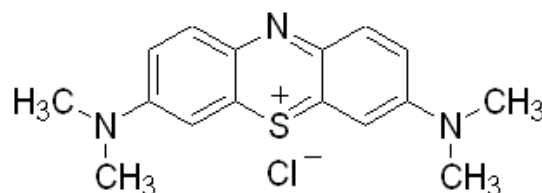


Figure V.1: Structure moléculaire du bleu de méthylène.

Les expériences ont été réalisées en utilisant trois catalyseurs (CBV2, CVB4, CBV5) de la série $\text{CBV}(40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5)$ avec différents pourcentages de vanadium (10, 20, 30%). Différentes masses ont été mises en suspension dans 150 ml de solution aqueuse contenant du bleu de méthylène à différentes concentrations. Avant l'illumination, la solution a été maintenue dans l'obscurité et agitée pendant 45 minutes pour établir l'adsorption/désorption et atteindre l'équilibre. Ensuite, la solution a été irradiée pour commencer la photocatalyse, des échantillons de la solution ont été prélevés à intervalles réguliers et leurs spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés. La bande d'absorption 663,4 nm observée dans la **Figure V.2** représente l'adsorption maximale du bleu de méthylène et la variation de la concentration en BM sera contrôlée par cette longueur d'onde ($\lambda = 663,4$ nm). Le pourcentage de dégradation du colorant BM a été obtenu à partir de la variation de la concentration comme indiqué dans l'équation :

$$\text{Efficacité photocatalytique (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100$$

C_0 : concentration initiale du colorant BM, C : concentration des solutions après irradiation.

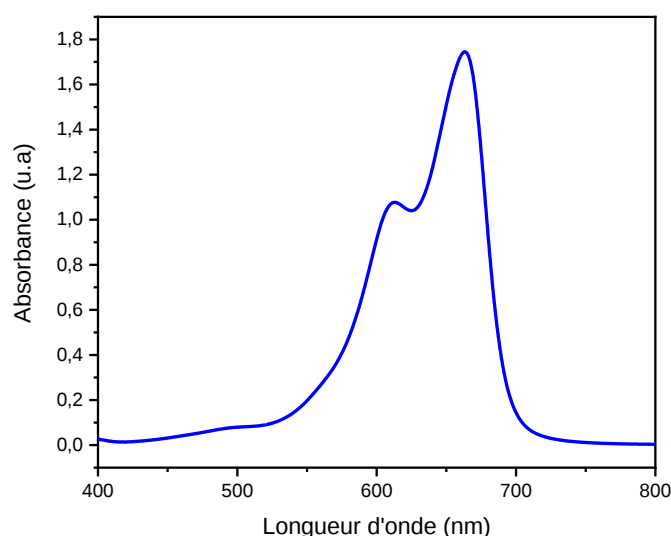


Figure V.2: Spectre d'absorbance du bleu de méthylène.

V.3. Activité photocatalytique des verres du système $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ (avec $x = 10, 20$ et 30).

V.3.1. Effet de la quantité de V_2O_5 et modélisation de la cinétique de photodégradation.

Les matériaux préparés à partir des verres $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ avec différents pourcentages de vanadium (10, 20, 30%) ont été utilisés en tant que photocatalyseurs sous la lumière UV. La **Figure V.3(a)** montre les tests photocatalytiques pour la dégradation du BM (10 mg/l) en présence des trois catalyseurs en verre de borovanadate. On constate que la concentration de BM diminue avec le temps d'irradiation en présence des différents catalyseurs. Cette diminution dépend du pourcentage de vanadium. La performance photocatalytique s'améliore avec l'augmentation de la teneur en oxyde de vanadium, atteignant la décoloration de BM la plus élevée pour le photocatalyseur $40\text{CaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{V}_2\text{O}_5$ (CBV5). La diminution de la concentration de BM dans l'obscurité était le résultat de l'adsorption, tandis que celle sous illumination provenait à la fois de l'adsorption et de la décomposition du BM [291]. Après le temps de réaction, la molécule de BM a été presque complètement éliminée. Plus de 99 % de la BM a été photo-décomposée, ce qui confirme l'excellente performance photocatalytique du catalyseur CBV5. En outre, les pourcentages de dégradation après 180 min pour les autres catalyseurs, $40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $x = 20$ et $x = 10$, étaient respectivement de 96% et 84% (**Figure V.3(b)**).

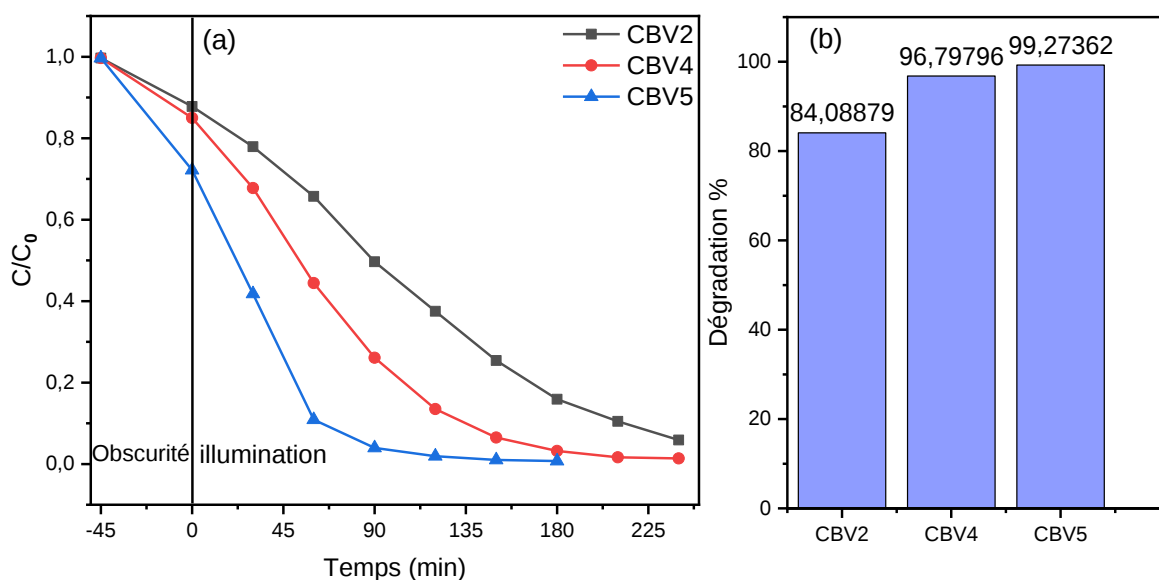


Figure V.3: Efficacité de la dégradation du BM par les verres préparés : (a) tracé de C/C_0 en fonction du temps t et (b) pourcentage de BM dégradé après 180 min.

La vitesse cinétique est un paramètre important pour les études de dégradation car elle peut prédire la vitesse à laquelle un polluant est éliminé de la solution d'eau. Pour cette raison, les caractéristiques cinétiques des différents verres utilisés pour la photodégradation du bleu de méthylène ont été réalisées. La **Figure V.4(a)** illustre les courbes d'ajustement cinétique de $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation (t) pour les différents photocatalyseurs. Ces courbes indiquent que la dégradation suit une cinétique de pseudo-premier ordre obtenue à partir de l'équation de Langmuir-Hinshelwood [292] :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t$$

où C_0 est la concentration initiale de BM, C est la concentration de BM à tout moment t , k est la constante de vitesse du premier ordre et t est le temps (min)

Les constantes de vitesse sont présentées dans la **Figure V.4(b)**. D'après la figure, on peut clairement observer que la constante de vitesse a été considérablement améliorée de 0,0113 à 0,0274 min^{-1} en augmentant la concentration de V_2O_5 de 10 % à 30 %, ce qui représente une augmentation de près de 2,5 fois l'efficacité photocatalytique. En outre, on peut également remarquer que le photocatalyseur CBV5 présente la valeur de la constante cinétique de dégradation k la plus élevée. Les données cinétiques ont permis de conclure qu'à mesure que la quantité en vanadate augmentait, la constante cinétique s'améliorait, ce qui indique que le vanadium est un paramètre clé pour améliorer le processus de photodégradation.

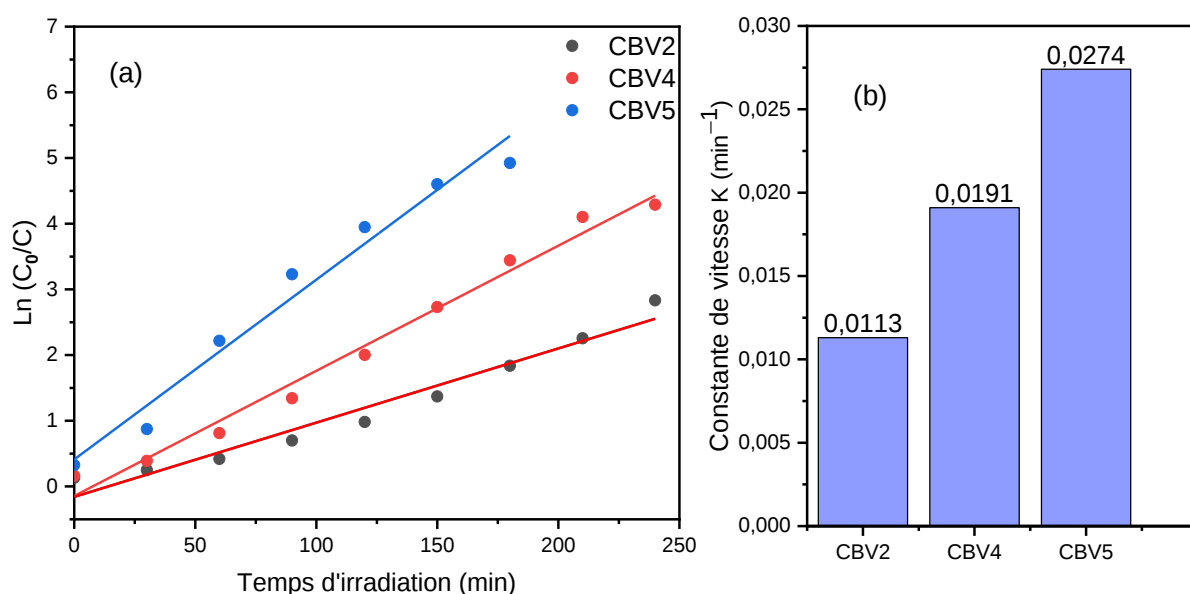


Figure V.4: (a) Cinétique du pseudo-premier ordre, (b) Constante cinétique K des trois photocatalyseurs.

La constante de vitesse élevée observée pour l'échantillon CBV5 peut être principalement due au changement de morphologie et aux vides dans la matrice vitreuse, la présence de plus de vides dans la matrice avec l'augmentation de V_2O_5 a déjà été indiquée (**Chapitre III**) par la diminution de T_g et l'augmentation du volume molaire. Cela améliore l'adsorption de la BM et produit plus de sites actifs pour la dégradation photocatalytique des molécules de BM [106]. L'existence de l'oxyde de vanadium favorise la migration des électrons photogénérés vers le vanadium, améliorant ainsi la séparation électron-trou [293].

V.3.2. Effet de la masse du photocatalyseur

L'effet de la masse du catalyseur sur la photodégradation du BM a été examiné. Dans cette optique, nous avons sélectionné le photocatalyseur le plus performant $40\text{CaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{V}_2\text{O}_5$ et examiné sa performance photocatalytique à différentes concentrations allant de 0,5 à 3 g/l. La **Figure V.5** présente les résultats obtenus.

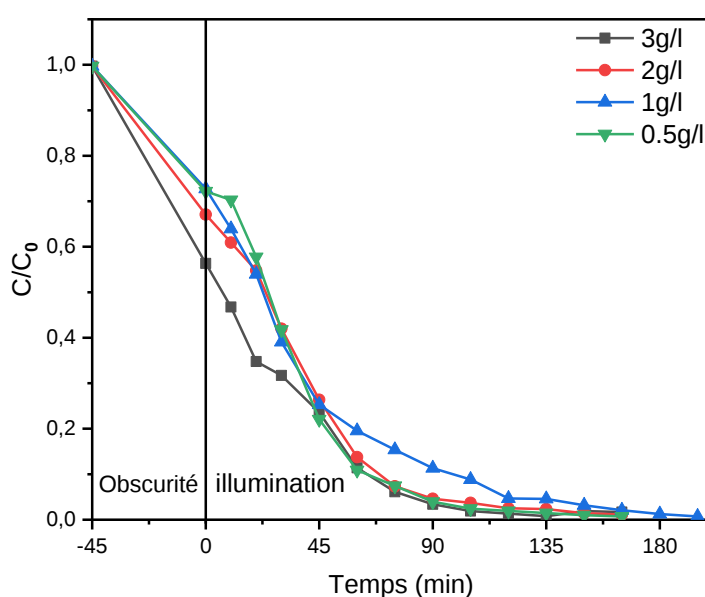


Figure V.5: Dégradation photocatalytique du BM (10 mg/L) à différentes doses du catalyseur $40\text{CaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{V}_2\text{O}_5$.

Dans l'obscurité, la quantité d'adsorption la plus élevée était d'environ 44%, enregistrée avec une quantité de catalyseur de 3 g/l. Les autres concentrations ont enregistré environ 30% d'adsorption. Une fois l'irradiation activée, la concentration de catalyseur de 3 g/l a montré une vitesse de dégradation la plus rapide, ce qui explique par son absorption plus importante de BM dans l'obscurité. Après 90 minutes d'irradiation, la concentration de 1 g/l a enregistré l'efficacité de dégradation la plus faible par rapport aux concentrations de 0.5, 2 et 3 g/l. Il est

intéressant de noter que la concentration de 1 g/l a également montré la plus faible absorption dans l'obscurité, ce qui explique sa faible disponibilité en sites actifs et sa faible activité photocatalytique par rapport aux autres concentrations. La faible diminution de l'efficacité photocatalytique de la concentration de 1 g/l par rapport à la concentration de 0,5 g/l peut s'expliquer par le fait que le champ de transmission de la lumière à l'intérieur du milieu réactionnel diminue à mesure que l'opacité de la solution augmente [294,295].

La variation de l'efficacité en fonction de la concentration du catalyseur entre 0,5 et 3g/l n'est pas assez remarquable à la fin de la réaction photocatalytique, c'est une très bonne caractéristique du catalyseur et un avantage pour l'utilisation de la plus petite quantité puisqu'elle a presque la même capacité de dégradation.

V.3.3. Effet de la concentration initiale du polluant (BM)

En maintenant la concentration du catalyseur $40\text{CaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{V}_2\text{O}_5$ (CBV) constante à 0,5 g/l, l'effet de diverses concentrations initiales du bleu de méthylène (BM) sur l'activité photocatalytique est montré dans la **Figure V.6**.

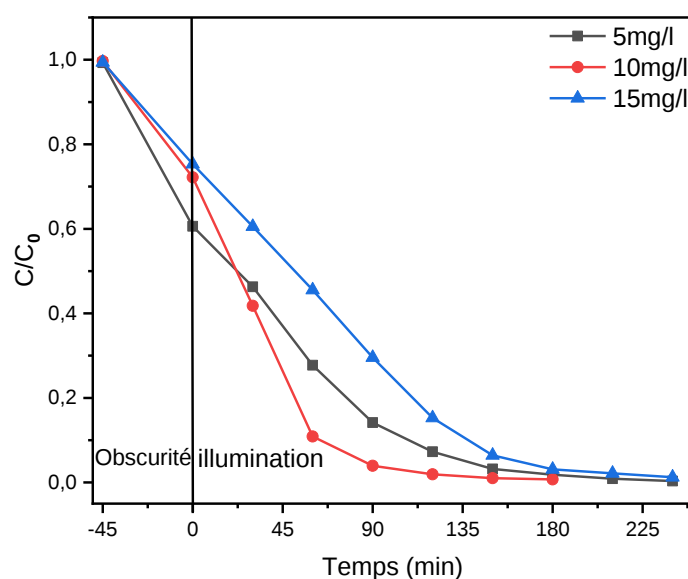


Figure V.6: Dégradation photocatalytique à différentes concentrations initiales de BM par le photocatalyseur $40\text{CaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{V}_2\text{O}_5$.

La concentration initiale de colorant a varié entre 5 et 15 mg / l. Au cours du processus d'adsorption, lorsque la concentration du BM augmente, l'efficacité d'élimination de ce dernier diminue. Après illumination, nous avons constaté que la dégradation du BM avec la concentration de 15 mg/l était la plus lente. Ceci était attendu en raison de la plus grande

quantité de colorant. Cela peut également s'expliquer par la grande quantité de lumière absorbée par les molécules de BM plus que par le photocatalyseur [295,296]. Le photocatalyseur avec différentes concentrations de BM (5, 10 et 15 mg/l) a atteint presque la même valeur de dégradation (99 %) pendant 180 minutes d'irradiation.

V.3.4. Spectre UV-Vis du photocatalyseur optimal $40\text{CaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{V}_2\text{O}_5$

La **Figure V.7** présente l'évolution du spectre d'absorption UV-vis en fonction du temps de photodégradation du colorant bleu de méthylène pour le photocatalyseur le plus performant, le verre $40\text{CaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{V}_2\text{O}_5$ (0,5 g/l). Comme le montre la **Figure V.7**, la coloration de la solution de 10 ppm du BM a totalement disparu après 180 minutes d'illumination.

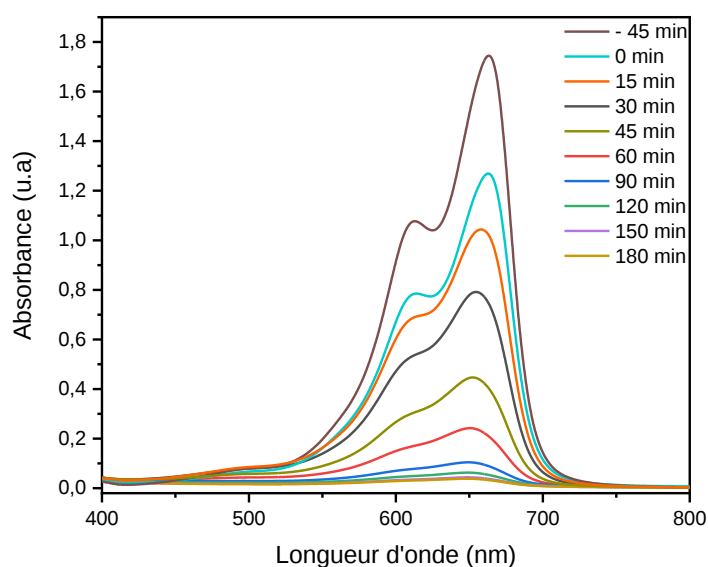


Figure V.7: Variations des spectres d'absorption UV-vis de la solution du BM (10 mg/L) à différents moments de la dégradation par $40\text{CaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{V}_2\text{O}_5$ (0,5 g/L).

Le **Tableau V.1** montre la comparaison avec les photocatalyseurs les plus récents pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène. Comme nous pouvons le constater, l'efficacité photocatalytique de notre échantillon, comparée à d'autres photocatalyseurs, est parmi les catalyseurs les plus prometteurs pour l'élimination des BM.

Tableau V.1: Comparaison avec les principaux photocatalyseurs pour la dégradation de la BM.

Catalyseur	Concentration du catalyseur	Concentration de colorant (BM)	Source de lumière	Dégradation photocatalytique	ref
$40\text{CaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{V}_2\text{O}_5$	0,5 g/l	10 mg/l	Lumière UV	99% après 180 min	Notre travail
$\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2/\text{BiVO}_4$	0,7 g/l	-	Lumière visible	98% après 90 min	[297]
$\text{CuO}-\text{BiVO}_4$	0,6 g/l	10 mg/l	Lumière visible	92% après 240 min	[298]
SrBi_3VO_8	0,17 g/l	10 mg/l	Lumière visible	80% après 180 min	[299]
Verre de système $2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ (BBO)	-	50 mg/l	Lumière UV	25% après 180 min	[300]
TiO_2 dopé au Fe	1 g/l	10 mg/l	Lumière UV	38% après 120min	[292]
CdS- Verre borosilicaté ($\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}$)	1 g/L	10 mg/l	lumière du soleil	68% après 270 min	[301]
hydroxyapatite dopée au titane	0,5 g/l	10 mg/l	Lumière UV	99% après 240 min	[302]
Composite $\text{SnO}_2/\text{CdSe}/\text{Bi}_2\text{S}_3$	0,5 g/l	30 mg/L	Lumière visible	99% après 60 min	[303]
Oxyde d'étain (SnO_2)	0,5 g/L	30 mg/l	Lumière visible	53% après 60 min	[303]
Nanocomposite $\text{CeO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{NiO}$	0,6 g/L	5 mg/L	lumière du soleil	73% après 50 min	[304]
Nanoparticules de Fe_2O_3	0,4 g/L	10 mg/L	lumière du soleil	53% après 50 min	[305]

V.3.5. Mécanisme de dégradation du BM

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme photocatalytique et de donner une idée sur les principales espèces actives produites au cours du procédé de décomposition du bleu de méthylène, des expériences de piégeage ont été réalisées.

Les tests de piégeage des radicaux hydroxyles, des ions superoxydes et des trous étaient respectivement réalisés avec de l'isopropanol, de l'acide ascorbique et de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) [306–308]. Une certaine quantité d'agents de piégeage a été ajoutée à la solution du BM avant l'ajout des catalyseurs et nous avons utilisé le même processus de dégradation du BM. La **Figure V.8** indique l'effet de ces agents de piégeage sur la décomposition du BM. Nous avons remarqué que la dégradation était réduite à 39% et

43% en présence d'EDTA et d'acide ascorbique, respectivement. Toutefois, une faible diminution de la dégradation du BM a été enregistrée avec l'ajout d'isopropanol (70 %). On peut affirmer que les trous h^+ et les ions $\text{O}_2^{\bullet-}$ sont les espèces actives qui prédominent dans la photocatalyse du BM, pendant que les radicaux hydroxyles occupent un rôle mineur lors de la réaction de photocatalyse.

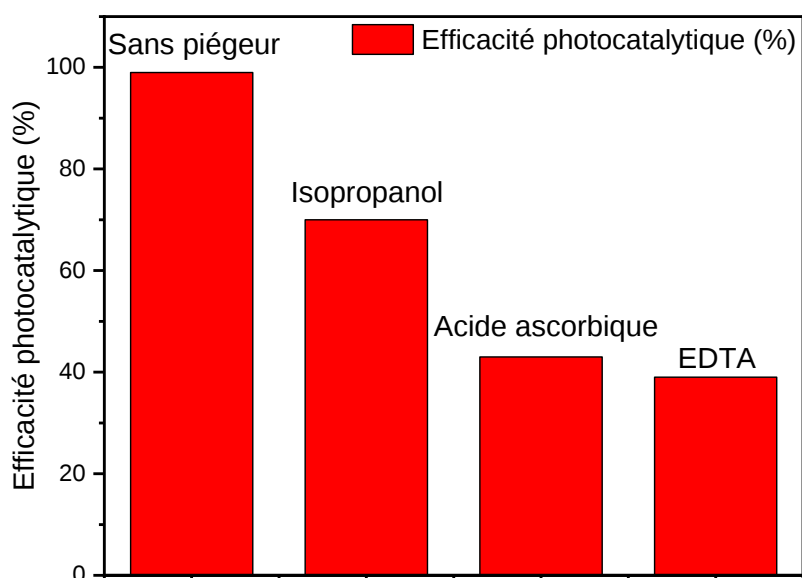
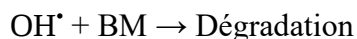
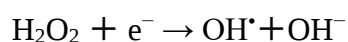
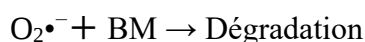
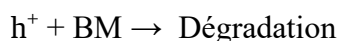
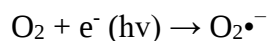


Figure V.8: Effet des agents de piégeage sur la dégradation du BM.

Sous l'influence du rayonnement incident sur le photocatalyseur semi-conducteur, des paires trou-électron ($\text{h}^+ + \text{e}^-$) sont créées. En général, le mécanisme de dégradation peut être exprimé comme suit [308,309] :



V.4. Conclusion

La performance photocatalytique des verres préparés a été examinée sous irradiation UV pour la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM). Le photocatalyseur $40\text{CaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{V}_2\text{O}_5$ préparé avec une concentration de catalyseur de 0,5 g/l présente la plus grande efficacité de photodégradation du BM (10 mg/l), atteignant environ 99 % après 180 minutes d'irradiation. Cette étude a mis en lumière l'importance des matériaux vitreux dans la dépollution de l'eau. Ces verres pourraient être utilisés comme photocatalyseurs pour dégrader les colorants et éliminer d'autres polluants industriels des eaux usées. Les tests de piégeage révèlent que les trous h^+ et les ions $\text{O}_2^{\bullet-}$ sont les espèces actives qui prédominent dans la réaction photocatalytique

Conclusion générale

Cette thèse est inscrite dans le cadre des recherches sur les nouveaux matériaux vitreux à base de borovanadate. L'objectif principal est de synthétiser et de caractériser de point de vue thermiques, structurales, magnétiques, diélectriques électriques et optiques les verres appartenant aux systèmes CVB ($40\text{CaO}-(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$) et CVBM ($20\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{Mn}_2\text{O}_3$). Nous avons pu synthétiser sept matériaux ($x = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40$ mol%) du premier système et cinq matériaux ($x = 5, 10, 15, 20, 25$ mol%) du second.

Le caractère amorphe de nos matériaux a été confirmé par l'absence des pics dans les diagrammes de diffraction des rayons X. La présence des éléments chimiques constituant la composition de nos échantillons de verres a été confirmée par les spectres EDS.

L'étude structurale des deux systèmes de verres réalisée à l'aide de la spectroscopie infrarouge vibrationnelle et de la diffusion Raman, indique que tous les verres synthétisés sont principalement constitués d'unités BO_4 et BO_3 en présence de VO_4 et/ou de VO_5 dans les verres contenant du V_2O_5 . L'étude par la spectroscopie infrarouge a également révélé que l'introduction de plus de 10 % V_2O_5 dans le système CBV a conduit à une conversion des unités BO_3 en unités BO_4 , avec la formation du groupement diborovanadate $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_9]^{2-}$. La présence du groupement diborovanadate et de la liaison Mn-O a également été observée pour tous les échantillons des verres du système CBVM. La technique d'analyse thermique DSC nous a permis de constater que la température de transition vitreuse T_g augmentait avec la concentration de B_2O_3 et de Mn_2O_3 , ce qui conduit à la réticulation de la matrice vitreuse. Ces résultats sont en adéquation avec les analyses de densité et de volume molaire effectuées.

L'étude de la durabilité chimique des différentes solutions de lixiviation montre une amélioration avec la substitution de V_2O_5 par B_2O_3 et Mn_2O_3 . Cette substitution entraîne une réticulation du réseau vitreux, comme déjà indiqué par les analyses de densité et thermique.

Les propriétés magnétiques ont été étudiées pour certains échantillons des deux systèmes. Les résultats de la susceptibilité magnétique et de son inverse ont montré la présence des interactions antiferromagnétiques aux basse températures en particulier en dessous de T_N pour tous les échantillons étudiés dans le système CBVM. Ces interactions deviennent plus fortes avec l'introduction d'ions de manganèse. Tous les verres étudiés présentent un comportement paramagnétique. Les échantillons des verres de la série CBV (CBV2 et CBV4) montrent par ailleurs un comportement diamagnétique. Les courbes de l'aimantation en fonction de champs ont validé les interactions mises en évidence dans chaque matériau vitreux.

Du point de vue diélectrique, nous avons observé une bonne stabilité de tous les matériaux sur une large gamme de températures. Le caractère diélectrique a été observé pour les

échantillons contenant du Mn_2O_3 et pour les échantillons présentant des pourcentages élevés de vanadium (CBV4 et CBV5). La présence de V_2O_5 à des teneurs très élevées dans les deux séries de verres permet d'améliorer significativement les propriétés diélectriques, grâce à la formation de liaisons V-O-V et V-O-B avec la création d'un plus grand nombre d'oxygènes non pontants (ONP). Tous les matériaux vitreux étudiés présentent des valeurs de perte diélectrique très faibles. Ces verres peuvent être utilisés dans de nombreuses applications, notamment les oscillateurs RF. Les échantillons de verres avec la teneur en V_2O_5 la plus élevée (CBV5 et CBVM1) présentent une transition de phase liée à la température de transition vitreuse.

Les propriétés électriques des verres étudiés montrent que tous les échantillons étudiés sont des semi-conducteurs. Les valeurs de l'énergie d'activation ne montrent pas de grand changement avec la substitution de V_2O_5 par Mn_2O_3 dans le système CBVM. Par contre elles diminuent avec la substitution de B_2O_3 par V_2O_5 . Cette diminution est due à la création de plus de défauts dans le verre avec la création d'oxygènes non pontant.

Les propriétés optiques de nos matériaux vitreux ont été examinées par UV. Les résultats de l'absorbance, les valeurs de l'énergie de Gap et de l'indice de réfraction ont montré une augmentation des atomes d'oxygène non pontants (ONP) avec l'augmentation de la concentration de V_2O_5 , confirmant la conversion du groupe BO_3 en BO_4 . Cette étude a révélé que le manganèse joue un rôle modificateur dans la structure. Les valeurs faibles d'énergies d'Urbach pour la plupart des échantillons indiquent une structure stable.

L'application des verres de la série CBV dans le domaine de la photocatalyse a été testée pour la dégradation du colorant bleu de méthylène. Le photocatalyseur $40\text{CaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{V}_2\text{O}_5$ avec une concentration de 0,5 g/l a montré la plus grande efficacité de photodégradation du bleu de méthylène (10 mg/l). Les verres préparés dans ce travail peuvent être utilisés comme photocatalyseurs pour la dégradation des colorants et l'élimination d'autres polluants industriels dans les eaux usées.

Sur la base des résultats obtenus, nous envisageons les perspectives suivantes :

- Détermination de l'environnement précis des ions manganèse et vanadium dans la structure des verres à l'aide de la résonance paramagnétique électronique (RPE),
- Étude des propriétés mécaniques des matériaux vitreux synthétisés, contenant du manganèse.
- Étude de la recristallisation de nos matériaux vitreux afin d'identifier de nouvelles phases cristallisées.

Conclusion Générale

- Dopage de certaines compositions de verres avec des ions terres rares afin d'améliorer leurs propriétés optiques.
- Test des verres développés dans ce projet pour la dégradation d'autres polluants, tels que les médicaments et les polluants organiques, contribuant ainsi de manière significative à la lutte contre la pollution de l'eau.

REFERENCE

- [1] E.M. Abou Hussein, Characterization of Some Chemical and Physical Properties of Lithium Borate Glasses Doped With CuO and/or TeO₂, JCS Pak 41 (2019) 52–52. <https://doi.org/10.52568/000717/JCSP/41.01.2019>.
- [2] P. Chand, L. Kumar, S. Khasa, Density and FTIR study of Fe₂O₃ – V₂O₅ – Na₂O – B₂O₃ dilute magnetic glasses, AIP Conference Proceedings 2265 (2020) 030222. <https://doi.org/10.1063/5.0016946>.
- [3] G. Kilic, E. Ilik, K.A. Mahmoud, F.I. El-Agawany, S. Alomairy, Y.S. Rammah, The role of B₂O₃ on the structural, thermal, and radiation protection efficacy of vanadium phosphate glasses, Appl. Phys. A 127 (2021) 265. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04409-9>.
- [4] U.G. Issever, G. Kilic, E. Ilik, The Impact of CuO on physical, structural, optical and thermal properties of dark VPB semiconducting glasses, Optical Materials 116 (2021) 111084. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111084>.
- [5] K.A. Aly, M.Y. Hassaan, Y.B. Saddeek, Thermal features and physical properties of sulfur modified barium vanadate glasses, Phase Transitions 86 (2013) 477–489. <https://doi.org/10.1080/01411594.2012.703668>.
- [6] N. Sivasankara Reddy, Role of zinc sulfate on thermal and mechanical properties of borovanadate glasses, Materials Today: Proceedings 49 (2022) 771–776. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.292>.
- [7] N.S. Saetova, A.A. Raskovalov, B.D. Antonov, T.A. Denisova, N.A. Zhuravlev, Structural features of Li₂O–V₂O₅–B₂O₃ glasses: Experiment and molecular dynamics simulation, Journal of Non-Crystalline Solids 545 (2020) 120253. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120253>.
- [8] M.S. Reddy, V.C.V. Gowda, C.N. Reddy, S.K. Tripathi, K. Dharamvir, R. Kumar, G.S.S. Saini, Elastic Properties and Structural Studies on Boro-Vanadate Glasses Containing Sulphate (SO₄)²⁻ Ions, AIP Conf. Proc. 1393 (2011) 209–210. <https://doi.org/10.1063/1.3653683>.
- [9] N.K. Mohan, M.R. Reddy, C.K. Jayasankar, N. Veeraiah, Spectroscopic and dielectric studies on MnO doped PbO–Nb₂O₅–P₂O₅ glass system, Journal of Alloys and Compounds 458 (2008) 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.143>.
- [10] M.S. Reddy, G. Murali Krishna, N. Veeraiah, Spectroscopic and magnetic studies of manganese ions in ZnO–Sb₂O₃–B₂O₃ glass system, Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006) 789–795. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.11.010>.
- [11] A.K. Varshneya, Fundamentals of inorganic glasses, Academic Press, Boston, 1994.
- [12] K.J. Rao, Structural Chemistry of Glasses, Elsevier, 2002.
- [13] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.
- [14] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, 1982.
- [15] T. Skopak, Elaboration et caractérisation de verres et fibres optiques à base d'oxyde de gallium pour la transmission étendue dans l'infrarouge, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux; Université Laval (Québec, Canada), 2017.
- [16] J. PHALIPPOU, Verres. Propriétés et applications, Tech. Ing., Sci. Fondam AF4 (2001) DocAF3602.
- [17] Walter. Kauzmann, The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures, Chem. Rev. 43 (1948) 219–256. <https://doi.org/10.1021/cr60135a002>.
- [18] J.E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [19] J. Wong, C.A. Angel, Glass structure by spectroscopy, Marcel Dekker, Inc, New York, 1976.

- [20] M. Chligui, Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2010.
- [21] P. Hée, Exploration de nouvelles générations de verres de gallates pour la photonique, Thèse de doctorat, Université Laval – Canada & Université de Bordeaux – France, 2014.
- [22] L. Bih, Etude de Verres Phosphates de Molybdene ou de Tungstene : Elaboration, Approche Structurale et Propriete Electrique., Thèse de doctorat, Université Moulay Ismail, Méknes, 2001.
- [23] N.H. Ray, Composition—property relationships in inorganic oxide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 15 (1974) 423–434. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(74\)90148-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(74)90148-3).
- [24] S.R. (Stephen R. Elliott, *Physics of amorphous materials*, 2nd ed, Longman Scientific & Technical, 1990.
- [25] B.N. Nelson, G.J. Exarhos, Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses, *The Journal of Chemical Physics* 71 (1979) 2739–2747. <https://doi.org/10.1063/1.438679>.
- [26] E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, M.A. Karakassides, Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses. 1. Far-infrared investigation of the cation-site interactions, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1067–1073. <https://doi.org/10.1021/j100289a013>.
- [27] J. Barton, C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*, L'Editeur: EDP Sciences, 2005.
- [28] P.S. Salmon, Order within disorder, *Nature Materials* 1 (2002) 87–88.
- [29] M.T. Soltani, Etudes des Verres à base d'oxyde et de sulfure d'Antimoine, Thèse de doctorat, Université Biskra-Algérie, 2005.
- [30] I.S. Gutzow, J.W.P. Schmelzer, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34633-0>.
- [31] M. Antar El-Saied, Study of Radiation Effects on Some Glasss and Their Application In Radiation Dosimetry, Thèse de doctorat, Al-Azhar Université, Égypte, 2008.
- [32] B.E. Warren, X-Ray Determination of the Structure of Glass*, *Journal of the American Ceramic Society* 17 (1934) 249–254. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1934.tb19316.x>.
- [33] W.H. Zachariasen, The Vitreous State, *The Journal of Chemical Physics* 3 (1935) 162–163. <https://doi.org/10.1063/1.1749624>.
- [34] J.J. Videau, G. Le Flem, Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, 2009.
- [35] J.E. Stanworth, Oxide glass formation from the melt, *Journal of the American Ceramic Society* 54 (1971) 61–63.
- [36] K.-H. Sun, Fundamental Condition Of Glass Formation, *J American Ceramic Society* 30 (1947) 277–281. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1947.tb19654.x>.
- [37] L.U. Grema, The Effects of Composition on the Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Alumino-borosilicate Sealing Glasses for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Applications, Thèse de doctorat, University of Sheffield, 2018.
- [38] B. DIALLO, Etude Structurale des phénomènes de séparation de phases dans des verres d'oxydes aluminosilicatés et borosilicatés : application à la synthèse de vitrocéramiques, Thèse de doctorat, Université d'Orléans- France, 2018.
- [39] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, L. Montagne, *Du verre au cristal*, EDP Sciences, 2013.
- [40] W. Holand, G.H. Beall, *Glass-Ceramic Technology*, John Wiley & Sons, 2019.
- [41] M. Leventha, P.J. Bray, Nuclear magnetic resonance investigations of compounds and glasses in systems PbO-B₂O₃ and PbO-SiO₂, *Physics and Chemistry of Glasses* 6 (1965) 113.
- [42] H. Barebita, S. Ferraa, M. Moutataouia, B. Baach, A. Elbadaoui, A. Nimour, T. Guedira, Structural investigation of Bi₂O₃-P₂O₅-B₂O₃-V₂O₅ quaternary glass system by Raman, FTIR and thermal analysis, *Chemical Physics Letters* 760 (2020) 138031. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138031>.

- [43] A.M. Abdelghany, A.H. Hammad, Impact of vanadium ions in barium borate glass, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 137 (2015) 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.012>.
- [44] A.C. Hannon, D.I. Grimley, R.A. Hulme, A.C. Wright, R.N. Sinclair, Boroxol groups in vitreous boron oxide: new evidence from neutron diffraction and inelastic neutron scattering studies, *Journal of Non-Crystalline Solids* 177 (1994) 299–316. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90544-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90544-4).
- [45] A.C. Wright, Borate structures: crystalline and vitreous, *Phys. Chem. Glasses Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 51 (2010) 1–39.
- [46] P.J. Bray, Nuclear magnetic resonance studies of glass structure, *Journal of Non-Crystalline Solids* 73 (1985) 19–45. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90335-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90335-7).
- [47] B.N. Meera, J. Ramakrishna, Raman spectral studies of borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 159 (1993) 1–21. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)91277-A](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91277-A).
- [48] J. Krogh-Moe, The structure of vitreous and liquid boron oxide, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1 (1969) 269–284. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(69\)90025-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(69)90025-8).
- [49] J. Zhong, P.J. Bray, Change in boron coordination in alkali borate glasses, and mixed alkali effects, as elucidated by NMR, *Journal of Non-Crystalline Solids* 111 (1989) 67–76. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90425-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90425-0).
- [50] S. Afyon, F. Krumeich, C. Mensing, A. Borgschulte, R. Nesper, New High Capacity Cathode Materials for Rechargeable Li-ion Batteries: Vanadate-Borate Glasses, *Sci Rep* 4 (2014) 7113. <https://doi.org/10.1038/srep07113>.
- [51] S. Sen, A. Ghosh, Electrical properties of semiconducting barium vanadate glasses, *Journal of Applied Physics* 87 (2000) 3355–3359. <https://doi.org/10.1063/1.372349>.
- [52] M. Lenoir, Solubilité et Cinétiques de Diffusion des Sulfates dans Différents Verres D’oxydes : Application au Conditionnement des Déchets Nucléaires Sulfatés, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie- France, 2009.
- [53] G. Ori, M. Montorsi, A. Pedone, C. Siligardi, Insight into the structure of vanadium containing glasses: A molecular dynamics study, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 2571–2579. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.002>.
- [54] A. Ghosh, Transport properties of vanadium germanate glassy semiconductors, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 5665–5676. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.5665>.
- [55] A. Al-Hajry, A. Al-Shahrani, M.M. El-Desoky, Structural and other physical properties of barium vanadate glasses, *Materials Chemistry and Physics* 95 (2006) 300–306. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.06.041>.
- [56] J.E. Garbacz, P. Machowski, M. Wasiucionek, L. Tykarski, R. Bacewicz, A. Aleksiejuk, Studies of silver–vanadate–phosphate glasses by Raman, EPR and impedance spectroscopy methods, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 1077–1083. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00504-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00504-X).
- [57] R. Lewandowska, K. Krasowski, R. Bacewicz, J.E. Garbacz, Studies of silver-vanadate superionic glasses using Raman spectroscopy, *Solid State Ionics* 119 (1999) 229–234. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00508-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00508-6).
- [58] S.R. Sutton, J. Karner, J. Papike, J.S. Delaney, C. Shearer, M. Newville, P. Eng, M. Rivers, M.D. Dyar, Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (2005) 2333–2348. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.013>.
- [59] D.A. McKeown, I.S. Muller, K.S. Matlack, I.L. Pegg, X-ray absorption studies of vanadium valence and local environment in borosilicate waste glasses using vanadium sulfide, silicate, and

- oxide standards, *Journal of Non-Crystalline Solids* 298 (2002) 160–175. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)00945-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)00945-6).
- [60] S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, IR and NMR structural studies on lead vanadate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 183 (1995) 73–84. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00652-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00652-0).
- [61] S.-H. Lee, H.M. Cheong, M.J. Seong, P. Liu, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, J.R. Pitts, S.K. Deb, Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films, *Solid State Ionics* 165 (2003) 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.022>.
- [62] N. Laorodphan, P. Pooddee, P. Kidkhunthod, P. Kunthadee, W. Tapala, R. Puntharod, Boron and pentavalent vanadium local environments in binary vanadium borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 453 (2016) 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.005>.
- [63] O. Attos, M. Massot, M. Balkanski, E. Haro-Poniatowski, M. Asomoza, Structure of borovanadate glasses studied by Raman spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids* 210 (1997) 163–170. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00596-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00596-0).
- [64] Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M. Arnaudov, D. Topalov, IR-spectral study of vanadate vitreous systems, *Journal of Non-Crystalline Solids* 57 (1983) 147–156. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90417-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90417-9).
- [65] S. Sen, A. Ghosh, Structure and other physical properties of magnesium vanadate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 258 (1999) 29–33. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00562-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00562-1).
- [66] S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, Structural Studies on Alkaline Earth Vanadate Glasses (Part 2) 51 V NMR Spectroscopic Study, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 102 (1994) 530–536.
- [67] H.A. ElBatal, A.M. Abdelghany, N.A. Ghoneim, F.H. ElBatal, Effect of 3d-transition metal doping on the shielding behavior of barium borate glasses: A spectroscopic study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 133 (2014) 534–541. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.044>.
- [68] K. Singh, J. Ratnam, V.K. Deshpande, The influence of V₂O₅ on the electrical conductivity of Li₂O:B₂O₃ system, *Solid State Ionics* 28–30 (1988) 821–827. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80154-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80154-1).
- [69] C.N. Reddy, V.C.V. Gowda, R.P.S. Chakradhar, Elastic properties and structural studies on lead–boro–vanadate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.011>.
- [70] E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, M.A. Karakassides, G.D. Chrysikos, Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 126 (1990) 52–67. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)91023-K](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)91023-K).
- [71] G.P. Singh, P. Kaur, S. Kaur, D.P. Singh, Role of V₂O₅ in Structural Properties of V₂O₅-MnO₂-PbO-B₂O₃ Glasses, *Materials Physics and Mechanics* 12 (2011) 58–63.
- [72] A. Kaaouass, A. Ben Ali, F. Alloun, A. Zarrouk, M. Saadi, Structural, Thermal and Physical Properties of the Calcium Borovanadate Glasses Belonging to the 40CaO-(60-x)B₂O₃-xV₂O₅ System, *Biointerface Res Appl Chem* 13 (2022) 48. <https://doi.org/10.33263/BRIAC131.048>.
- [73] S. Sindhu, S. Sanghi, A. Agarwal, V.P. Seth, N. Kishore, Structural, optical, physical and electrical properties of V₂O₅·SrO·B₂O₃ glasses, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 64 (2006) 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.06.039>.
- [74] S. Sindhu, S. Sanghi, A. Agarwal, Sonam, V.P. Seth, N. Kishore, The role of V₂O₅ in the modification of structural, optical and electrical properties of vanadium barium borate glasses, *Physica B: Condensed Matter* 365 (2005) 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.04.037>.
- [75] R. Viswanatha, M.V.S. Reddy, C.N. Reddy, R.P.S. Chakradhar, Infrared and MAS NMR studies of potassium borovanadate glasses, *Journal of Molecular Structure* 889 (2008) 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.02.003>.

- [76] C.N. Reddy, R. Damle, R.V. Anavekar, Spectroscopic and structural studies on calcium borate glasses containing V₂O₅, *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B* 47 (2006) 34–40.
- [77] A. Kaaouass, A. Ben Ali, H. Ait Ahsaine, G. Kaichouh, A. Zarrouk, M. Saadi, Photocatalytic Properties and Chemical Durability of CaO-B₂O₃-V₂O₅ Borovanadate Glasses, *Catalysts* 13 (2023) 512. <https://doi.org/10.3390/catal13030512>.
- [78] S.K. Arya, G. Kaur, K. Singh, Effect of vanadium on the optical and physical properties of lithium borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 432 (2016) 393–398. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.10.037>.
- [79] B. Srinivas, A. Hameed, G. Srinivas, M. Narasimha Chary, Md. Shareefuddin, Influence of V₂O₅ on physical and spectral (optical, EPR & FTIR) studies of SrO-TeO₂-TiO₂-B₂O₃ glasses, *Optik* 225 (2021) 165815. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165815>.
- [80] S.K. Arya, S.S. Danewalia, M. Arora, K. Singh, Effect of Variable Oxidation States of Vanadium on the Structural, Optical, and Dielectric Properties of B₂O₃-Li₂O-ZnO-V₂O₅ Glasses, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 12168–12176. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08285>.
- [81] M. El Okr, M. Farouk, M. El-Sherbiny, M.A.K. El-Fayoumi, M.G. Brik, Spectroscopic studies of the Pr³⁺-doped borovanadate glass, *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.059>.
- [82] M.P.F. Graça, H. Fawzy, Y. Badr, M.M. Elokr, C. Nico, R. Soares, L.C. Costa, M.A. Valente, Electrical, dielectric and structural properties of borovanadate glass systems doped with samarium oxide, *Phys. Status Solidi C* 8 (2011) 3107–3110. <https://doi.org/10.1002/pssc.201000762>.
- [83] S. Ferraris, A. Nommeots-Nomm, S. Spriano, E. Vernè, J. Massera, Surface reactivity and silanization ability of borosilicate and Mg-Sr-based bioactive glasses, *Applied Surface Science* 475 (2019) 43–55. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.218>.
- [84] Y. Al-Hadeethi, M.I. Sayyed, X-ray attenuation features of some tellurite glasses evaluated at medical diagnostic energies, *Applied Mathematics and Computation* 365 (2020) 124712. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2019.124712>.
- [85] J. Massera, Y. Shpotyuk, F. Sabatier, T. Jouan, C. Boussard-Plédel, C. Roiland, B. Bureau, L. Petit, N.G. Boetti, D. Milanese, L. Hupa, Processing and characterization of novel borophosphate glasses and fibers for medical applications, *Journal of Non-Crystalline Solids* 425 (2015) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.028>.
- [86] S.S. Obaid, M.I. Sayyed, D.K. Gaikwad, Pravina.P. Pawar, Attenuation coefficients and exposure buildup factor of some rocks for gamma ray shielding applications, *Radiation Physics and Chemistry* 148 (2018) 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.02.026>.
- [87] M.S. Al-Buriahi, V.P. Singh, Comparison of shielding properties of various marble concretes using GEANT4 simulation and experimental data, *J Aust Ceram Soc* 56 (2020) 1127–1133. <https://doi.org/10.1007/s41779-020-00457-1>.
- [88] M.S. Al-Buriahi, F.I. El-Agawany, C. Sriwunkum, H. Akyıldırım, H. Arslan, B.T. Tonguc, R. El-Mallawany, Y.S. Rammah, Influence of Bi₂O₃/PbO on nuclear shielding characteristics of lead-zinc-tellurite glasses, *Physica B: Condensed Matter* 581 (2020) 411946. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411946>.
- [89] I. Kebaili, I. Boukhris, M.I. Sayyed, B. Tonguc, M.S. Al-Buriahi, Effect of TiO₂/V₂O₅ substitution on the optical and radiation shielding properties of alkali borate glasses: A Monte Carlo investigation, *Ceramics International* 46 (2020) 25671–25677. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.042>.
- [90] I. Kebaili, I. Boukhris, M.I. Sayyed, Gamma-ray shielding properties of lead borovanadate glasses, *Ceramics International* 46 (2020) 19624–19628. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.032>.

- [91] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage, *Nature Mater* 11 (2012) 19–29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>.
- [92] M. Kindle, Y. Cha, J.S. McCloy, M.-K. Song, Alternatives to Cobalt: Vanadate Glass and Glass-Ceramic Structures as Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9 (2021) 629–638. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04026>.
- [93] J.N. Spencer, A. Folli, H. Ren, D.M. Murphy, An EPR investigation of defect structure and electron transfer mechanism in mixed-conductive LiBO₂–V₂O₅ glasses, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 16917–16927. <https://doi.org/10.1039/D1TA02352G>.
- [94] H. Wang, J. Li, Y. Yin, J. Chen, L. Wang, P. Zhang, X. Lai, B. Yue, X. Hu, D. He, Effects of V₂O₅ and Fe₂O₃ on the structures and electrochemical performances of Li₂O–V₂O₅–B₂O₃ glass materials in lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 879 (2021) 160293. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160293>.
- [95] Y. Chen, Y. Zhao, F. Liu, M. Ding, J. Wang, J. Jiang, P. Boulet, M.-C. Record, Structural and Electrochemical Properties of Li₂O–V₂O₅–B₂O₃–Bi₂O₃ Glass and Glass-Ceramic Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Molecules* 28 (2022) 229. <https://doi.org/10.3390/molecules28010229>.
- [96] M. Kindle, S. Kmiec, I. d’Anciães Almeida Silva, H. Eckert, S.W. Martin, M.-K. Song, J.S. McCloy, Structural properties of alumina-doped lithium borovanadate glasses and glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* 521 (2019) 119551. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119551>.
- [97] S. Anantharaj, S. Noda, Amorphous Catalysts and Electrochemical Water Splitting: An Untold Story of Harmony, *Small* 16 (2020) 1905779. <https://doi.org/10.1002/smll.201905779>.
- [98] L. Li, Q. Shao, X. Huang, Amorphous Oxide Nanostructures for Advanced Electrocatalysis, *Chemistry – A European Journal* 26 (2020) 3943–3960. <https://doi.org/10.1002/chem.201903206>.
- [99] Y.-C. Hu, C. Sun, C. Sun, Functional Applications of Metallic Glasses in Electrocatalysis, *ChemCatChem* 11 (2019) 2401–2414. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900293>.
- [100] M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima, Electrode Performance of Vanadium Pentoxide Xerogel Prepared by Microwave Irradiation as an Active Cathode Material for Rechargeable Magnesium Batteries, *Electrochemistry* 80 (2012) 421–422. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.80.421>.
- [101] T. S. Arthur, K. Kato, J. Germain, J. Guo, P.-A. Glans, Y.-S. Liu, D. Holmes, X. Fan, F. Mizuno, Amorphous V₂O₅–P₂O₅ as high-voltage cathodes for magnesium batteries, *Chemical Communications* 51 (2015) 15657–15660. <https://doi.org/10.1039/C5CC07161E>.
- [102] A. Konarov, H.J. Kim, J.-H. Jo, N. Voronina, Y. Lee, Z. Bakenov, J. Kim, S.-T. Myung, High-Voltage Oxygen-Redox-Based Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials* 10 (2020) 2001111. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001111>.
- [103] M. Wang, L. Fang, M. Li, A. Li, X. Zhang, Y. Hu, Z. Liu, R. Dongol, Glass transition and crystallization of ZnO–B₂O₃–SiO₂ glass doped with Y₂O₃, *Ceramics International* 45 (2019) 4351–4359. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.110>.
- [104] S. Ferraa, Y. Naciri, A. Hsini, H. Barebita, A. Bouziani, A. Albourine, A. Nimour, T. Guedira, Evolution of the physicochemical and photocatalytic properties of BaO embedded in bismuth phosphovanadates glasses, *Chemical Physics Letters* 763 (2021) 138173. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138173>.
- [105] S.K. Arya, M.K. Chhina, R. Choudhary, V. Dua, K. Singh, Growth of different nanocrystalline phases in ZnO–Li₂O–B₂O₃–TiO₂–V₂O₅ glass and their effect on photoluminescence and photocatalytic activity, *Ceramics International* 48 (2022) 20619–20626. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.030>.
- [106] H. Barebita, Y. Naciri, S. Ferraa, A. Nimour, T. Guedira, Investigation of structural and photocatalytic behavior of Bi₁₃B₁–2xV_xP_xO_{20.95+2x} (0 ≤ x ≤ 0.5), *Solid State Sciences* 108 (2020) 106389. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106389>.

- [107] J. Wang, C. Lu, J. Xiong, Self-cleaning and depollution of fiber reinforced cement materials modified by neutral TiO₂/SiO₂ hydrosol photoactive coatings, *Applied Surface Science* 298 (2014) 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.171>.
- [108] O. Cozar, I. Ardelean, I. Bratu, S. Simon, C. Craciun, L. David, C. Cefan, IR and EPR studies on some lithium-borate glasses with vanadium ions, *Journal of Molecular Structure* 563–564 (2001) 421–425. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00442-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00442-2).
- [109] R. Balaji Rao, N. Veeraiah, Study on some physical properties of Li₂O–MO–B₂O₃: V₂O₅ glasses, *Physica B: Condensed Matter* 348 (2004) 256–271. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.12.012>.
- [110] H. Li, H. Lin, W. Chen, L. Luo, IR and Raman investigation on the structure of (100-x)[0.33B₂O₃–0.67ZnO]–xV₂O₅ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 3069–3073. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.073>.
- [111] M. Chinkhota, P.S. Fodor, G.D. Khattak, L.E. Wenger, Investigation of the magnetic properties in strontium–borate vanadate glasses, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 8269–8271. <https://doi.org/10.1063/1.1456438>.
- [112] A.M. Abdelghany, H.A. ElBatal, L.K. Marei, Optical and shielding behavior studies of vanadium-doped lead borate glasses, *Radiation Effects and Defects in Solids* 167 (2012) 49–58. <https://doi.org/10.1080/10420150.2011.629418>.
- [113] A.S. Abouhaswa, F.I. El-Agawany, E.M. Ahmed, Y.S. Rammah, Optical, magnetic characteristics, and nuclear radiation shielding capacity of newly synthesized barium borovanadate glasses: B₂O₃–BaF₂–Na₂O–V₂O₅, *Radiation Physics and Chemistry* 192 (2022) 109922. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109922>.
- [114] A. Rani, R. Parmar, R.S. Kundu, Structural, physical and optical study of calcium modified bismuth borovanadate glasses: V₂O₅–B₂O₃–Bi₂O₃–CaO, *Optical Materials* 143 (2023) 114135. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114135>.
- [115] Pavan Kumar Pothuganti, A. Bhogi, M.R. Kalimi, P. Reniguntla, Physical and Optical Properties of Borobismuthate Glasses Containing Vanadium Oxide, *Glass Phys Chem* 46 (2020) 146–154. <https://doi.org/10.1134/S1087659620020078>.
- [116] H. R. Panchal, Structural, physical, and electrical properties of boro-vanadate-iron glasses doped with K₂SO₄ alkali, *Turk J Phys* 38 (2014) 136–144. <https://doi.org/10.3906/fiz-1306-13>.
- [117] R. Kurtulus, M.I. Sayyed, T. Kavas, K.A. Mahmoud, O.L. Tashlykov, M.U. Khandaker, D.A. Bradley, A lanthanum-barium-borovanadate glass containing Bi₂O₃ for radiation shielding applications, *Radiation Physics and Chemistry* 186 (2021) 109557. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109557>.
- [118] J.I. langford, D. louer, Powder diffraction, *J. of Rep. Prog. Phys* 59 (1996) 131–234.
- [119] L. Wang, Study of the interaction between hydrogen and ultradispersed metals for heterogeneous catalysis, *Thèse de doctorat, Université de Paris-Est Créteil- France*, 2023.
- [120] H. Ait Ahsaine, Etude de tungstate de bismuth (Bi,Lu)₂WO₆: Evolution des propriétés physicochimiques, luminescentes et photocatalytiques, *Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Agadir - Maroc*, 2016.
- [121] J.D. Ayers, V.G. Harris, J.A. Sprague, W.T. Elam, H.N. Jones, On the formation of nanocrystals in the soft magnetic alloy Fe_{73.5}Nb₃Cu₁Si_{13.5}B₉, *Acta Materialia* 46 (1998) 1861–1874. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00436-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00436-9).
- [122] M. Ohnuma, K. Hono, S. Linderroth, J.S. Pedersen, Y. Yoshizawa, H. Onodera, Small-angle neutron scattering and differential scanning calorimetry studies on the copper clustering stage of Fe–Si–B–Nb–Cu nanocrystalline alloys, *Acta Materialia* 48 (2000) 4783–4790. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00277-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00277-9).

- [123] D. Janovszky, M. Sveda, A. Sycheva, F. Kristaly, F. Zámboorszky, T. Koziel, P. Bala, G. Czel, G. Kaptay, Amorphous alloys and differential scanning calorimetry (DSC), *J Therm Anal Calorim* 147 (2022) 7141–7157. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-11054-0>.
- [124] M. Akouche, Synthèse prébiotique de Ribonucléotides sur des surfaces minérales., Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI- France, 2016.
- [125] C.V. Raman, K.S. Krishnan, A new class of spectra due to secondary radiation. Part I., *Indian J. Phys* 2 (1928) 387–398.
- [126] R. Singh, C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect, *Phys. Perspect.* 4 (2002) 399–420. <https://doi.org/10.1007/s000160200002>.
- [127] F. Weiying, Stress corrosion cracking of sodium borosilicate amorphous phase separated glasses, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay- France, 2022.
- [128] L.J. Jacob, H.-P. Deigner, Chapter 10 - Nanoparticles and Nanosized Structures in Diagnostics and Therapy, in: H.-P. Deigner, M. Kohl (Eds.), *Precision Medicine*, Academic Press, 2018: pp. 229–252. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805364-5.00010-X>.
- [129] A. Marcelli, A. Cricenti, W.M. Kwiatak, C. Petibois, Biological applications of synchrotron radiation infrared spectromicroscopy, *Biotechnology Advances* 30 (2012) 1390–1404. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.02.012>.
- [130] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, 2015.
- [131] R. Guilhem, Vieillissement sous irradiation électronique du polyetheretherketone : optimisation des propriétés électriques pour applications en environnement spatial, Thèse de doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier- France, 2020.
- [132] L. Weiwei, Investigations of the structural, dielectric, and piezoelectric properties of M A Pb I3 hybrid perovskites single crystals, Thèse de doctorat, Le Mans Université (France) ;Institute of ceramics (Chine), 2021.
- [133] E. Coronado, Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices, *Nat Rev Mater* 5 (2020) 87–104. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0146-8>.
- [134] E.A. Boudreaux, L.N. Mulay, *Theory and applications of molecular paramagnetism*, 1976. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282272483736576> (accessed October 3, 2023).
- [135] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W.F. Maier, Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 215–227. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00141-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00141-2).
- [136] P. Ganguly, S. Panneri, U.S. Hareesh, A. Breen, S.C. Pillai, Chapter 23 - Recent Advances in Photocatalytic Detoxification of Water, in: S. Thomas, D. Pasquini, S.-Y. Leu, D.A. Gopakumar (Eds.), *Nanoscale Materials in Water Purification*, Elsevier, 2019: pp. 653–688. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00029-X>.
- [137] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011), *Pure and Applied Chemistry* 83 (2011) 931–1014. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36>.
- [138] R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, S.C. Ameta, Chapter 6 - Photocatalysis, in: S.C. Ameta, R. Ameta (Eds.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press, 2018: pp. 135–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>.
- [139] D.K. Damodharan, Synthesis and photocatalytic properties of TiO2/BiVO4 nanocomposites and heterostructures., Thèse de doctorat, Le Mans Université (France) ;Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Mexico), 2021.

- [140] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>.
- [141] Y. Li, W.-N. Wang, Z. Zhan, M.-H. Woo, C.-Y. Wu, P. Biswas, Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 386–392. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.015>.
- [142] S. Shailajha, K. Geetha, P. Vasantharani, S.P. Sheik Abdul Kadhar, Effects of copper on the preparation and characterization of Na–Ca–P borate glasses, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 138 (2015) 846–856. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.101>.
- [143] G. Lakshminarayana, S.O. Baki, A. Lira, I.V. Kityk, U. Caldiño, K.M. Kaky, M.A. Mahdi, Structural, thermal and optical investigations of Dy³⁺-doped B₂O₃–WO₃–ZnO–Li₂O–Na₂O glasses for warm white light emitting applications, *Journal of Luminescence* 186 (2017) 283–300. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.049>.
- [144] P. Rekha Rani, M. Venkateswarlu, Sk. Mahamuda, K. Swapna, N. Deopa, A.S. Rao, Spectroscopic studies of Dy³⁺ ions doped barium lead alumino fluoro borate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 787 (2019) 503–518. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.088>.
- [145] H.K. Obayes, H. Wagiran, R. Hussin, M.A. Saeed, Structural and optical properties of strontium/copper co-doped lithium borate glass system, *Materials & Design* 94 (2016) 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.018>.
- [146] Y.S.M. Alajerami, S. Hashim, S.K. Ghoshal, M.A. Saleh, T. Kadni, M.I. Saripan, K. Alzimami, Z. Ibrahim, D.A. Bradley, The Effect of TiO₂ and MgO on the Thermoluminescence Properties of a Lithium Potassium Borate Glass System, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 1816–1822. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.07.013>.
- [147] E. Abou Hussein, Gamma Rays Interactions on Optical, FTIR and ESR Spectra of Alkaline Earth Binary Borate Glasses, *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications* 53 (2020) 1–18. <https://doi.org/10.21608/ajnsa.2020.17460.1278>.
- [148] V.B. Karumuri, M. Vema, S. Boddu, Investigations on Spectroscopic Properties of Manganese Ions in Sodium Lead Alumino Borate Glasses, (2020). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-49497/v1>.
- [149] J. Abhiram, R. Thejas, R.R. Ramakrishna, V. Pattar, A.R. Venugopal, K.M. Rajashekara, Optical and structural properties of ZnO–SrO–B₂O₃ glasses, *AIP Conference Proceedings* 2274 (2020) 030034. <https://doi.org/10.1063/5.0022415>.
- [150] J. Dahiya, M. Malik, A. Hooda, Arzoo, S. Khasa, Influence of mixed transition ion on structural and optical properties of lithium bismuth borate glasses, *AIP Conference Proceedings* 2265 (2020) 030228. <https://doi.org/10.1063/5.0017338>.
- [151] Y. Cheng, H. Xiao, W. Guo, W. Guo, Structure and crystallization kinetics of PbO–B₂O₃ glasses, *Ceramics International* 33 (2007) 1341–1347. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.04.025>.
- [152] F.H. El Batal, A.A. El Kheshen, M.A. Azooz, S.M. Abo-Naf, Gamma ray interaction with lithium diborate glasses containing transition metals ions, *Optical Materials* 30 (2008) 881–891. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.03.010>.
- [153] M.R. Ahmed, B. Ashok, S.K. Ahmmad, A. Hameed, M.N. Chary, Md. Shareefuddin, Infrared and Raman spectroscopic studies of Mn²⁺ ions doped in strontium alumino borate glasses: Describes the role of Al₂O₃, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 210 (2019) 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.11.053>.
- [154] Y. Chen, Y. Yang, Y. Leng, Y. Si, F. Meng, H. Ren, H. Lin, Molecular dynamics simulations to structure-properties relationship of MgO–BaO–CaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramic for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Journal of Non-Crystalline Solids* 602 (2023) 122078. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122078>.

- [155] Y. Gandhi, K.S.V. Sudhakar, M. Nagarjuna, N. Veeraiah, Influence of WO_3 on some physical properties of $\text{MO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}$, Pb and Zn) glass system, *Journal of Alloys and Compounds* 485 (2009) 876–886. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.115>.
- [156] A. Bhogi, P.K. Pothuganti, P. Kistaiah, Structural properties of $\text{Li}_2\text{O-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glasses, *AIP Conference Proceedings* 2220 (2020) 080058. <https://doi.org/10.1063/5.0001158>.
- [157] S. Singh, G. Kalia, K. Singh, Effect of intermediate oxide (Y_2O_3) on thermal, structural and optical properties of lithium borosilicate glasses, *Journal of Molecular Structure* 1086 (2015) 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.01.031>.
- [158] R.K. Brow, D.R. Tallant, G.L. Turner, Polyhedral Arrangements in Lanthanum Aluminoborate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997) 1239–1244. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02970.x>.
- [159] D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, Raman study on $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glasses, *Journal of Molecular Structure* 651–653 (2003) 485–488. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00129-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00129-7).
- [160] C.N. Santos, D. De Sousa Meneses, P. Echegut, D.R. Neuville, A.C. Hernandez, A. Ibanez, Structural, dielectric, and optical properties of yttrium calcium borate glasses, *Applied Physics Letters* 94 (2009) 151901. <https://doi.org/10.1063/1.3115796>.
- [161] T. Hübert, G. Mosel, K. Witke, Structural Elements in Borovanadate Glasses, 27 (2001) 114–120. <https://doi.org/10.1023/A:1011376225695>.
- [162] G. Padmaja, P. Kistaiah, Infrared and Raman Spectroscopic Studies on Alkali Borate Glasses: Evidence of Mixed Alkali Effect, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 2397–2404. <https://doi.org/10.1021/jp809318e>.
- [163] L.-T. Chen, Y.-S. Lai, Thermal, structural, and metallization properties of $0.95[50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{BaO-(}20\text{-x)ZnO-xBi}_2\text{O}_3]+0.05\text{V}_2\text{O}_5$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 556 (2021) 120552. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120552>.
- [164] P. Limkitjaroenporn, J. Kaewkhao, P. Limsuwan, W. Chewpraditkul, Physical, optical, structural and gamma-ray shielding properties of lead sodium borate glasses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.01.007>.
- [165] H. Doweidar, Y.B. Saddeek, FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 348–354. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.12.008>.
- [166] S. Rada, M. Rada, E. Culea, Infrared spectroscopic and DFT investigations of the vanadate–tellurate glasses structures, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 75 (2010) 846–851. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.12.011>.
- [167] Ch. Rajyasree, P.M. Vinaya Teja, K.V.R. Murthy, D. Krishna Rao, Optical and other spectroscopic studies of lead, zinc bismuth borate glasses doped with CuO , *Physica B: Condensed Matter* 406 (2011) 4366–4372. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.08.082>.
- [168] K. Sathish, S. Thirumaran, Spectroscopic and ultrasonic investigations on structural characterization of borate glass specimen doped with transition metal ions, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 147 (2015) 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.031>.
- [169] R.C. Lucacel, C. Marcus, V. Timar, I. Ardelean, FT-IR and Raman spectroscopic studies on $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Ag}_2\text{O}$ glasses doped with manganese ions, *Solid State Sciences* 9 (2007) 850–854. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.006>.
- [170] A.S. Abouhaswa, Y.S. Rammah, Structural, Optical, Magnetic and Photon Attenuation of Novel Potassium Lead Borate Glasses Doped with MnO , *J Inorg Organomet Polym* 32 (2022) 2113–2122. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02272-6>.

- [171] P.K. Pothuganti, A. Bhogi, M.R. Kalimi, P.S. Reniguntla, Structural properties of borobismuthate glasses doped with MnO, *Materials Today: Proceedings* 92 (2023) 1087–1091. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.131>.
- [172] M.A. Girsova, G.F. Golovina, L.N. Kurilenko, T.V. Antropova, Synthesis and study of bismuth-containing high-silica glass by the IR spectroscopy method, *Glass Phys Chem* 41 (2015) 93–97. <https://doi.org/10.1134/S1087659615010101>.
- [173] H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 292 (2001) 167–176. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00878-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00878-X).
- [174] A. Winterstein-Beckmann, D. Möncke, D. Palles, E.I. Kamitsos, L. Wondraczek, Structure–property correlations in highly modified Sr, Mn-borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 376 (2013) 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.029>.
- [175] A.-M. Zahra, C.Y. Zahra, B. Piriou, DSC and Raman studies of lead borate and lead silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 155 (1993) 45–55. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90470-I](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90470-I).
- [176] S. Arunkumar, K. Marimuthu, Concentration effect of Sm³⁺ ions in B₂O₃–PbO–PbF₂–Bi₂O₃–ZnO glasses – Structural and luminescence investigations, *Journal of Alloys and Compounds* 565 (2013) 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.151>.
- [177] S.A. Feller, N. Lower, M. Affatigato, Density as a probe of oxide glass structure, *Physics and Chemistry of Glasses* 42 (2001) 240–246.
- [178] F. Khalifa, Density and Molar Volume of Some Sodium Silicate Load Borate and Lead Silicate Glasses, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 27 (1989) 279–281.
- [179] M.S. Gaafar, S.Y. Marzouk, Structural Investigation of Na₂O–B₂O₃–SiO₂ Glasses Doped with NdF₃, *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering* 9 (2016) 1249–1257. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1339013>.
- [180] B.K. Sharma, D.C. Dube, A. Mansingh, Preparation and characterisation of V₂O₅–B₂O₃ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 65 (1984) 39–51. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90353-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90353-3).
- [181] R.O. Omrani, S. Krimi, J.J. Videau, I. Khattech, A. El Jazouli, M. Jemal, Structural and thermochemical study of Na₂O–ZnO–P₂O₅ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 390 (2014) 5–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.020>.
- [182] K.H. Mahmoud, A.S.A. Alsubaie, E.A.A. Wahab, F.M. Abdel-Rahim, Kh.S. Shaaban, Research on the Effects of Yttrium on Bismuth Titanate Borosilicate Glass System, *Silicon* 14 (2022) 3419–3427. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01125-0>.
- [183] D. Singh, K. Singh, G. Singh, Manupriya, S. Mohan, M. Arora, G. Sharma, Optical and structural properties of ZnO–PbO–B₂O₃ and ZnO–PbO–B₂O₃–SiO₂ glasses, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 075228. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/7/075228>.
- [184] D. Singh, K. Singh, B.S. Bajwa, G.S. Mudahar, D.P. Singh, Manupriya, M. Arora, V.K. Dangwal, Optical and structural properties of Li₂O–Al₂O₃–B₂O₃ glasses before and after γ -irradiation effects, *Journal of Applied Physics* 104 (2008) 103515. <https://doi.org/10.1063/1.3003070>.
- [185] P. Kupracz, J. Karczewski, M. Przeźniak-Welenc, N.A. Szreder, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, R.J. Barczyński, Microstructure and electrical properties of manganese borosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 423–424 (2015) 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.014>.
- [186] Y.B. Saddeek, Lamia.A.E. Latif, Effect of TeO₂ on the elastic moduli of sodium borate glasses, *Physica B: Condensed Matter* 348 (2004) 475–484. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.02.001>.

- [187] P. Goel, G.V. Honnavar, Short-Range Structural Insight into Lithium-Substituted Barium Vanadate Glasses Using Raman and EPR Spectroscopy as Probes, *ACS Omega* 6 (2021) 22454–22461. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03544>.
- [188] M.A. Alothman, R. Kurtulus, I.O. Olarinoe, T. Kavas, C. Mutuwong, M.S. Al-Buriahi, Optical, elastic, and radiation shielding properties of Bi₂O₃-PbO-B₂O₃ glass system: A role of SnO₂ addition, *Optik* 248 (2021) 168047. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168047>.
- [189] M.S. Gaafar, H.A. Afifi, M.M. Mekawy, Structural studies of some phospho-borate glasses using ultrasonic pulse–echo technique, DSC and IR spectroscopy, *Physica B: Condensed Matter* 404 (2009) 1668–1673. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.01.045>.
- [190] M.B. Volf, *Glass Science and Technology*, Elsevier, The Netherlands Amsterdam, 1988.
- [191] E.M. Haily, *Verres et vitrocéramiques diélectriques titano-phosphatés pour le stockage électrostatique de l'énergie*, Thèse de doctorat, Université Moulay Ismail- Méknes, 2020.
- [192] H. SINOUEH, *Verres et vitrocéramiques des systèmes SrO-TiO₂-P₂O₅, NaPO₃-MTiO₃, Na₂O-AO-TiO₂-B₂O₃-P₂O₅, C₂O-SrO-TiO₂-B₂O₃-P₂O₅ (M=Sr, Ba_{0.5}Sr_{0.5}, Ba; A=Sr, Ba; C=Na, Li): caractérisation, étude structurale, et propriétés électriques.*, Thèse de doctorat, Université Moulay Ismail- Méknes, 2014.
- [193] N.H. Ray, The structure and properties of inorganic polymeric phosphates, *Brit. Poly.J.* 11 (1979) 163–177. <https://doi.org/10.1002/pi.4980110402>.
- [194] S.N. Crichton, C.T. Moynihan, Dependence of the glass transition temperature on heating rate, *Journal of Non-Crystalline Solids* 99 (1988) 413–417. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90447-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90447-4).
- [195] G. Kilic, E. Ilik, K.A. Mahmoud, R. El-Mallawany, F.I. El-Agawany, Y.S. Rammah, Novel zinc vanadyl boro-phosphate glasses: ZnO–V₂O₅–P₂O₅–B₂O₃: Physical, thermal, and nuclear radiation shielding properties, *Ceramics International* 46 (2020) 19318–19327. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.272>.
- [196] Y. Alaoui, *A comprehensive study on Potassium Calcium Alumina Phosphate glass systems: structural, thermal, optical, and anticorrosive properties analysis*, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, 2023.
- [197] H. Es-soufi, L. Bih, B. Manoun, P. Lazor, Structure, thermal analysis and optical properties of lithium tungsten-titanophosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 463 (2017) 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.02.013>.
- [198] N. Elkhoshkhany, E. Syala, Detailed study about the thermal behavior and kinetics characterization of an oxyfluoride tellurite glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 486 (2018) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.008>.
- [199] N. Elkhoshkhany, H.M. Mohamed, E. Sayed Yousef, UV–Vis–NIR spectroscopy, structural and thermal properties of novel oxyhalide tellurite glasses with composition TeO₂-B₂O₃-SrCl₂-LiF-Bi₂O₃ for optical application, *Results in Physics* 13 (2019) 102222. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102222>.
- [200] G. Lakshminarayana, K.M. Kaky, S.O. Baki, A. Lira, P. Nayar, I.V. Kityk, M.A. Mahdi, Physical, structural, thermal, and optical spectroscopy studies of TeO₂-B₂O₃-MoO₃-ZnO-R₂O (R = Li, Na, and K)/MO (M = Mg, Ca, and Pb) glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 690 (2017) 799–816. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.180>.
- [201] M. Jerroudi, L. Bih, S. Yousfi, L. Bejjit, M. Haddad, B. Manoun, P. Lazor, Thermal, optical and electrical properties of MnO₂-doped mixed sodium potassium phosphate glasses, *J Therm Anal Calorim* 146 (2021) 1077–1090. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10133-y>.
- [202] W. Ahmina, M. El Moudane, M. Zriouil, M. Taibi, Glass-forming region, structure and some properties of potassium manganese phosphate glasses, *Phase Transitions* 89 (2016) 1051–1061. <https://doi.org/10.1080/01411594.2016.1144057>.

- [203] K. Belachew, C. Laxmikanth, L. Fekede, S.P. Tiwari, L.T. Jule, H.F. Etefa, V. Kumar, Conversion of Mn^{2+} into Mn^{3+} in manganese ions doped KF-CaO-B₂O₃ glasses: Electrical and spectroscopic properties, *Physica B: Condensed Matter* 645 (2022) 414225. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414225>.
- [204] M. Jerroudi, S. Yousfi, L. Bih, L. Bejjit, M. Haddad, B. Manoun, P. Lazor, Elaboration, Thermal and Structural Approach of Manganese Phosphate Glasses Inside the System of $K_2O-MnO_2-P_2O_5$, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 783 (2020) 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/783/1/012003>.
- [205] S. Choi, J. Kim, J. Jung, H. Park, B. Ryu, Effect of Substituting B₂O₃ for P₂O₅ in Conductive Vanadate Glass, *Journal of the Korean Ceramic Society* 52 (n.d.) 140. <https://doi.org/10.4191/kcers.2015.52.2.140>.
- [206] S. Li, Y. Lu, Y. Qu, Y. Xu, L. Ming, Z. Song, Y. Yue, Influences of ZnO on the chemical durability and thermal stability of calcium iron phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 498 (2018) 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.06.023>.
- [207] S.F. Yuhari, A. Awanga, M.A.A. Rajak, J. Dayou, Alteration on the chemical durability of tellurite glass: effect of heat treatment, *CL* 18 (2021) 171–181. <https://doi.org/10.15251/CL.2021.184.171>.
- [208] M. Laourayed, M. El Moudane, M. Khachani, M. Boudalia, A. Guenbour, A. Bellaouchou, M. Tabyaoui, Effect of the Bi₂O₃ on the thermal, structural and chemical durability of some bismuth niobium phosphate glasses, *Materials Today: Proceedings* 13 (2019) 974–981. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.062>.
- [209] W. Ahmina, M.E. Moudane, M. Zriouil, M. Cherraj, M. Taibi, Study of the mechanical and chemical properties of potassium manganese phosphate glasses, *MATEC Web Conf.* 149 (2018) 01081. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814901081>.
- [210] N.-J. Kim, S.-H. Im, D.-H. Kim, D.-K. Yoon, B.-K. Ryu, Structure and properties of borophosphate glasses, *Electron. Mater. Lett.* 6 (2010) 103–106. <https://doi.org/10.3365/eml.2010.09.103>.
- [211] R. Morena, Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits, *Journal of Non-Crystalline Solids* 263–264 (2000) 382–387. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00678-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00678-X).
- [212] X. Li, Z. Xiao, M. Luo, X. Dong, T. Du, Y. Wang, Low melting glasses in ZnO-Fe₂O₃-P₂O₅ system with high chemical durability and thermal stability for sealing or waste immobilization, *Journal of Non-Crystalline Solids* 469 (2017) 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.023>.
- [213] K. Ba, A. Chahine, M. Ebn Touhami, T. Jermoumi, A. Shaim, Elaboration and characterization of new glasses with high chemical durability in the system (70-x)TiO₂-xNiO-30P₂O₅, *Materials Research Innovations* 26 (2022) 100–106. <https://doi.org/10.1080/14328917.2021.1885578>.
- [214] D.E. Day, Z. Wu, C.S. Ray, P. Hrma, Chemically durable iron phosphate glass wasteforms, *Journal of Non-Crystalline Solids* 241 (1998) 1–12. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00759-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00759-5).
- [215] M. Karabulut, E. Melnik, R. Stefan, G.K. Marasinghe, C.S. Ray, C.R. Kurkjian, D.E. Day, Mechanical and structural properties of phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 288 (2001) 8–17. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00615-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00615-9).
- [216] W. Ahmina, M. El Moudane, A. Shaim, M. Zriouil, M. Taibi, Chemical durability, electrical and dielectric properties of the ternary system (50-x)K₂O-xMnO-50P₂O₅ phosphate glasses, *Materials Today: Proceedings* 13 (2019) 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.003>.

- [217] K. Han, C. Hwang, D. Kim, D. Gwoo, T. Kim, W. Choi, K. Kee, J. Kim, B. Ryu, Effects of substituting B₂O₃ for P₂O₅ on the structures and properties of V₂O₅-P₂O₅ glass systems, *Electron. Mater. Lett.* 8 (2012) 655–658. <https://doi.org/10.1007/s13391-012-2093-z>.
- [218] G. Arslan, B. Karasu, E. Dolekcekic, G. Kaya, G. Gunkaya, Effect of transition metal oxide additions on the chemical durability of SrO–MgO–ZrO₂–SiO₂ glasses, *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A* 50 (2009) 17–24.
- [219] T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, Fluorophosphate glasses containing manganese, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 2756–2763. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.07.004>.
- [220] A.A. Hench, L.L. Hench, Computer analysis of nuclear waste glass composition effects on leaching, *Nucl. Chem. Waste Manage.*; (United States) 4:3 (1983). [https://doi.org/10.1016/0191-815X\(83\)90015-3](https://doi.org/10.1016/0191-815X(83)90015-3).
- [221] H. Es-soufi, L. Bih, Effect of TiO₂ on the chemical durability and optical properties of Mo-based phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 558 (2021) 120655. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120655>.
- [222] K. Mukai, T. Inoue, Magnetic susceptibility measurements on Li-intercalated graphite: Paramagnetic to diamagnetic transitions in C₁₂Li induced by magnetic field, *Carbon* 123 (2017) 645–650. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.012>.
- [223] F. Alloun, M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, A. Lahmar, M. El Marssi, D. Mezzane, L. El Ammari, Synthesis, crystal structure, electrical and magnetic properties of a novel phosphate: Ag₄CoFe₂(PO₄)₄, *Journal of Solid State Chemistry* 322 (2023) 124006. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124006>.
- [224] S. Simon, R. Pop, V. Simon, M. Coldea, Structural and magnetic properties of lead-bismuthate oxide glasses containing S-state paramagnetic ions, *Journal of Non-Crystalline Solids* 331 (2003) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.079>.
- [225] P. Pascuta, M. Bosca, G. Borodi, E. Culea, Thermal, structural and magnetic properties of some zinc phosphate glasses doped with manganese ions, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 4314–4319. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.056>.
- [226] Y.B. Saddeek, R. El Mallawany, I.S. Yahia, W. Dobrowolski, L. Kilanski, A. Avdonin, M. Arciszewska, Magnetic Properties of Some Tellurite Glasses, *J Supercond Nov Magn* 31 (2018) 3079–3084. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4812-7>.
- [227] A. Mekki, Kh.A. Ziq, D. Holland, C.F. McConville, Magnetic properties of praseodymium ions in Na₂O–Pr₂O₃–SiO₂ glasses, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 260 (2003) 60–69. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00568-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00568-1).
- [228] I. Ardelean, N. Mureşan, P. Păscuță, EPR and magnetic susceptibility studies of manganese ions in 70TeO₂·25B₂O₃·5SrO glass matrix, *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) 177–181. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.03.010>.
- [229] I. Ardelean, M. Peteanu, V. Simon, S. Simon, M. Flora, EPR and magnetic susceptibility studies on MnO–B₂O₃–CdO glasses, *Physics and Chemistry of Glasses* 41 (2000) 153–157.
- [230] I. Ardelean, M. Peteanu, V. Simon, S. Filip, M. Flora, S. Simon, Structural and magnetic properties of MnO–B₂O₃–SrO glasses, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 6063–6068. <https://doi.org/10.1023/A:1004753416911>.
- [231] E. Haily, L. Bih, A. El Bouari, A. Lahmar, M. El Marssi, B. Manoun, Structural, optical, and dielectric properties of the BaO–TiO₂–P₂O₅ glasses, *J Aust Ceram Soc* 56 (2020) 1467–1479. <https://doi.org/10.1007/s41779-020-00473-1>.
- [232] C. Devaraja, G.V.J. Gowda, B. Eraiah, A.M. Talwar, A. Dahshan, S.N. Nazrin, Structural, conductivity and dielectric properties of europium trioxide doped lead boro-tellurite glasses,

- [233] E. Haily, L. Bih, M. Jerroudi, S. Yousfi, A. El bouari, B. Manoun, Structural and dielectric properties of K₂O-TiO₂-P₂O₅ glass and its associated glass-ceramic, *Materials Today: Proceedings* 30 (2020) 849–853. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.339>.
- [234] A.A. ALI, M.H. SHAABAN, Electrical properties and scaling behaviour of Sm³⁺ doped CaF₂-bismuth borate glasses, *Bull Mater Sci* 34 (2011) 491–498. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0103-7>.
- [235] R. Vaish, K.B.R. Varma, Dielectric properties of Li₂O–3B₂O₃ glasses, *Journal of Applied Physics* 106 (2009) 064106. <https://doi.org/10.1063/1.3225583>.
- [236] A. Moguš-Milanković, V. Ličina, S.T. Reis, D.E. Day, Electronic relaxation in zinc iron phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 2659–2666. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.001>.
- [237] H. Gui, C. Li, C. Lin, Q. Zhang, Z. Luo, L. Han, J. Liu, T. Liu, A. Lu, Glass forming, crystallization, and physical properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glass-ceramics modified by ZnO replacing MgO, *Journal of the European Ceramic Society* 39 (2019) 1397–1410. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.002>.
- [238] Z. Chchiyai, F. El Bachraoui, Y. Tamraoui, E.M. Haily, L. Bih, A. Lahmar, J. Alami, B. Manoun, Design, structural evolution, optical, electrical and dielectric properties of perovskite ceramics Ba_{1-x}BixTi_{1-x}FexO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8), *Materials Chemistry and Physics* 273 (2021) 125096. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125096>.
- [239] N.S. Prabhu, K.R. Vighnesh, S. Bhardwaj, A.M. Awasthi, G. Lakshminarayana, S.D. Kamath, Correlative exploration of structural and dielectric properties with Er₂O₃ addition in BaO–ZnO–LiF–B₂O₃ glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 832 (2020) 154996. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154996>.
- [240] F. Abdel-Wahab, M.S. Aziz, A.G. Mostafa, E.M. Ahmed, Electrical conductivity and dielectric properties of some vanadium–strontium–iron unconventional oxide glasses, *Materials Science and Engineering: B* 134 (2006) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.07.025>.
- [241] A.R. Babu, S.B.M. Krishna, P.S. Rao, M. Kondaiah, D.K. Rao, Dielectric dispersion and spectroscopic properties of NaF–SrO–B₂O₃ glasses doped with V₂O₅, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2 (2009) 012021. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/2/1/012021>.
- [242] M.S. Aziz, A.G. Mostafa, A.M. Youssef, H. zidan, Effect of Replacing V₂O₅ by ZnO or PbO on the Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Some (V₂O₅ - SrO - FeO) Glasses, *Egyptian Journal of Solids* 33 (2010) 143–161. <https://doi.org/10.21608/ejs.2010.148689>.
- [243] P.S. Rao, Ch. Rajyasree, A.R. Babu, P.M.V. Teja, D.K. Rao, Effect of Bi₂O₃ proportion on physical, structural and electrical properties of zinc bismuth phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 3585–3591. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.07.010>.
- [244] M. Nagarjuna, T. Satyanarayana, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, Ag concentration dependent transport properties of LiF–MoO₃–P₂O₅ glasses, *Physica B: Condensed Matter* 404 (2009) 3748–3755. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.06.123>.
- [245] S.M. Salem, E.K. Abdel-Khalek, E.A. Mohamed, M. Farouk, A study on the optical, structural, electrical conductivity and dielectric properties of a lithium bismuth germanium tungsten glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 513 (2012) 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.052>.
- [246] S.M. Salem, Dielectric properties, conductivity, UV–visible and infrared spectroscopy of PbO P₂O₅ NaF glasses containing WO₃, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (2012) 1410–1416. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.020>.

- [247] S. Khasa, M.S. Dahiya, A. Agarwal, P. Chand, EPR, FTIR, thermal and electrical properties of VO₂⁺ doped BaCl₂·BaO·B₂O₃ glasses, *Journal of Molecular Structure* 1079 (2015) 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.09.012>.
- [248] R.S. Gedam, V.K. Deshpande, An anomalous enhancement in the electrical conductivity of Li₂O: B₂O₃: Al₂O₃ glasses, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2589–2592. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.056>.
- [249] R.V. BARDE, S.A. WAGHULEY, Thermal and electrical properties of 60V₂O₅–5P₂O₅–(35–x)B₂O₃–xCeO₂ (1 ≤ x ≤ 5) glasses, *Bull Mater Sci* 38 (2015) 557–563. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-0848-5>.
- [250] M. Elmoudane, M. Et-tabirou, M. Hafid, Glass-forming region in the system Li₃PO₄–Pb₃(PO₄)₂–BiPO₄ (Li₂O–PbO–Bi₂O₃–P₂O₅) and its ionic conductivity, *Materials Research Bulletin* 35 (2000) 279–287. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00196-3](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00196-3).
- [251] S. Bahammam, S. Abd El Al, F.M. Ezz-Eldin, Synthesis and characterization of γ-irradiated cadmium-borate glasses doped V₂O₅, *Results in Physics* 7 (2017) 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.12.042>.
- [252] N. Elkhoshkhany, A. Reda, A.M. Embaby, Preparation and study of optical, thermal, and antibacterial properties of vanadate–tellurite glass, *Ceramics International* 43 (2017) 15635–15644. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.120>.
- [253] Swapna, G. Upender, M. Prasad, Raman, FTIR, thermal and optical properties of TeO₂–Nb₂O₅–B₂O₃–V₂O₅ quaternary glass system, *Journal of Taibah University for Science* 11 (2017) 583–592. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2016.02.008>.
- [254] Y.S. Rammah, G. Kilic, R. El-Mallawany, U.G. Issever, F.I. El-Agawany, Investigation of optical, physical, and gamma-ray shielding features of novel vanadyl boro-phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 533 (2020) 119905. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.119905>.
- [255] D. Souri, S.A. Salehizadeh, Effect of NiO content on the optical band gap, refractive index, and density of TeO₂–V₂O₅–NiO glasses, *J Mater Sci* 44 (2009) 5800–5805. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3814-z>.
- [256] S. Sindhu, S. Sanghi, A. Agarwal, V.P. Seth, N. Kishore, Effect of Bi₂O₃ content on the optical band gap, density and electrical conductivity of MO·Bi₂O₃·B₂O₃ (M=Ba, Sr) glasses, *Materials Chemistry and Physics* 90 (2005) 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.013>.
- [257] D. Souri, K. Shomalian, Band gap determination by absorption spectrum fitting method (ASF) and structural properties of different compositions of (60–x) V₂O₅–40TeO₂–xSb₂O₃ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 1597–1601. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.06.003>.
- [258] M.N. Ami Hazlin, M.K. Halimah, F.D. Muhammad, M.F. Faznny, Optical properties of zinc borotellurite glass doped with trivalent dysprosium ion, *Physica B: Condensed Matter* 510 (2017) 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.01.012>.
- [259] M.S. Dahiya, Meenakshi, A. Shankar, A. Agarwal, S. Khasa, On the role of ZnO on properties of vitreous bismuth silicates, *Journal of Alloys and Compounds* 696 (2017) 688–696. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.285>.
- [260] M. Farahmandjou, S.A. Salehizadeh, The optical band gap and the tailing states determination in glasses of TeO₂–V₂O₅–K₂O system, *Glass Phys Chem* 39 (2013) 473–479. <https://doi.org/10.1134/S1087659613050052>.
- [261] A.H. Hammad, E.B. Moustafa, M.Sh. Abdel-wahab, W.S. AbuShanab, A.R. Wassel, Investigate the structure, mechanical, and optical properties of a novel cadmium phosphate glass

- containing vanadium oxide, *Optik* 261 (2022) 169214. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169214>.
- [262] A.M. Ibrahim, Enhanced optical and electrical properties of narrow-bandgap cerium borate glasses and nanostructured glass-ceramics: influence of V_2O_5 -incorporation, *Phys. Scr.* 98 (2023) 055910. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acc765>.
- [263] W.S. AbuShanab, E.B. Moustafa, A.H. Hammad, R.M. Ramadan, A.R. Wassel, Enhancement the structural, optical and nonlinear optical properties of cadmium phosphate glasses by nickel ions, *J Mater Sci: Mater Electron* 30 (2019) 18058–18064. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02158-3>.
- [264] M. Farouk, A. Abd El-Maboud, M. Ibrahim, A. Ratep, I. Kashif, Optical properties of Lead bismuth borate glasses doped with neodymium oxide, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 149 (2015) 338–342. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.04.070>.
- [265] M.A. Algradee, A.E.B. Alwany, M. Sultan, M. Elgoshimy, Q. Almoraisy, Physical and optical properties for Nd_2O_3 doped lithium-zinc-phosphate glasses, *Optik* 142 (2017) 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.05.065>.
- [266] F.H. Margha, M.A. Marzouk, Influence of vanadium addition on the optical and photoluminescence properties of borate glasses and their glass–ceramic derivatives, *Appl. Phys. A* 125 (2019) 623. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2922-0>.
- [267] M. Rada, L. Rus, S. Rada, P. Pascuta, S. Stan, N. Dura, T. Rusu, E. Culea, Role of vanadium ions on structural, optical and electrochemical properties of the vanadate-lead glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 414 (2015) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.02.009>.
- [268] W.S. AbuShanab, E.B. Moustafa, A.H. Hammad, Dependence of the structure, optical, and dynamic properties of novel cadmium phosphate glass on vanadium content, *Journal of Materials Research and Technology* 9 (2020) 14178–14189. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.007>.
- [269] A. Ghosh, S. Bhattacharya, A. Ghosh, Optical and other structural properties of some zinc vanadate semiconducting glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 480–483. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.050>.
- [270] E.B. Moustafa, E.I. Ghandourah, A.H. Hammad, The effect of V_2O_5 on the $BaO-Al_2O_3-P_2O_5$ glass for use in optical filters, *Journal of Materials Research and Technology* 19 (2022) 4905–4914. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.176>.
- [271] D.F. Franco, D. Manzani, E.E. Carvajal, G.A. Prando, J.P. Donoso, C.J. Magon, S.G. Antonio, Y.G. Gobato, M. Nalin, Optical and EPR studies of zinc phosphate glasses containing Mn^{2+} ions, *J Mater Sci* 55 (2020) 9948–9961. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04725-0>.
- [272] A.H. Hammad, H.M. Elsaghier, W. Abbas, N.A. Zidan, S.Y. Marzouk, Investigation of some structural and optical properties of lithium sodium fluoroborate glasses containing cuprous oxide, *Measurement* 116 (2018) 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.11.012>.
- [273] M.A. Algradee, M. Sultan, O.M. Samir, A.E.B. Alwany, Electronic polarizability, optical basicity and interaction parameter for Nd_2O_3 doped lithium–zinc–phosphate glasses, *Appl. Phys. A* 123 (2017) 524. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1136-6>.
- [274] M. Pal, B. Roy, M. Pal, Structural Characterization of Borate Glasses Containing Zinc and Manganese Oxides, *JMP* 02 (2011) 1062–1066. <https://doi.org/10.4236/jmp.2011.29129>.
- [275] M.L. Krishnan, M.M. Neethish, V.V. Ravi Kanth Kumar, Structural and optical studies of rare earth-free bismuth silicate glasses for white light generation, *Journal of Luminescence* 201 (2018) 442–450. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.023>.
- [276] E. Ilik, G. Kilic, U.G. Issever, Synthesis of novel AgO -doped vanadium–borophosphate semiconducting glasses and investigation of their optical, structural, and thermal properties, *J Mater Sci: Mater Electron* 31 (2020) 8986–8995. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03432-5>.

- [277] F. Yakuphanoglu, M. Arslan, The fundamental absorption edge and optical constants of some charge transfer compounds, *Optical Materials* 27 (2004) 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.01.017>.
- [278] V. Dimitrov, S. Sakka, Linear and nonlinear optical properties of simple oxides. II, *Journal of Applied Physics* 79 (1996) 1741–1745. <https://doi.org/10.1063/1.360963>.
- [279] P. Chimalawong, J. Kaewkhao, C. Kedkaew, P. Limsuwan, Optical and electronic polarizability investigation of Nd³⁺-doped soda-lime silicate glasses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 965–970. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.03.044>.
- [280] E. de Oliveira Lopes, I. Dalponte Dallabona, R. Weinschutz, R.M. Matos Jorge, Fe/polymer-based photocatalyst synthesized by sono-sorption method applied to wastewater treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 396 (2020) 112545. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112545>.
- [281] S. Wijetunga, X.-F. Li, C. Jian, Effect of organic load on decolourization of textile wastewater containing acid dyes in upflow anaerobic sludge blanket reactor, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 792–798. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.103>.
- [282] M.M. Sajid, N.A. Shad, Y. Javed, S.B. Khan, Z. Zhang, N. Amin, H. Zhai, Preparation and characterization of Vanadium pentoxide (V₂O₅) for photocatalytic degradation of monoazo and diazo dyes, *Surfaces and Interfaces* 19 (2020) 100502. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100502>.
- [283] W. Avansi, V.R. de Mendonça, O.F. Lopes, C. Ribeiro, Vanadium pentoxide 1-D nanostructures applied to dye removal from aqueous systems by coupling adsorption and visible-light photodegradation, *RSC Adv.* 5 (2015) 12000–12006. <https://doi.org/10.1039/C4RA12788A>.
- [284] C. Adán, J. Marugán, S. Obregón, G. Colón, Photocatalytic activity of bismuth vanadates under UV-A and visible light irradiation: Inactivation of *Escherichia coli* vs oxidation of methanol, *Catalysis Today* 240 (2015) 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.059>.
- [285] S. Lotfi, M.E. Ouardi, H.A. Ahsaine, A. Assani, Recent progress on the synthesis, morphology and photocatalytic dye degradation of BiVO₄ photocatalysts: A review, *Catalysis Reviews* (2022) 1–45. <https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2057044>.
- [286] M. Iqbal, M. Fatima, T. Javed, A. Anam, A. Nazir, Q. Kanwal, Z. Shehzadi, M.I. Khan, J. Nisar, M. Abbas, S. Naz, Microwave assisted synthesis of zinc vanadate nanoparticles and photocatalytic application, *Mater. Res. Express* 7 (2020) 015070. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab692e>.
- [287] G. Kenanakis, N. Katsarakis, Chemically grown TiO₂ on glass with superior photocatalytic properties, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 1748–1755. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.015>.
- [288] T. de Oliveira Guidolin, N.M. Possolli, M.B. Polla, T.B. Wermuth, T. Franco de Oliveira, S. Eller, O.R. Klegues Montedo, S. Arcaro, M.A.P. Cechinel, Photocatalytic pathway on the degradation of methylene blue from aqueous solutions using magnetite nanoparticles, *Journal of Cleaner Production* 318 (2021) 128556. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128556>.
- [289] U. Mahanta, M. Khandelwal, A.S. Deshpande, TiO₂@SiO₂ nanoparticles for methylene blue removal and photocatalytic degradation under natural sunlight and low-power UV light, *Applied Surface Science* 576 (2022) 151745. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151745>.
- [290] I. Khan, K. Saeed, I. Zekker, B. Zhang, A.H. Hendi, A. Ahmad, S. Ahmad, N. Zada, H. Ahmad, L.A. Shah, T. Shah, I. Khan, Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation, *Water* 14 (2022) 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>.
- [291] J. Fu, Photocatalytic properties of glass ceramics containing anatase-type TiO₂, *Materials Letters* 68 (2012) 419–422. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.016>.

- [292] F.A. Unal, S. Ok, M. Unal, S. Topal, K. Cellat, F. Şen, Synthesis, characterization, and application of transition metals (Ni, Zr, and Fe) doped TiO₂ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells, *Journal of Molecular Liquids* 299 (2020) 112177. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112177>.
- [293] W.-C. Lin, Y.-J. Lin, Effect of Vanadium(IV)-Doping on the Visible Light-Induced Catalytic Activity of Titanium Dioxide Catalysts for Methylene Blue Degradation, *Environmental Engineering Science* 29 (2012) 447–452. <https://doi.org/10.1089/ees.2010.0350>.
- [294] A.S. Ali, I. Khan, B. Zhang, M. Razum, L. Pavić, A. Šantić, P.A. Bingham, K. Nomura, S. Kubuki, Structural, electrical and photocatalytic properties of iron-containing soda-lime aluminosilicate glass and glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* 553 (2021) 120510. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120510>.
- [295] G. Ma, F. Liu, S. Wang, Z. Dang, J. Zhang, X. Fu, M. Hou, Preparation and characterization of Bi₂S₃/3DOM-TiO₂ for efficient photocatalytic degradation of rhodamine B, *Materials Science in Semiconductor Processing* 100 (2019) 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.031>.
- [296] D. Zhang, F. Liu, S. Wang, Z. Li, Q. Qian, X. Wang, G. Si, Preparation and properties of CuO/ZnxCd1-xS photocatalysts, *Materials Science in Semiconductor Processing* 40 (2015) 602–612. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.043>.
- [297] M.M. Sajid, S.B. Khan, N.A. Shad, N. Amin, Synthesis of Zn₃(VO₄)₂/BiVO₄ heterojunction composite for the photocatalytic degradation of methylene blue organic dye and electrochemical detection of H₂O₂, *RSC Adv.* 8 (2018) 35403–35412. <https://doi.org/10.1039/C8RA07320A>.
- [298] A.H. Abdullah, DEGRADATION OF METHYLENE BLUE DYE BY CuO-BiVO₄ PHOTOCATALYSTS UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION, *MJAS* 20 (2016) 1338–1345. <https://doi.org/10.17576/mjas-2016-2006-12>.
- [299] Y. Pu, J. Wang, Y. Huang, C. Chen, S.I. Kim, H.J. Seo, Visible-Light-Induced Degradation of Methylene Blue by SrBi₃VO₈ Nanoparticles, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2528–2533. <https://doi.org/10.1111/jace.13652>.
- [300] S.K. Sharma, V.P. Singh, A. Bhargava, S.-H. Park, V.S. Chauhan, R. Vaish, Surface crystallization of BiOCl on 2Bi₂O₃–B₂O₃ glasses for photocatalytic applications, *J Mater Sci: Mater Electron* 32 (2021) 10520–10531. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05708-w>.
- [301] S.Y. Janbandhu, S.R. Munishwar, R.S. Gedam, Synthesis, characterization and photocatalytic degradation efficiency of CdS quantum dots embedded in sodium borosilicate glasses, *Applied Surface Science* 449 (2018) 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.065>.
- [302] A. Salhi, A. Aarfane, S. Tahiri, L. Khamliche, M. Bensitel, F. Bentiss, M. El Krati, Study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye using titanium-doped hydroxyapatite, *Mediterr.J.Chem* 4 (2015) 59–67. <https://doi.org/10.13171/mjc.4.1.2015.16.01/salhi>.
- [303] M.U. Nisa, A.G. Abid, S. Gouadria, T. Munawar, Z.A. Alrowaili, M. Abdullah, M.S. Al-Buriahi, F. Iqbal, M.F. Ehsan, M.N. Ashiq, Boosted electron-transfer/separation of SnO₂/CdSe/Bi₂S₃ heterostructure for excellent photocatalytic degradation of organic dye pollutants under visible light, *Surfaces and Interfaces* 31 (2022) 102012. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102012>.
- [304] F. Mukhtar, T. Munawar, M.S. Nadeem, M. Naveed ur Rehman, S.A. Khan, M. Koc, S. Batool, M. Hasan, F. Iqbal, Dual Z-scheme core-shell PANI-CeO₂-Fe₂O₃-NiO heterostructured nanocomposite for dyes remediation under sunlight and bacterial disinfection, *Environmental Research* 215 (2022) 114140. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114140>.
- [305] F. Mukhtar, T. Munawar, M.S. Nadeem, S.A. Khan, M. Koc, S. Batool, M. Hasan, F. Iqbal, Enhanced sunlight-absorption of Fe₂O₃ covered by PANI for the photodegradation of organic

- pollutants and antimicrobial inactivation, *Advanced Powder Technology* 33 (2022) 103708. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103708>.
- [306] H.A. Ahsaine, A.E. Jaouhari, A. Slassi, M. Ezahri, A. Benlhachemi, B. Bakiz, F. Guinneton, J.-R. Gavarri, Electronic band structure and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆: elucidating the effect of lutetium doping, *RSC Adv.* 6 (2016) 101105–101114. <https://doi.org/10.1039/C6RA22669H>.
- [307] Y. Naciri, H. Ait Ahsaine, A. Chennah, A. Amedlous, A. Taoufyq, B. Bakiz, M. Ezahri, S. Villain, A. Benlhachemi, Facile synthesis, characterization and photocatalytic performance of Zn₃(PO₄)₂ platelets toward photodegradation of Rhodamine B dye, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 1840–1847. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.009>.
- [308] H. Ait Ahsaine, UV-light photocatalytic properties of the bismuth lutetium tungstate system Bi₂-xLuxWO₆ ($0 \leq x \leq 1$), *Materials Letters* 276 (2020) 128221. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128221>.
- [309] H.A. Ahsaine, A. Slassi, Y. Naciri, A. Chennah, C. Jaramillo-Páez, Z. Anfar, M. Zbair, A. Benlhachemi, J.A. Navío, Photo/Electrocatalytic Properties of Nanocrystalline ZnO and La-Doped ZnO: Combined DFT Fundamental Semiconducting Properties and Experimental Study, *ChemistrySelect* 3 (2018) 7778–7791. <https://doi.org/10.1002/slct.201801729>.

Résumé

Dans le contexte du présent travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude des nouveaux verres borovanadates, $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (CBV) et $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (CBVM), de point de vue synthèse, caractérisation et propriétés physico-chimique.

La technique d'analyse thermique nous a permis de conclure que Mn_2O_3 et B_2O_3 réticulent la matrice du verre, ce qui est confirmé par la densité et le volume molaire ainsi que la durabilité chimique.

L'analyse structurale de nos matériaux révèle la présence de groupements BO_4 et BO_3 , avec VO_4 et/ou VO_5 ainsi que les diborovanadates $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_9]^{2-}$. La conversion des unités BO_3 en BO_4 a été confirmée par les résultats des propriétés optiques, indiquant la création d'un plus grand nombre d'atomes d'oxygènes non pontants.

L'étude des propriétés magnétiques a montré des interactions antiferromagnétiques à basse température. Un comportement paramagnétique a été observé pour tous les échantillons étudiés, ainsi que la présence de contributions diamagnétiques pour les échantillons du système CBV. Les propriétés diélectriques et électriques ont indiqué la nature semi-conductrice de nos verres. Les deux systèmes présentent des valeurs de perte diélectrique très faibles. Les mesures électriques montrent que l'ajout de V_2O_5 engendre des valeurs faibles d'énergies d'activations.

Les verres CBV indiquent une grande réactivité photocatalytique de la dégradation du bleu méthylène.

Mots-clefs (5) : Verres borovanadates, Spectroscopie IR et Raman, Propriétés magnétiques et optiques, Propriétés diélectriques et électriques, Photocatalyse.

Abstract

In the context of this work, we have focused on the study of the new borovanadate glasses, $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (CBV) and $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (CBVM), from the point of view of synthesis, characterization and physico-chemical properties.

The thermal analysis technique allowed us to conclude that Mn_2O_3 and B_2O_3 cross-link the glass matrix, which is confirmed by the density and molar volume as well as the chemical durability.

The structural analysis of our materials reveals the presence of BO_4 and BO_3 groups, with VO_4 and/or VO_5 as well as the diborovanadates $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_9]^{2-}$. The conversion of BO_3 to BO_4 units was confirmed by optical property results, indicating the creation of a higher number of non-bridging oxygen atoms.

The study of the magnetic properties indicated antiferromagnetic interactions at low temperatures. Paramagnetic behavior was observed for all the samples studied, as well as the presence of diamagnetic contributions for samples from the CBV system. The dielectric and electrical properties indicated the semiconducting nature of our glasses. Both systems exhibit very low dielectric loss values. Electrical measurements showed that the addition of V_2O_5 leads to low activation energies.

The CBV glasses indicate a high photocatalytic reactivity for the degradation of methylene blue.

Keywords (5) : Borovanadate glasses, IR and Raman spectroscopy, Magnetic and optical properties, Dielectric and electrical properties, Photocatalysis.