

THESE

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

Centre de Recherche: Sciences des Matériaux

Structure de Recherche: Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques

Discipline: Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux - Applications

Présentée et soutenue le : 18 / 07 / 2022 par :

Fatima-Ezzahra N'FAOUI

Nouveaux matériaux borates $A_2M(BO_3)_2$ (A= Ba, Sr ; M= Co, Ni) :

Synthèse, Etudes physico-chimiques et applications.

JURY

Mr. Jilali ARIDE	PES, Université Mohammed V, École Normale Supérieure de Rabat	Président/ Rapporteur
Mr. Abderrazzak ASSANI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Mr. Abdelaziz LAGHZIZIL	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Mr. Mohamed SAADI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Examineur
Mme El Hassania EL HERRADI	PES, Université Mohammed V, École Normale Supérieure de Rabat	Examineur
Mr. Taoufiq GUEDIRA	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences de Kénitra	Rapporteur/ Examineur
Mr. M'hamed TAIBI	PES, Université Mohammed V, École Normale Supérieure de Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2021/2022

A ma chère maman

A mon cher papa

Témoignage de ma profonde affection

A mes chers sœur Ahlam et mes frère Ibrahim et Youness

Avec tous mon amour et mon profond attachement

A mes amis (es) et collègues (es) (Soumaya, Hind, Nihal, Inaam, Zineb, Lahcen, Brahim, Salim, Caroline...)

A tous ceux qui sont chers

Témoignage de ma profonde gratitude.

*A mon Professeur Monsieur **M'hamed TAIBI***

Témoignage de ma profonde et respectueuse reconnaissance.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO) de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, sous la direction de Monsieur le Professeur M'hamed TAIBI.

Ce travail doctoral traduit un effort personnel qui n'est certainement pas négligeable, il ne saurait être réalisé sans nombreuses personnes qui ont contribué, de près ou loin, à son élaboration. Je tiens donc à exprimer mes remerciements à toutes les personnes autour desquelles j'ai gravité au cours de cette thèse.

En premier lieu, j'adresse mes plus vifs remerciements à mon Directeur de thèse M. **M'hamed TAIBI**, Professeur et responsable de la structure de recherche à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, pour m'avoir acceptée, dans le laboratoire de recherche LPCMIO et pour la confiance qu'il m'a accordée en me permettant de réaliser cette thèse dans de bonnes conditions et ce, jusqu'à la soutenance. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié ses efforts, sa patience, sa présence inconditionnelle, son enthousiasme communicatif, son attention aigüe aux tous petits détails et sa bonne humeur. Je lui suis reconnaissante de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. Enfin j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute, de compréhension et de soutien au moment où j'en avais plus besoin. Ce fut un grand plaisir et un honneur d'être son étudiante.

Je suis gré à Monsieur **Jilali ARIDE**, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, pour ses conseils avisés, ses qualités humaines et l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant la présidence du jury de cette thèse.

J'adresse aussi ma reconnaissance à Monsieur **Abderrazzak ASSANI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'être rapporteur. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Il m'est très agréable d'exprimer une affectueuse et profonde gratitude à Monsieur **Abdelaziz LAGHZIZIL**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour le temps qu'il a accordé à la lecture de cette thèse, à l'évolution et la rédaction de son rapport.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **Mohamed SAADI**, de la Faculté des Sciences Rabat, de bien vouloir accepter le témoignage de ma connaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCMA), et de bien vouloir l'honneur d'examiner ce travail.

Je suis très reconnaissante à Mme le Professeur **El Hassania El Herradi** membre du LPCMIO pour ses encouragements ses conseils et d'avoir accepté d'examiner ce travail de recherche.

Je suis également très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur **Taoufiq GUEDIRA**, de la Faculté des Sciences Kénitra, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie tous les membres du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux de la Faculté des Sciences de Rabat pour l'aide constante qu'ils m'ont apportée tout au long de la réalisation de ce travail. Je cite à titre de reconnaissance le Professeur **L.EL AMMARI** et le Professeur **A BOUKHARI**.

C'est avec une très vive émotion, que j'adresse à tous les Professeurs du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO) l'expression de mes plus sincères sentiments de gratitude. Il était primordial pour moi de me situer dans un environnement de travail optimal, non seulement de point de vue scientifique mais également relationnel. Je regrette de ne pas pouvoir les remercier tous individuellement.

Que tous ceux qui, de façon directe ou indirecte m'ont aidé à la réalisation de ce travail, ainsi que tous mes camarades du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO), soient ici remerciés et trouvent mention de plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

Je remercie **Mrs R.CLERAC, M.ROUZIERES et H.SAADAOU**, du centre de recherche Paul Pascal de Bordeaux pour la réalisation des mesures magnétiques.

Résumé

Les résultats présentés dans ce mémoire de thèse s'inscrivent dans le cadre d'un projet de recherche consacré à la synthèse, à la caractérisation et aux applications de nouveaux matériaux borates à base des métaux de transition sous forme cristalline et vitreuse. Les travaux réalisés ont d'abord porté sur l'élaboration et l'étude des propriétés physico-chimiques des orthoborates $A_2M(BO_3)_2$ ($A= Ba, Sr$; $M= Co, Ni$) et des verres $2AO-CoO-B_2O_3$ ($A= Ba, Sr$). Les caractérisations structurales, morphologiques et les résultats des études vibrationnelles, diélectriques, thermiques et optiques sont exposés et discutés. Le processus de la photodégradation a été réalisé sur les trois colorants crystal violet, bleu de méthylène et procion rouge en utilisant l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$ comme catalyseur. L'ensemble des résultats obtenus confirme l'efficacité de l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$ pour l'adsorption et la dégradation des colorants étudiés. La modélisation cinétique des colorants a été développée au cours de ce travail de recherche. Nous avons évalué l'efficacité des verres $2AO-CoO-B_2O_3$ ($A= Ba, Sr$) pour différentes concentrations contre la corrosion de l'acier XC35 dans un milieu acide (HCl 1M). Les tests électrochimiques montrent l'efficacité de ces verres comme inhibiteurs de corrosion cathodique. Le meilleur rendement a été atteint avec le verre à base de strontium de 87% d'efficacité d'inhibition pour la concentration 30 ppm.

Mots-clefs: *Orthoborates, verres boratés, Structure, Propriétés diélectriques, Propriétés magnétiques, photocatalyse, corrosion.*

Abstract

The results presented in this thesis are part of a research project devoted to the synthesis, characterization and applications of new borate materials based on transition metals in crystalline and vitreous form. The work carried out initially related to the development and the study of the physico-chemical properties of the orthoborates $A_2M(BO_3)_2$ (A= Ba, Sr; M= Co, Ni) and glasses $2AO-CoO-B_2O_3$ (A= Ba, Sr). Structural and morphological characterizations and results of vibrational, dielectric, thermal and optical studies are presented and discussed. The photodegradation process has been performed on the three dyes Crystal violet, Methylene blue and Procion red using the orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$ as catalyst. All the obtained results confirm the efficiency of $Sr_2Ni(BO_3)_2$ for the adsorption and degradation of the studied dyes. The kinetic modeling of these dyes was developed during this research work. We evaluated the efficiency of $2AO-CoO-B_2O_3$ glasses (A= Ba, Sr) for different concentrations against the corrosion of XC35 in medium HCl (1M). Electrochemical tests show the effectiveness of these glasses as cathodic corrosion inhibitors. The best performance was achieved with the strontium-based glass giving an inhibition efficiency of 87% for the 30 ppm concentration.

Key-Words: *Orthoborates, borate glasses, Structure, Dielectric properties, Magnetic properties, Photocatalysis, Corrosion*

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	5
I-1. Les principaux groupements boratés	6
I-1.1. Le bore	6
I-1.2. Groupement du bore	6
I-1.3. Les orthoborates	7
I-1.4. Les métaborates	7
I-2. Méthodes de synthèses des borates	8
I-2.1. Synthèse par voie solide	8
I-2.2. Synthèse par voie sol-gel	9
I-2.3. Synthèse des monocristaux	10
I-2.3.1. La méthode Czochralski	10
I-2.3.2. Bridgman-Stockbarger	11
I-2.3.3. La croissance hydrothermale	12
I-3. Structure des orthoborates	13
I-3.1. Evolution de la structure des orthoborates	13
I-3.2. Enchainements dans les orthoborates	15
I-4. Propriétés physiques des orthoborates	16
I-4.1. Propriétés optiques	16
I-4.2. Propriétés magnétiques	18
I-4.3. Propriétés diélectriques des borates	23
I-4.3.1. Bandes d'énergie dans un solide	23

I-4.3.2. Généralité sur les propriétés diélectriques des borates	24
I-5. Généralité sur les propriétés photocatalytiques	25
I-5.1. Phénomène d'absorption	25
I-5.2. Activation d'un photocatalyseur.....	26
I-5.3. Réactions d'oxydo-réduction.....	27
I-5.4. Les paramètres influençant le processus de photocatalyse.....	28
I-5.4.1. La masse du photocatalyseur	28
I-5.4.2. L'effet de rayonnement incident.....	28
I-5.4.3. La concentration initiale du réactif (C).....	28
I-5.4.4. La température (T)	29
I-5.4.5. Le flux photonique.....	29
I-5.5. Propriétés photocatalytiques des borates	30
Chapitre II : Techniques expérimentales	31
II-1. Etude structurale	32
II-1.1. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre	32
II-1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal	33
II-2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	34
II-3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	35
II-4. Spectroscopie de diffusion Raman.....	36
II-5. Spectroscopie UV-visible	38
II-6. Mesures diélectriques et spectroscopie d'impédance diélectriques.....	38
II-7. Mesures magnétiques.....	40
Chapitre III : Synthèse et caractérisations des nouveaux orthoborates $A_2M(BO_3)_2$ (A= Ba,Sr) et M= (Co, Ni).	42
III-1. Synthèse des composés $A_2M(BO_3)_2$ A= Ba, Sr ; M = Co, Ni.....	43

III-1.1. Produits de départ	43
III-1.2. Protocole de synthèse des poudres et des monocristaux	44
III-2. Etude structurale des monocristaux $A_2Co(BO_3)_2$	44
III-2.1. Structure cristalline de $Ba_2Co(BO_3)_2$	44
III-2.2. Structure cristalline de $Sr_2Co(BO_3)_2$	48
III-3. Diffraction des rayons X sur poudre des orthoborates $A_2M(BO_3)_2$	52
III-4. Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR) des orthoborates $A_2M(BO_3)_2$	54
III-4.1. Etude par spectroscopie Raman du borate $Ba_2Co(BO_3)_2$	56
III-5. Etude morphologique (taille cristalline, MEB-EDX)	57
III-5.1. Détermination de la taille des cristallites.....	57
III-5.2. Caractérisation par MEB	58
III-5.3. Analyse élémentaire par EDX	59
III-6. Propriétés optiques.....	62
III-6.1. Transmission UV-visible.....	62
III-6.2. Détermination de l'énergie de gap optique.....	64
III-7. Propriétés magnétiques	66
III-7.1. Etude magnétique des borates $A_2Co(BO_3)_2$; A = Ba, Sr	66
III-7.2. Etude magnétique de l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$	71
III-8. Propriétés thermiques.....	73
III-8.1. Calorimétrie différentielle à balayage	73
III-8.2. Diffraction des rayons X à haute température	75
III-9. Etudes diélectriques des orthoborates $A_2M(BO_3)_2$	77
III-9.1. Etudes de la constante diélectrique et du facteur de dissipation des composés $A_2M(BO_3)_2$ en fonction de la fréquence.....	77
III-9.2. Etudes de la constante diélectrique et du facteur de dissipation des composés $A_2M(BO_3)_2$ en fonction de température	78

III-9.3. Etude de la conductivité électrique.....	82
III-10. Conclusion du chapitre.....	86
<i>Chapitre IV: Adsorption et photodegradation du crystal violet, bleu méthylène et procion rouge par l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$.</i>	88
IV-1. Colorants cationiques.....	89
IV-1.1. Etude par spectroscopie infrarouge des colorants CV, BM et PR.....	89
IV-2. Modèles de la photodégradation	91
IV-2.1. Montage pour la photodégradation	91
IV-2.2. Adsorption du CV, BM et PR par l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$	93
IV-2.3. Optimisation des paramètres de la photodégradation	96
IV-3. Cinétique de l'adsorption des colorants CV, BM et PR par l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$	98
IV-3.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	98
IV-3.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre	99
IV-4. Photodegradation des colorants CV, BM et PR.....	100
IV-5. Analyse spectroscopique infrarouge de l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$ après l'adsorption et la photodégradation des colorants.....	103
IV-6. Conclusion du chapitre	105
<i>Chapitre V : Synthèse, caractérisation des nouveaux verres $2AO-CoO-B_2O_3$, $(A_2Co(BO_3)_2)$ et étude de leurs propriétés inhibitrices sur l'acier XC35 en milieu HCl (1M).</i>	107
V-1. Synthèse des verres $2AO-CoO-B_2O_3$ ($A_2Co(BO_3)_2$).....	108
V-2. Etude structurale par la diffraction des rayons X.....	109
V-3. Propriétés thermiques.....	109
V-4. Etude de la densité des verres $2AO-CoO-B_2O_3$	111
V-5. Etude spectroscopique des verres $2AO-CoO-B_2O_3$	112
V-6. Propriétés optiques des verres $2AO-CoO-B_2O_3$	113
V-7. Propriétés magnétiques des verres $2AO-Co-B_2O_3$	117

V-8. Propriétés inhibitrices de corrosion des verres $2\text{AO-CoO-B}_2\text{O}_3$	120
V-8.1. Conditions expérimentales	121
V-8.2. Courbes de Polarisation	122
V-8.3. Impédances	125
V-9. Conclusion du chapitre.....	127
Conclusion générale	128
Références bibliographiques	131

Liste des figures

Chapitre I: Etude bibliographique

Figure I- 1: Représentation des groupements borates a)-(BO ₃) ³⁻ , b)-(BO ₄) ⁵⁻ , c)-(B ₂ O ₅) ⁴⁻ , d)-(B ₂ O ₇) ⁸⁻ , e)-(B ₃ O ₆) ³⁻ , f)-(B ₃ O ₇) ⁵⁻ , g)-(B ₃ O ₈) ⁷⁻ , h)-(B ₃ O ₉) ⁹⁻ , i)-(B ₅ O ₁₀) ⁵⁻ , j)-(B ₄ O ₉) ⁶⁻ [14,15].	8
Figure I- 2: Schématisation des différentes réactions sol-gel ou (M est un métal, R un radical alkyl et OR un groupement alkoxyde) [18].	10
Figure I- 3: Principe de la méthode de tirage Czochralski [19].	11
Figure I- 4: Principe de la méthode de tirage Bridgman [20].	12
Figure I- 5: Principe de la croissance hydrothermale des monocristaux [21].	13
Figure I- 6: L'aimantation M (vecteur) en violet et courbes d'aimantation M(H) selon la température de mesure, pour un matériau a) Diamagnétique (avec mise en évidence de la pente donnant la valeur de la susceptibilité χ), b) Paramagnétique, c) Ferromagnétique [38].	19
Figure I- 7: Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique et représentation schématique d'un ordre de spin dans la matière Ferro [38].	21
Figure I- 8 : Variation de $1/\chi$ en fonction de température et couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique [38].	22
Figure I- 9 : Variation de $1/\chi$ en fonction de la température et réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique [38].	23
Figure I- 10: Structure de bande d'un métal, conducteur et d'un isolant à 0K [43].	24
Figure I- 11: Recombinaison des charges photo-induites en surface et en volume [48].	27

Chapitre II: Technique expérimentales

Figure II- 1: Schéma représentant la géométrie de l'analyse par DRX en mode Bragg-Brentano.	33
Figure II- 2: Schéma représente l'orientation cristallographique des monocristaux.	34
Figure II- 3: Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).	35
Figure II- 4: Spectroscopie infrarouge (Bruker Platinuim-ATR apparatus).	36
Figure II- 5: Schéma des processus de diffusion Rayleigh, Raman Stokes et anti-Stokes.	37
Figure II- 6: Schématisation du montage de la cellule de mesures diélectriques.	40
Figure II- 7: Magnétomètre SQUID (module de détection VSM Quantum design).	41

**Chapitre III : Synthèse et caractérisations des nouveaux orthoborates $A_2M(BO_3)_2$
(A= Ba,Sr) et M= (Co, Ni)**

Figure III- 1 : Structure cristalline de $Ba_2Co(BO_3)_2$	47
Figure III- 2: Représentation du pyramide à base carrée CoO_5	48
Figure III- 3: Structure cristalline de $Sr_2Co(BO_3)_2$	51
Figure III- 4: structure de CoO_6	52
Figure III- 5: Spectres de diffraction des rayons X de la poudre (a) $Ba_2Co(BO_3)_2$, (b) le crystal $Ba_2Co(BO_3)_2$	53
Figure III- 6: Spectres de diffraction des rayons X de la poudre (a) $Sr_2Ni(BO_3)_2$, (b), (b') pour le borate $Sr_2Co(BO_3)_2$ poudre et monocristal avec CCDC 1971617.....	53
Figure III- 7 : Spectres IR des orthoborates (a) $Ba_2Co(BO_3)_2$, (b) $Sr_2Co(BO_3)_2$, (c) $Sr_2Ni(BO_3)_2$ sous forme de poudre.....	56
Figure III- 8: Spectre Raman du l'orthoborate $Ba_2Co(BO_3)_2$	57
Figure III- 9 : Micrographe MEB et EDX de $Ba_2Co(BO_3)_2$	60
Figure III- 10: Micrographe MEB et EDX de $Sr_2Co(BO_3)_2$	60
Figure III- 11: Micrographe MEB et EDX de $Sr_2Ni(BO_3)_2$	60
Figure III- 12: Cartographie des trois borates $A_2M(BO_3)_2$	61
Figure III- 13 : Courbes de transmittance des borates (a) $Ba_2Co(BO_3)_2$, (b) $Sr_2Co(BO_3)_2$	63
Figure III- 14: Courbe de transmittance de $Sr_2Ni(BO_3)_2$	64
Figure III- 15: Energies de gap direct et indirect des orthoborates (a) $Ba_2Co(BO_3)_2$, (b) $Sr_2Co(BO_3)_2$, (c) $Sr_2Ni(BO_3)_2$	66
Figure III- 16: Aimantation en fonction du champ magnétique de l'orthoborate $Ba_2Co(BO_3)_2$	69
Figure III- 17: Aimantation en fonction du champ magnétique de l'orthoborate $Sr_2Co(BO_3)_2$	69
Figure III- 18: Successibilité (χ), l'inverse de successibilité (χ^{-1}) et produit χT en fonction de la température de $Ba_2Co(BO_3)_2$	70
Figure III- 19 : Successibilité (χ), l'inverse de successibilité (χ^{-1}) et produit χT en fonction de la température de $Sr_2Co(BO_3)_2$	70
Figure III- 20: Cycle d'hystérésis de l'échantillon $Sr_2Co(BO_3)_2$	71

Figure III- 21: Magnétisation en fonction du champ magnétique à différentes températures du l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$	72
Figure III- 22: (a) Successibilité (χ), (c) l'inverse de successibilité (χ^{-1}) et (b) produit χT en fonction de la température de $Sr_2Ni(BO_3)_2$	73
Figure III- 23: Thermogrammes DSC des échantillons de (a) $Ba_2Co(BO_3)_2$, (b) $Sr_2Co(BO_3)_2$, (c) $Sr_2Co(BO_3)_2$	74
Figure III- 24: Diffraction des rayons X aux hautes températures de la poudre $Sr_2Co(BO_3)_2$..	76
Figure III- 25: Diffraction des rayons X aux hautes températures de la poudre $Sr_2Ni(BO_3)_2$	76
Figure III- 26: Variation de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la fréquence à température ambiante des borates (a) $Ba_2Co(BO_3)_2$, (b) $Sr_2Co(BO_3)_2$, (c) $Sr_2Ni(BO_3)_2$	78
Figure III- 27: Variation de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la température à trois fréquences 10 kHz, 100 kHz and 1 MHz de l'échantillon $Ba_2Co(BO_3)_2$	80
Figure III- 28: Evolution de l'inverse de la permittivité en fonction de la température du borate $Ba_2Co(BO_3)_2$	81
Figure III- 29 : Variation de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la température à trois fréquences 10 kHz, 100 kHz and 1 MHz de l'échantillon $Sr_2Co(BO_3)_2$	81
Figure III- 30: Variation de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la température à trois fréquences 10 kHz, 100 kHz and 1 MHz de l'échantillon $Sr_2Ni(BO_3)_2$	82
Figure III- 31: Conductivité ionique en fonction de $1000/T$ de chaque fréquence de $Ba_2Co(BO_3)_2$	84
Figure III- 32: Conductivité ionique en fonction de $1000/T$ de chaque fréquence de $Sr_2Co(BO_3)_2$	84
Figure III- 33: Energies d'activation calculées en (eV) pour chaque intervalle pour différentes fréquences de $Sr_2Ni(BO_3)_2$	85

Chapitre IV: Photodegradation du crystal violet, bleu méthylène et procion rouge par l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$.

Figure IV- 1 : Spectroscopie infrarouge (a) du Crystal violet poudre et (b) Bleu de méthylène (c) Procion rouge.....	91
Figure IV- 2 : Chambre du photoréacteur.....	92

Figure IV- 3 : Spectres d'absorption UV-vis en fonction du temps pour l'adsorption et la dégradation photocatalytique de CV, (a) en utilisant 0.4g de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ avec et sans UV, (b) et (c) en utilisant 0.2 g et 0.1 g de borate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$, (d) et (e) sont la solution de colorant CV sans et avec le catalyseur $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$	95
Figure IV- 4: Absorbance du colorant BM par le catalyseur $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ à différents temps d'exposition.....	95
Figure IV- 5: Absorption du colorant PR avec $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ à différents temps d'exposition. ...	96
Figure IV- 6: Evolution de la quantité adsorbé des colorant CV, BM et PR en fonction du temps de contact sur le borate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$	97
Figure IV- 7 : Représentation de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation pour la dégradation de colorant crystal violet.	101
Figure IV- 8: Représentation de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation pour la dégradation de colorant bleu de méthylène.	102
Figure IV- 9: Représentation de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation pour la dégradation de colorant procion rouge.	102
Figure IV- 10 : Spectre IR de la poudre $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ (0.1g et 0.2g) après l'adsorption du colorant et avant.....	104
Figure IV- 11: Spectre IR de la poudre $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ après l'adsorption le colorant BM en solution avec irradiation UV après adsorption.....	104
Figure IV- 12: Spectre d'infrarouge du $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ (1) après et (2) avant l'adsorption du colorant PR sous irradiation UV pendant 210min.	105

Chapitre V : Synthèse, caractérisation des nouveaux verres $2\text{AO-CoO-B}_2\text{O}_3$, tel $A = \text{Ba, Sr}$ et étude de leurs propriétés inhibitrices sur l'acier XC35 en milieu HCl (1M)

Figure V- 1: DRX des verres $2\text{AO-CoO-B}_2\text{O}_3$ ($A = \text{Ba, Sr}$).	109
Figure V- 2: Analyse thermique des verres $2\text{AO-Co-B}_2\text{O}_3$ ($A = \text{Ba, Sr}$).	111
Figure V- 3: Spectroscopie infrarouge des verres $2\text{AO-Co-B}_2\text{O}_3$ ($A = \text{Ba, Sr}$).	113
Figure V- 4: Transmittance des verres $2\text{AO-Co-B}_2\text{O}_3$ ($A = \text{Ba, Sr}$).	114
Figure V- 5: Energie de Urbach des verres $2\text{AO-Co-B}_2\text{O}_3$ ($A = \text{Ba, Sr}$).	116
Figure V- 6: Energies de gap directes et indirectes des verres $2\text{AO-Co-B}_2\text{O}_3$ ($A = \text{Ba, Sr}$).	117

Figure V- 7: Aimentation en fonction du champ magnétique à different temperature glass (a), (b) for 2BaO-CoO-B ₂ O ₃ and (c), (d) for 2SrO-CoO-B ₂ O ₃ .	118
Figure V- 8 : Successibilité (a) (χ), l'inverse de successibilité (b) (χ^{-1}) et produit χT en fonction de la température du verre 2BaO-CoO-B ₂ O ₃ .	119
Figure V- 9: Successibilité (a) (χ), l'inverse de successibilité (b) (χ^{-1}) en fonction de la température du verre 2BaO-CoO-B ₂ O ₃ .	120
Figure V- 10: Variation du produit χT en fonction de la température du verre (a) 2BaO-CoO-B ₂ O ₃ , (b) 2SrO-CoO-B ₂ O ₃ .	120
Figure V- 11: Courbe de polarisation de HCl (1M) sans et avec les inhibiteurs 2AO-CoO-B ₂ O ₃ ; A= Ba, Sr à différentes concentrations.	125
Figure V- 12: Courbes de l'impédence de l'acier XC35 en présence et en l'absence des inhibiteurs à differentes concentrations dans le milieu HCl (1M).	126

Liste des tableaux

Chapitre I: Etude bibliographique

Tableau I- I : Paramètres (Å), groupe d'espace et les références des borates $A_2M(BO_3)_2$ 15

Chapitre III : Synthèse et caractérisations des nouveaux orthoborates $A_2M(BO_3)_2$

(A= Ba,Sr) et M= (Co, Ni)

Tableau III- I: Détails expérimentaux du cristal $Ba_2Co(BO_3)_2$ 45

Tableau III- II: Distance et les angles de la structure $Ba_2Co(BO_3)_2$ 46

Tableau III- III: Positions atomiques de la structure de $Ba_2Co(BO_3)_2$ 46

Tableau III- IV: Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope ou isotrope équivalent (Å^2) de $Sr_2Co(BO_3)_2$ 50

Tableau III- V: Données cristallographiques et expérimentales de base pour le composé $Sr_2Co(BO_3)_2$ 49

Tableau III- VI: Paramètres géométriques sélectionnés de $Sr_2Co(BO_3)_2$ (Å, °)..... 50

Tableau III- VII: Paramètres cristallins des orthoborates $A_2M(BO_3)_2$ 53

Tableau III- VIII: Taille de cristallites moyennes en (nm) pour les orthoborates $A_2M(BO_3)_2$. .. 58

Tableau III- IX: Pourcentage massique et atomique de la composition expérimentale des borates $A_2M(BO_3)_2$ 59

Tableau III- X : Energie de gap direct et indirect des composés $A_2M(BO_3)_2$; A= Ba, Sr et M= Co, Ni. 65

Tableau III- XI: Energies d'activation calculées en eV pour chaque intervalle ajusté en fonction de la fréquence pour les orthoborates $A_2M(BO_3)_2$ 83

Chapitre IV: Photodégradation du crystal violet, bleu méthylène et procion rouge par l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$.

Tableau IV- I : Pourcentage de dégradation des colorants crystal violet (CV), bleu de méthylène (BM) et procion rouge (PR) avec différentes masses de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ en présence des irradiations UV.....	94
Tableau IV- II: Surface d'adsorption maximale des colorants CV, BM et PR sur le borate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$	97
Tableau IV- III: Paramètres obtenus par la simulation des données de l'adsorption des colorants étudiés sur le borate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ selon les deux modèles cinétiques proposés.	100

Chapitre V : Synthèse, caractérisation des nouveaux verres $2\text{AO-CoO-B}_2\text{O}_3$, ($\text{A}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$) et étude de leurs propriétés inhibitrices sur l'acier XC35 en milieu HCl (1M).

Tableau V- I : Observation et attribution des bandes d'absorption IR pour les verres $2\text{AO-CoO-B}_2\text{O}_3$ (A = Ba, Sr).	112
Tableau V- II : Energie d'Urbach, énergies de gap directe et indirecte, et indice de réfraction en eV pour les verres. $2\text{AO-CoO-B}_2\text{O}_3$ (A = Ba, Sr).	116
Tableau V- III : Paramètres électrochimiques des deux verres $2\text{AO-CoO-B}_2\text{O}_3$ à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC35 dans HCl 1M.....	124
Tableau V- IV : Paramètres obtenus par mesure de l'impédance électrochimique lors de la corrosion du l'acier XC35 en solution HCl (1M) en présence des inhibiteurs $2\text{AO-CoO-B}_2\text{O}_3$.126	

Introduction générale

Le bore présente une chimie remarquable et unique parmi les éléments dans tous ses composés. Il est largement répandu à de faibles concentrations dans l'environnement et on le trouve presque toujours lié à l'oxygène dans ses formes naturelles. Le bore est à peu près le dixième élément le plus abondant dans l'eau de mer, où il existe principalement sous forme d'acide borique. Outre le bore amorphe, il existe plusieurs allotropies cristallines, la phase β -rhomboédrique étant la forme la plus stable de l'élément dans des conditions normales. L'amas de borosphère B40 et les borophènes 2D sont des formes de bore plus récemment étudiées. Les borures métalliques sont importants pour l'électronique, la thermoélectricité et les matériaux super-durs [1], [2].

Le bore entre dans le cycle de vie des plantes et des animaux, principalement sous forme d'acide borique naturel que l'on trouve à de faibles concentrations dans les eaux naturelles et les sols. Le bore est essentiel pour les plantes, y compris pour d'importantes cultures vivrières, d'où l'utilisation massive de borates comme micronutriments agricoles pour corriger les niveaux sous-optimaux de bore dans le sol. Le pentahydrate de borax (tétraborate disodique pentahydraté) est le produit chimique à base de bore le plus important au monde en termes de volume, suivi par l'acide borique [3].

Les principales applications industrielles des borates comprennent la fabrication de verres, de céramiques, d'écrans électroniques, de produits de consommation, de matériaux de construction, de fluides industriels, de produits ignifuges, ainsi que dans la métallurgie, l'optoélectronique et l'agriculture. D'autres composés sont commercialement importants, tels que les borates de zinc [4].

Des efforts considérables ont été consacrés ces dernières années à l'étude des propriétés spectroscopiques et électroniques des borates, cet intérêt s'est accru lorsque le borogermanate NdBGeO_5 a été mis en évidence comme source de laser [5].

Les orthoborates de structure générale $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$ ont été préparés sous forme polycristalline. Leur structure cristalline varie selon le choix des cations bivalent A^{2+} des alcalino-terreux et les cations bivalent M^{2+} de métaux de transition. Ces différentes substitutions

conduisent à une grande famille d'orthoborates. Les composés $A_2M(BO_3)_2$, présentent une variété de propriétés physico-chimiques. En particulier, des propriétés physiques potentiellement utiles, allant des comportements optiques non linéaires (NLO), ferroélectriques, piézoélectriques à semi-conducteurs qui suscitent un intérêt important [6].

Les verres des borates sont une nouvelle classe de matériaux vitreux appartenant aux oxydes amorphes semi-conducteurs. Le trioxyde de bore (B_2O_3) est un formateur de verre. En effet, cet oxyde a un rôle de fluidifiant et de fondant, permettant de diminuer la température d'élaboration du verre ainsi que sa viscosité, ce qui favorise sa mise en forme. D'un autre côté, l'ajout de l'oxyde B_2O_3 va améliorer la résistance du verre aux chocs thermiques et également sa durabilité chimique. Malgré une utilisation très importante, la compréhension des propriétés d'un point de vue structurale, les matériaux vitreux reste un enjeu scientifique majeur. Ce type de verre attire l'attention de plusieurs chercheurs grâce à leur potentiel d'applications importantes particulièrement dans les domaines électroniques [7].

Les borates sous différentes formes (amorphes, cristallisés, anhydres et hydratés) ont par ailleurs fait l'objet de nombreuses études physiques en vue de leur possibilité d'utilisation dans l'industrie électronique. Des applications telles que le scellement pour former des emballages hermétiques, la liaison de ferrites pour former des têtes de stockage, le dépôt de couches sur du silicium pour la passivation, la formation de diélectriques pour la transmission de signaux à grande vitesse et la fabrication d'écrans qui peuvent nécessiter jusqu'à six verres différents, requièrent toutes des verres contenant des quantités significatives de B_2O_3 dans leur composition [8]. La diversité des propriétés attrayantes découle d'une grande partie de l'exceptionnelle flexibilité caractérisant la composition et la structure des borates. Cette flexibilité permet d'accueillir presque tous les éléments du tableau périodique ainsi que des substitutions partielles pour élaborer des solutions solides, permettant d'améliorer les propriétés physico-chimiques des borates [9]. Ces dernières années, ont été menés à un nombre considérable de travaux motivés par des applications industrielles. Parmi ces travaux, on peut citer, l'utilisation des composés du système $CuO-Al_2O_3-B_2O_3$ comme catalyseur pour la déhydrocyclation, et l'exploitation de nombreux borates à l'état cristallin pour leurs propriétés optiques non-linéaire [10].

Le présent travail a pour objet, la préparation, la caractérisation et l'étude physico-chimique des nouveaux matériaux orthoborates sous forme cristalline et vitreuse à base de métaux de transitions. Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons un aperçu général sur les borates en rappelant les définitions, leur classification et leurs propriétés physico-chimiques. Nous discuterons particulièrement dans ce chapitre les différents travaux réalisés sur les borates.

Le deuxième chapitre rassemble toutes les différentes techniques expérimentales utilisées. Ces techniques correspondent à la fois aux techniques de caractérisation structurale et également aux techniques utilisées pour étudier les propriétés optiques, magnétiques et diélectriques des matériaux synthétisés.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les différentes étapes mises en œuvre pour synthétiser les orthoborates $A_2M(BO_3)_2$ ($A= Ba, Sr$) et ($M= Co, Ni$) faisant l'objet de ce travail de thèse. Nous détaillerons notamment l'étude structurale, thermique et vibrationnelle des échantillons cristallisés. Les résultats obtenus par l'étude des propriétés optiques, magnétiques et diélectriques sont interprétés et discutés.

Le quatrième chapitre récapitule un aperçu des potentialités de l'orthoborate $S_2Ni(BO_3)_2$ comme catalyseur pour la photodégradation des colorants crystal violet, bleu de méthylène et proción rouge. Les protocoles expérimentaux et les méthodes analytiques pour qualifier les colorants utilisés sont décrits. Les paramètres physico-chimiques les plus influents sur la photodégradation des colorants sont optimisés.

Le dernier chapitre est consacré à la synthèse de nouveaux verres de formule $2AO-CoO-B_2O_3$ ($A= Ba, Sr$) ($A_2M(BO_3)_2$). Les études structurale, thermique et les caractéristiques physico-chimiques vibrationnelles des échantillons vitreux ont été réalisés. L'aspect structural des verres a été déterminé par la spectroscopie vibrationnelle infrarouge. Nous traiterons par la suite l'investigation des propriétés optiques en particulier les mesures d'absorption de transmission optique et les mesures des énergies de gap et l'indice de réfraction linéaire et aussi l'étude des propriétés magnétiques. Nous avons étudié l'effet inhibiteur des verres $2AO-CoO-B_2O_3$ ($A=$

Ba, Sr), dans un milieu acide HCl (1 M) pour l'acier XC35. La compréhension des différents phénomènes intervenant au cours de ce processus fait également partie de nos intérêts.

Nous rappelons, en conclusion, les principaux résultats obtenus dans le cadre de ces études et donnerons quelques perspectives à ce travail.

Chapitre I : Etude bibliographique

L'objectif de ce chapitre est de définir tout d'abord le contexte de cette étude. Dans la première partie, nous rappellerons quelques notions de base sur les matériaux borates, nous évoquerons brièvement les modèles structuraux proposés par différents auteurs. Ce chapitre comprend également une étude bibliographique sur les matériaux borates et les méthodes de synthèses qui sont effectuées pour former les borates de formule $A_2M(BO_3)_2$ ($A = Ba, Sr$ et Pb) et ($M = Cd, Ca, Mg, Cu$ et Zn). Nous détaillerons en particulier, les propriétés optiques, diélectriques, magnétiques ainsi que les propriétés photocatalytiques et électrochimiques des matériaux borates.

I-1. Les principaux groupements boratés

I-1.1. Le bore

Le bore est un élément naturel qui existe à l'état de borates dans les océans, les roches sédimentaires, la houille, le schiste et certains sols. Certaines sources naturelles sont à l'origine de rejets de bore dans l'environnement comme les océans, la vapeur géothermique et l'action des agents climatiques sur les roches sédimentaires. Les activités humaines libèrent également du bore dans l'environnement, mais dans une moindre proportion [11].

Dans la nature le bore n'est jamais trouvé sous sa forme élémentaire. Sa chimie est complexe et ressemble à celle du silicium, c'est un oligo-élément nécessaire à la croissance des plantes et un composé nutritionnel important pour les vertébrés car il contribue à la formation de l'os. Le bore est un élément du groupe des semi-conducteurs et a des propriétés intermédiaires entre les métaux et les non-métaux. L'atome de bore est petit avec seulement trois électrons de valence ($1s^2 2s^2 2p^1$) [12]. Il est largement distribué dans la nature, avec des concentrations d'environ 10 mg/kg dans la croûte terrestre (gamme : 5 mg/kg dans les basaltes à 100 mg/kg dans les schistes) et d'environ 4.5 mg/litre dans les eaux océans[13].

I-1.2. Groupement du bore

L'atome de bore B, de structure électronique $1s^2 2s^2 2p^1$, peut avoir un indice de coordinance trois ou quatre pour former avec les atomes d'oxygène des groupements borates. Nous en

connaissions actuellement des centaines de types de structures, le bore pouvant s'hybrider pour créer des structures sp^2 et sp^3 . Nous donnons quelques unités structurales de base sur la figure I-1, telles que $(BO_3)^{3-}$, $(BO_4)^{5-}$, $(B_2O_5)^{4-}$, $(B_2O_7)^{8-}$, $(B_3O_6)^{3-}$, $(B_3O_7)^{5-}$, $(B_3O_8)^{7-}$, $(B_3O_9)^{9-}$, $(B_5O_{10})^{5-}$, $(B_4O_9)^{6-}$ etc...[14,15].

I-1.3. Les orthoborates

L'orthoborate est dû à la formation d'un atome B^{3+} trivalent entouré par 3 atomes O^{2-} . En conditions acides et neutres, on trouve l'acide borique, de formule brute H_3BO_3 ou de formule structurale $B(OH)_3$, et en milieu alcalin, l'anion borate $B(OH)_4^-$, anciennement noté, BO_2^- ion metaborate. L'acide borique provient par exemple de la mise en dissolution de la sassolite, minérale formé de structures triangulaires planes $B(OH)_3$ reliées entre elles par des liaisons hydrogène, et formant de vastes plans feuilletés [16].

I-1.4. Les métaborates

L'ion $(BO_4)^{5-}$, formé d'un atome B^{3+} trivalent entouré par 4 O^{2-} , possède une géométrie tétraédrique. Les borates peuvent ainsi former des structures anioniques compliquées, et comprenant de nombreux atomes (à l'image des silicates tétraèdres SiO_4). Ils se rencontrent sous différentes variétés allotropiques: sous forme cristalline de maille caractéristique, plutôt rare et obtenue par recristallisation lente et contrôlée, et sous forme amorphe et vitreuse.

Le plus souvent, les structures des borates complexes sont détruites par dissolution dans l'eau chaude et/ou acide, contrairement à celles des silicates ou des phosphates.

Les divers ions métaborates ont pour formule empirique simplifiée : BO_2^- , et forment des composés métaborates qui peuvent être considérés, d'un point de vue théorique seulement, comme des composés de l'acide métaborique HBO_2^- . Des sels courants de borates comprennent le métaborate de sodium, $Na_3B_3O_6$ composé de trois unités BO_3 formant un simple cycle plan.

Le plus commun est l'ion tétraborate, $B_4O_7^{2-}$ à une structure tricyclique. Le tétraborate de sodium anhydre $Na_2B_4O_7$ existe à l'état naturel, mais il est plus communément à l'état hydraté sous forme de tincalite et surtout de borax. On trouve également des anions triborate, pentaborate, hexaborate, etc.

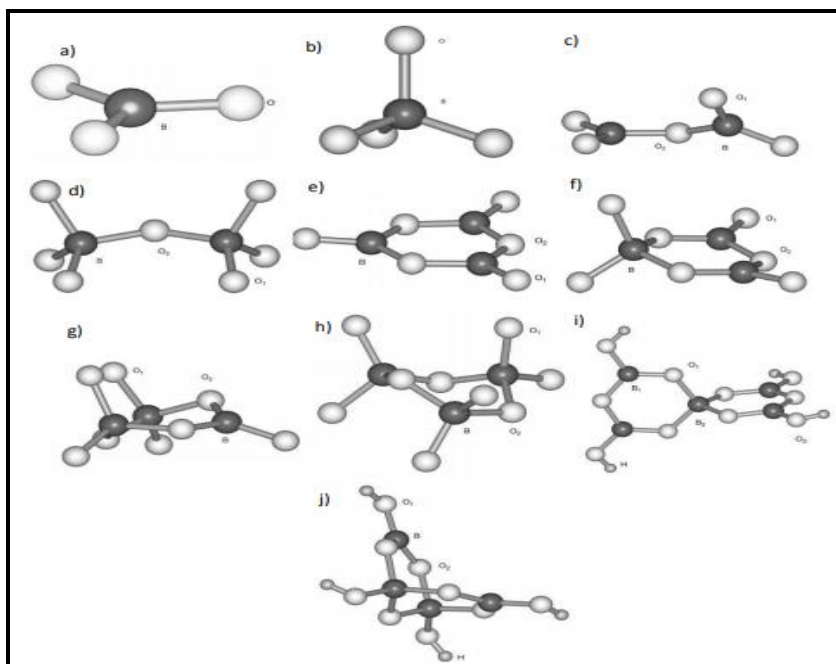


Figure I- 1: Représentation des groupements borates a)-(BO₃)³⁻, b)-(BO₄)⁵⁻, c)-(B₂O₅)⁴⁻, d)-(B₂O₇)⁸⁻, e)-(B₃O₆)³⁻, f)-(B₃O₇)⁵⁻, g)-(B₃O₈)⁷⁻, h)-(B₃O₉)⁹⁻, i)-(B₅O₁₀)⁵⁻, j)-(B₄O₉)⁶⁻ [14,15].

I-2. Méthodes de synthèses des borates

I-2.1. Synthèse par voie solide

Cette méthode de synthèse s'appelle synthèse par voie solide ou par solide-solide, c'est à dire un mélange de poudres (oxydes, carbonates ou nitrates) en respectant la stœchiométrie. Ce protocole de synthèse se fait principalement avec un broyage assez suffisant. La température de calcination permet la diffusion des ions et l'obtention de produits stables. Cette technique présente un ensemble d'avantages tels que la diminution des quantités de déchets toxiques, la facilité de reproductibilité à grande échelle, la réduction des couts etc. Toutefois, l'obtention de phases homogènes nécessite parfois de multiples traitements thermiques à haute température et plusieurs broyages intermédiaires. Le protocole de synthèse par voie solide peut être résumé en quatre étapes principales :

- Choix et préparation des précurseurs : généralement, le choix des précurseurs dépend des conditions de réactifs et de la provenance du produit. Dans certains cas avant d'être pesés, les réactifs doivent être soigneusement séchés afin d'éliminer l'humidité.

- Mélange des précurseurs : cette étape permet l'homogénéisation du mélange, ainsi que la diminution de la taille des grains et l'augmentation de leurs réactivités. Généralement, le broyage des poudres s'effectue soit à l'aide d'un mortier soit en utilisant des broyeurs automatiques du laboratoire.
- Mise en forme : dans certains cas et afin de favoriser la réactivité des précurseurs, la poudre est mise sous forme de pastille. Les presses hydrauliques uniaxiales sont souvent utilisées lors de cette étape.

I-2.2. Synthèse par voie sol-gel

Lors de ce procédé de synthèse, le sol est préparé par la dissolution des précurseurs dans des solvants appropriés composés d'un solvant organique, d'eau et généralement d'un catalyseur [17], des sels métalliques ayant des ligands inorganiques (nitrates, sulfates, chlorures) ou des alkoxydes dont les ligands sont des groupements alcool. Ces derniers, par des réactions de polymérisation, forment une substance solide semi-rigide formée d'un réseau de polymères ou colloïdes hautement condensés et ramifiés appelée gel.

Ces réactions de polymérisation se déroulent en deux étapes successives, à savoir l'hydrolyse et la condensation (ou polycondensation). En effet, les précurseurs réagissent d'abord avec l'eau contenue dans la solution, permettant ainsi aux groupes hydroxyles de se lier aux atomes de métal via la réaction d'hydrolyse [18].

Les molécules partiellement hydrolysées sont alors reliées entre elles par des réactions de condensation (oxolation) ou alcoxydation, pour former les liaisons M-O-M. Les réactions se produisent en continu et conduisent à la formation de chaînes polymères (M-O)_n (polycondensations).

Au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation, les polymères inorganiques se développent et se ramifient progressivement jusqu'à percolation, formant un réseau (gel) constitué de chaînes (M-O)_n avec des groupes alkoxy ou hydroxyle n'ayant pas réagi à l'extrémité de la chaîne (figure I-2).

Le gel est ensuite séché pour produire un xérogel, puis calciné à des températures relativement basses pour obtenir le produit souhaité.

En plus la variété des formes de ces matériaux produits (aérogels, céramiques, couches minces ...), le procédé sol-gel présente un ensemble d'avantage par rapport aux méthodes de traitement à hautes températures : de synthèse à des températures plus basse, grande pureté et faibles dépenses énergétiques. Cependant, ce procédé reste couteux et difficile à mettre en œuvre.

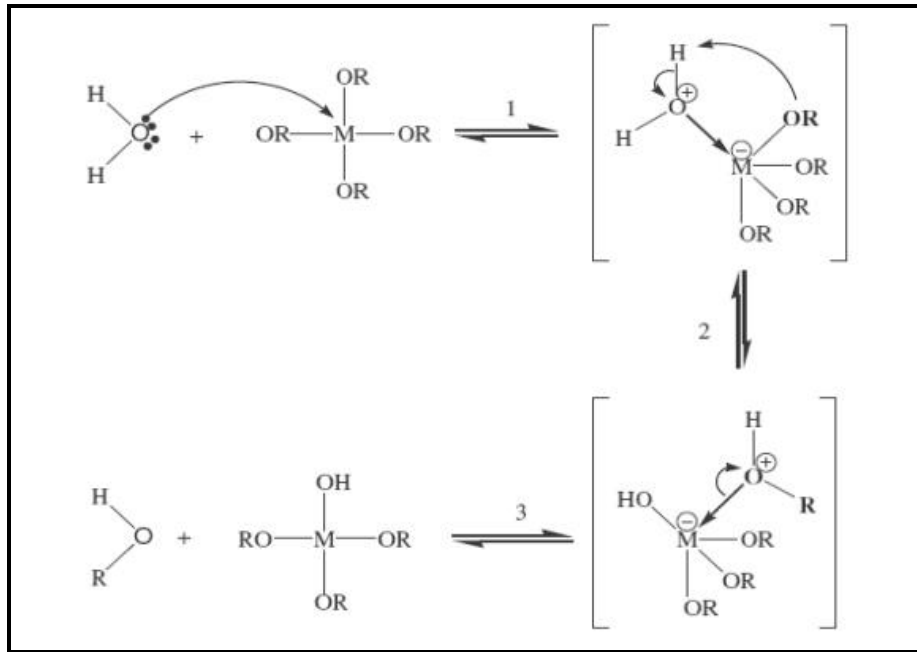


Figure I- 2: : Schématisation des différentes réactions sol-gel ou (M est un métal, R un radical alkyl et OR un groupement alkoxyde) [18].

I-2.3. Synthèse des monocristaux

Les différentes techniques de cristallogenèse applicables aux matériaux oxydes depuis une phase liquide peuvent être regroupées en deux catégories.

Tout d'abord, on distingue la croissance de matériaux à fusion congruente. Elle s'effectue directement par translation d'une interface solide-liquide dans un gradient thermique depuis la phase liquide. Les méthodes Czochralski, Bridgman-Stockbarger ou encore Kyropoulos, pour ne citer qu'elles, sont parmi les plus connues et les plus utilisées au laboratoire et en industrie.

I-2.3.1. La méthode Czochralski

La technique la plus couramment utilisée aujourd'hui pour la production de nombreux monocristaux est la méthode de tirage Czochralski (figure I-3). Elle consiste à cristalliser le

matériau à partir de sa phase liquide en trempant à la surface du bain fondu un germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. Le bain se solidifie sur le germe légèrement plus froid. Le cristal formé est extrait en tirant lentement ce germe vers le haut. On peut contrôler le diamètre de croissance du cristal en faisant varier la température du bain ou la vitesse de tirage. La température du bain, du moins à l'interface, est fixée par l'équilibre solide-liquide. En réalité, on fait varier l'apport de puissance au bain, le cristal compensant la différence en générant plus ou moins de chaleur latente de solidification, donc en modifiant son diamètre [19].

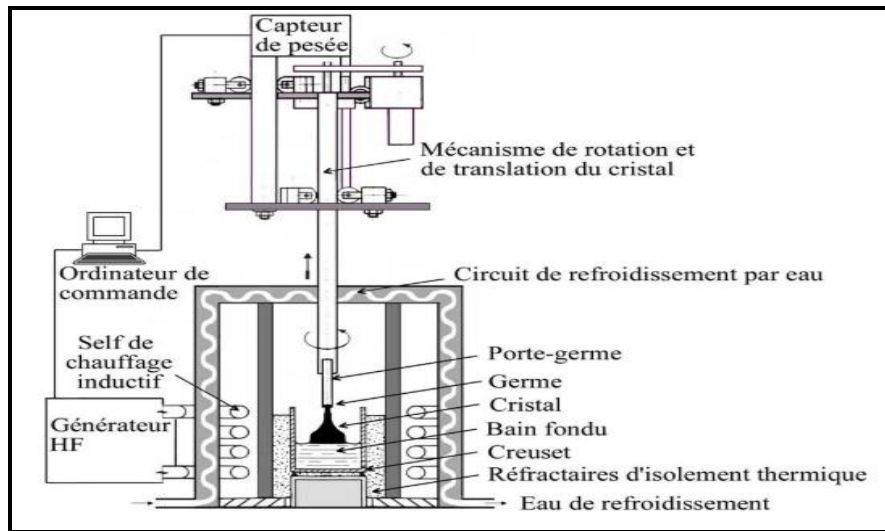


Figure I- 3: Principe de la méthode de tirage Czochralski [19].

I-2.3.2. Bridgman-Stockbarger

La méthode Bridgman-Stockbarger consiste à abaisser lentement un bain fondu dans un gradient de température faisant passer le bain de l'état liquide à l'état solide. À l'origine la méthode Bridgman consistait à réaliser une croissance sous tubes horizontaux (voir méthode fusion de zone). L'appellation Bridgman-Stockbarger a été donnée à la croissance en creusets verticaux qui peut être réalisée sous différentes configurations thermiques (figure I-4). Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins et de fluorures [20].

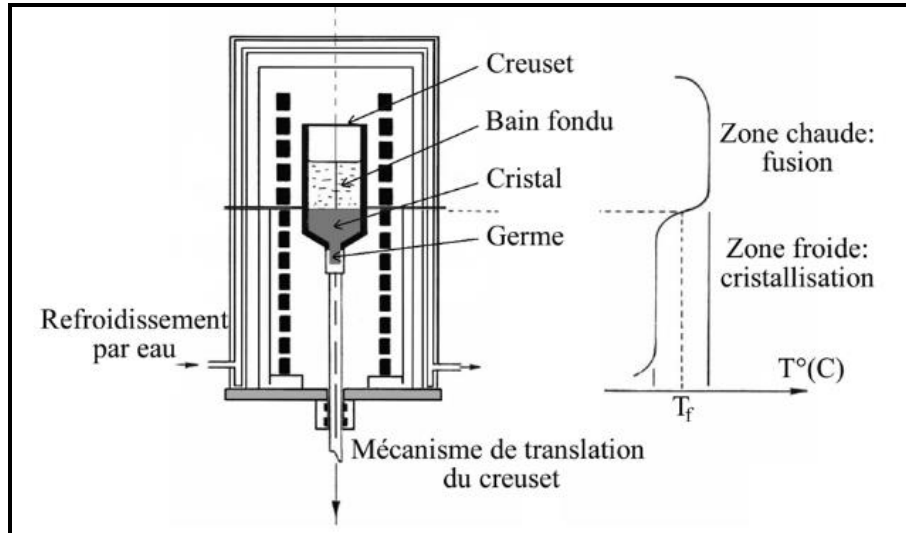


Figure I- 4: : Principe de la méthode de tirage Bridgman [20].

Ensuite, vient le cas des matériaux à fusion non-congruente ou présentant des points de fusion très élevés. La croissance de ces matériaux est complexe voire impossible à mettre en œuvre d'un point de vue thermodynamique ou technologique par les techniques usuelles de tirage depuis le bain fondu mentionnées ci-dessus. Elles sont alors effectuées à haute température depuis une solution sursaturée. Celle-ci est constituée du matériau à faire croître qui est dissous sous forme d'un soluté dans un solvant inorganique convenablement choisi. L'usage d'un solvant permet la cristallisation de ce type de matériaux dans une gamme de températures aisément atteignables avec des technologies conventionnelles où la phase solide recherchée est thermodynamiquement stable.

I-2.3.3. La croissance hydrothermale

Le terme hydrothermal est utilisé pour décrire l'ensemble des méthodes dans lesquelles la cristallisation de matériaux relativement insolubles dans les conditions ordinaires est obtenue à partir d'une solution aqueuse chauffée sous haute pression. Le matériau à recristalliser (ou corps mère) et une quantité mesurée de solution sont placés dans un autoclave cylindrique en acier fermé hermétiquement. L'ensemble est porté à une température telle que la pression soit suffisante. La combinaison des deux paramètres, température et pression, entraîne une dissolution importante du corps mère. Si la solution devient sursaturée au point de l'autoclave où se trouve un germe, le matériau en excès cristallise sur le germe [20].

Un des procédés les plus utilisés pour obtenir cette sursaturation est l'établissement d'un gradient de température entre la zone où se trouve le corps mère (zone basse) et celle où se trouve le germe (zone haute). Généralement le corps mère est placé dans la partie chaude de l'autoclave et le germe dans la partie froide. Un écran convenablement percé (5 à 20 % d'ouverture) sépare les deux zones de dissolution et de cristallisation et les rend isothermes. Dans la zone de dissolution, la solution se sature en corps mère, les courants de convection créent alors un mécanisme de transport, par différence de densité, jusqu'à la zone de croissance plus froide où la solution devient sursaturée. Le matériau corps mère cristallise alors sur le germe. L'amplitude de la sursaturation est déterminée par la différence de température entre le bas et le haut de l'autoclave. Un cycle s'établit : dissolution, transport, croissance... et il y a transport continu du corps mère de la zone de dissolution vers la zone de cristallisation (figure I-5).

La méthode hydrothermale est donc une technique relativement simple, mais sa mise en œuvre nécessite un appareillage très spécialisé (autoclaves en aciers spéciaux, réseau haute pression pouvant atteindre plusieurs milliers de bars).

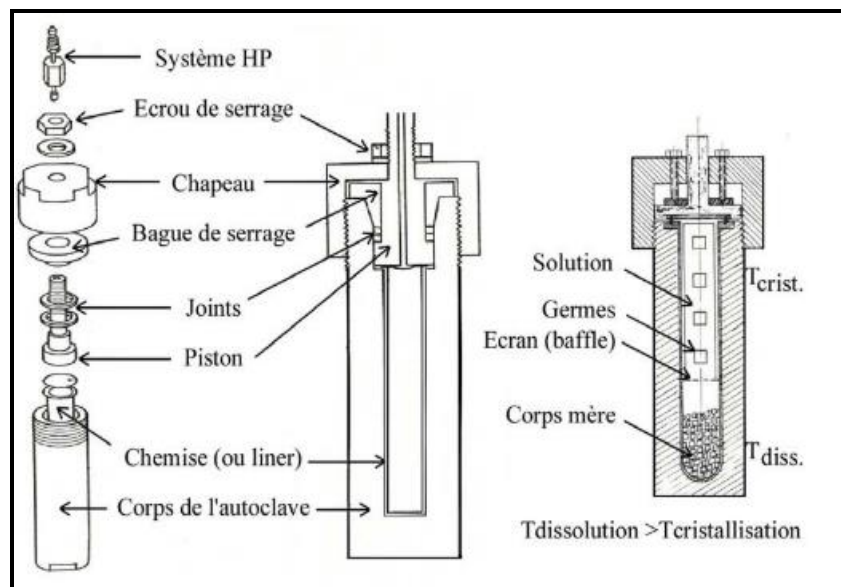


Figure I- 5: Principe de la croissance hydrothermale des monocristaux [21].

I-3. Structure des orthoborates

I-3.1. Evolution de la structure des orthoborates

Nous nous sommes intéressés à la famille des orthoborates de formule $A_2M(BO_3)_2$, qui semble avoir les attributs les plus intéressants grâce aux avantages considérables que présente cette famille. Nous rappelons que la famille d'orthoborate de formule $A_2M(BO_3)_2$ où A alcalino-terreux et M sont un métal de transition. On note plusieurs types de structures qui dépendent de la taille et la nature des atomes A et M, comme le montre tableau I-I.

En effet, il existe cinq groupes d'orthoborate qui peuvent être cristallisés dans différentes mailles allant de la maille monoclinique jusqu'à la maille rhomboédrique.

Nous remarquons que les orthoborates $Ba_2Ca(BO_3)_2$, $Ba_2Cd(BO_3)_2$ et $Sr_2Mg(BO_3)_2$ sont isostructuraux, cristallisent dans une structure monoclinique avec un groupe d'espace $C2/m$. Les rayons ioniques des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} et Sr^{2+} sont respectivement $RCa^{2+} = 1 \text{ \AA}$, $RCd^{2+} = 0.95 \text{ \AA}$ et $RMg^{2+} = 0.72 \text{ \AA}$ et $RBa^{2+} = 1.47 \text{ \AA}$ et $RSr^{2+} = 1.33 \text{ \AA}$ pour les coordinations (MO_6) et (AO_9) . Le cuivre dans les orthoborates α - $Sr_2Cu(BO_3)_2$ et $Pb_2Cu(BO_3)_2$ se trouve dans une coordination quatre (CuO_4 dû au rayon ionique du cuivre ($R_{Cu^{2+}} = 0.57 \text{ \AA}$) qui est plus petit par rapport aux autres métaux. Nous distinguons les borates β - $Sr_2Cu(BO_3)_2$ et $Ba_2Cu(BO_3)_2$ qui cristallisent dans une maille orthorhombique, le cuivre dans ce cas est localisé dans un plan carré (CuO_4).

Les orthoborates $Ba_2Zn(BO_3)_2$ et $Ba_2Mg(BO_3)_2$, cristallisent dans des mailles monoclinique et rhomboédrique avec des groupes d'espace $Pca2_1$ et $R-3m$ respectivement. L'ion zinc (Zn^{2+}) avec un rayon ionique $R_{Zn^{2+}} = 0.6 \text{ \AA}$ est dans une coordination quatre ZnO_4 , tandis que l'ion Mg^{2+} occupe un environnement octaédrique déformé (MgO_6).

Tableau I- I : Paramètres (Å), groupe d'espace et les références des borates $A_2M(BO_3)_2$.

Formule chimique	a (Å)	b(Å)	c(Å)	β	Z	Groupe d'espace	Références
$Ba_2Ca(BO_3)_2$	9.362(2)	5.432(2)	6.635(2)	119.38(1)	2	C2/m	[22]
$Ba_2Cd(BO_3)_2$	9.6305(4)	5.3626(3)	6.5236(2)	118.079(3)	2	C2/m	[23]
$Sr_2Mg(BO_3)_2$	9.046(4)	5.1579(9)	6.103(3)	118.691	2	C2/m	[24]
$\alpha-Sr_2Cu(BO_3)_2$	5.707(1)	8.769(2)	6.027(1)	116.98	2	P2 ₁ /c	[25]
$Pb_2Cu(BO_3)_2$	5.6311(6)	8.7628(9)	6.2025(6)	115.5	2	P2 ₁ /c	[26]
$Ba_2Cu(BO_3)_2$	8.023(1)	11.290(1)	13.889(1)	-	8	Pnma	[27]
$\beta-Sr_2Cu(BO_3)_2$	7.612(3)	10.854(7)	13.503(4)	-	8	Pnma	[25]
$Ba_2Zn(BO_3)_2$	15.068(2)	8.720(2)	10.128(3)	-	8	Pca2 ₁	[27]
$Ba_2Mg(BO_3)_2$	5.343(2)	5.343(2)	16.520(3)	-	3	R-3m	[28]

I-3.2. Enchainements dans les orthoborates

Les phases $Ba_2Ca(BO_3)_2$, $Ba_2Cd(BO_3)_2$ et $Sr_2Mg(BO_3)_2$ sont isostructurales. Chaque octaèdre CdO_6 est relié par un sommet à six groupes anioniques $[BO_3]^{3-}$, tandis que chaque groupe $[BO_3]$ est partagé par trois octaèdres CdO_6 , formant une chaîne de $[Cd(BO_3)_2]^{4-}$.

Dans la même structure monoclinique mais de groupe d'espace P2₁/c, nous trouvons les borates $\alpha-Sr_2Cu(BO_3)_2$ et $Pb_2Cu(BO_3)_2$ avec Z =2. Les caractéristiques structurales sont des unités carrées- planaire des CuO_4 , des triangles BO_3 , et des unités SrO_7 . Les plans carrés et triangulaires partagent des sommets pour former un feuillet bidimensionnel $[Cu(BO_3)_2]^{4-}$.

Les orthoborates $Ba_2Cu(BO_3)_2$ et $\beta-Sr_2Cu(BO_3)_2$ sont des phases qui cristallisent dans une maille orthorhombique avec Z= 8. Cette structure est composée des unités isolées de stœchiométrie $Cu_2(BO_3)_4$. Deux plans carrés fortement distordus, occupés par les ions Cu^{2+} , sont pontés par deux groupes BO_3 et partagent des sommets d'oxygène.

La structure orthorhombique du $Ba_2Zn(BO_3)_2$, avec Z= 8, est caractérisée par des couches de tétraèdres ZnO_4 et de triangles de BO_3 partageant des sommets.

La phase $Ba_2Mg(BO_3)_2$ cristallise dans une maille rhomboédrique avec un groupe d'espace R-3m. L'ion Ba^{2+} est lié par des bases parallèles d'hexagones et de triangles déformés, tandis que

l'ion Mg^{2+} occupe un environnement octaédrique déformé. Les atomes de Ba et les atomes de Mg se situent alternativement entre deux couches de BO_3 .

I-4. Propriétés physiques des orthoborates

I-4.1. Propriétés optiques

En 1961, peu après la découverte du premier laser, Franken et al. [29] ont observé pour la première fois la génération de seconde harmonique (GSH) en propageant un faisceau laser à rubis à travers un cristal de quartz. Depuis lors, des recherches très intensives ont été réalisées dans le domaine des dispositifs optiques non linéaires (ONL). Aujourd'hui, ils sont largement utilisés, par exemple, en médecine, en communication et en traitement du signal, et de plus en plus dans le domaine en expansion de l'optique intégrée. En outre, les processus paramétriques optiques sont capables de produire un rayonnement laser accordable de l'UV au proche IR. Cette augmentation du nombre de fréquences disponibles pour les fibres optiques accroît la capacité de transport d'informations de ces systèmes. Une autre application intéressante à la recherche fondamentale sur les matériaux est l'upconversion d'impulsions laser ultracourtes du rouge (Ti:saphir) au bleu [30] pour étendre les possibilités d'études spectroscopiques de phénomènes ultrarapides. par exemple, la dynamique de relaxation des porteurs dans les matériaux semi-conducteurs (avec une bande interdite dans la région du spectre bleu, par exemple, ZnSe), qui sont des matériaux très prometteurs pour la réalisation de diodes électroluminescentes (DEL).

Dans ces domaines, d'importants progrès ont été réalisés depuis l'apparition du premier matériau borate à haute technologie β -BaB₂O₄ [27,28] et la découverte ultérieure de plusieurs autres composés borates appropriés. Les borates sont supérieurs dans les applications UV à d'autres matériaux ONL couramment utilisés tels que le dihydrogénophosphate de potassium (KDP) ou le LiNbO₃ en raison de leur transmittance UV élevée à des longueurs d'onde allant jusqu'à 155 nm combinée à un seuil de dommage élevé [29,30].

Les matériaux ONL sont des matériaux utilisés pour générer de nouvelles sources laser dont les fréquences ne peuvent être obtenues directement à partir des lasers disponibles. Au sens étroit du terme, les matériaux ONL sont utilisés pour des processus de génération de fréquences additionnelles décrits par une susceptibilité non linéaire de second ordre.

Une conversion de fréquence efficace ne dépend pas seulement de l'intensité du champ et des fréquences des faisceaux incidents, mais aussi des propriétés du cristal telles que le coefficient non linéaire effectif, les indices de réfraction, les conditions d'adaptation de phase et le seuil de dommage. En règle générale, les conditions de base, outre la non-centrosymétrie de la structure cristalline, sont les suivantes :

- 1) des coefficients de Dijk relativement élevés,
- 2) une biréfringence modérée,
- 3) une large gamme de transparence (dans l'IR ou l'UV),
- 4) une large gamme d'adaptation de phase,
- 5) un seuil d'endommagement élevé,
- 6) une bonne stabilité chimique et mécanique,
- 7) une facilité de croissance.

Le premier borate ONL décrit était $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [35] en 1975, mais d'intenses recherches sur les matériaux borates ONL ont débuté avec l'avènement du $(\beta\text{-})\text{BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) [27, 28] et du LiB_3O_5 (LBO) à basse température [36], qui restent à ce jour de loin les matériaux borates ONL les plus utilisés. Une recherche ultérieure de nouveaux composés de borate a conduit à la découverte continue de nouveaux composés de borate avec des propriétés ONL améliorées (ou dans certains cas des propriétés ONL présumées bonnes).

Les borates qui sont non seulement utiles pour la conversion de fréquences mais aussi comme sources laser actives auto-doublantes en fréquence ont été développés principalement sur la base du type de structure de la huntite minérale $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$. Habituellement, dans ces borates, le carbone est remplacé par le bore, le calcium par un élément de terre rare ou l'yttrium, et le magnésium par le scandium, le gallium ou l'aluminium. Une source laser auto-doublante de fréquence commercialisée de la famille des huntites est le $\text{Nd:YAl}^{3+}(\text{BO}_3)_4$ (NYAB), mais le problème qui empêche son application massive est principalement l'homogénéité insatisfaisante du cristal en raison des difficultés de croissance du cristal à partir du flux fondu. Pour surmonter ce problème, des recherches sont menées à l'intérieur et à l'extérieur du domaine des borates de

type huntite afin de découvrir des cristaux laser auto-doublant de fréquence avec de meilleures propriétés de croissance. Ainsi, de nouveaux matériaux laser à base de bore ayant un potentiel d'auto-doublement de fréquence ont également été obtenus récemment, à savoir Nd:GdCa⁴(BO₃)₃O [37] et Yb:BaCaBO₃F [19]. Ces matériaux n'adoptent pas le type de structure huntite et peuvent être élaborés par la méthode Czochralski à partir de la masse fondue stœchiométrique avec un léger excès de B₂O₃.

I-4.2. Propriétés magnétiques

Chacun des atomes d'un matériau est responsable de ses propriétés magnétiques. En particulier les électrons qui, par rapport au noyau, sont les principaux responsables de l'existence d'un moment magnétique. En effet, la trajectoire de chacun des électrons autour du noyau peut être vue comme une boucle de courant induisant un moment magnétique orbitalaire μ_l . De plus, il a été postulé (et mesuré) que chacun de ces électrons porte un moment magnétique intrinsèque, appelé moment de spin μ_s , et cela permet d'ajouter une contribution supplémentaire au magnétisme de l'atome. La somme du moment magnétique orbitalaire et du moment magnétique de spin pour tous les électrons, donne le moment magnétique M porté par l'atome.

L'aimantation dépendra du champ magnétique H auquel sera soumis le milieu. Cette dépendance permet de définir la susceptibilité magnétique χ s'écrivant comme (I-1):

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{I-1})$$

Dans le cas des courbes d'aimantation représentant M(vecteur) en fonction du champ appliqué H présentant une réponse linéaire en champ magnétique (figure.I.6 a et b) on parlera alors de matériaux paramagnétiques pour $\chi > 0$ et diamagnétiques pour $\chi < 0$. A l'inverse, dans le cas d'une réponse qualifiée non-linéaire en champ (figure.I.7 c) la susceptibilité s'écrit alors (I-2) :

$$\chi = \left(\frac{\delta M}{\delta H} \right)_{H=0} \quad (\text{I-2})$$

Nous verrons que ce type de courbe d'aimantation est propre aux matériaux ferromagnétiques.

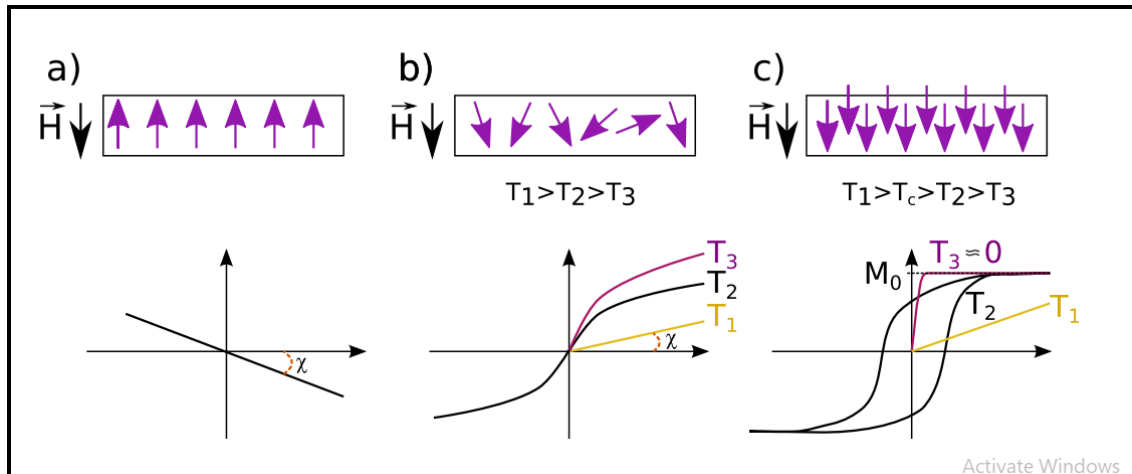


Figure I- 6: L'aimantation M (vecteur) en violet et courbes d'aimantation $M(H)$ selon la température de mesure, pour un matériau a) Diamagnétique (avec mise en évidence de la pente donnant la valeur de la susceptibilité χ), b) Paramagnétique, c) Ferromagnétique [38].

Ces différents ordres magnétiques ont été introduits pour la première fois après les expériences de Faraday au XIX^{ème} siècle pour "mesurer le magnétisme des substances" et ont été précisés au XX^{ème} par Pierre Curie. Nous pouvons donc préciser ces trois principaux types de magnétisme, et définir la notion d'état magnétique dans les matériaux :

- **Diamagnétiques** : Les matériaux diamagnétiques possèdent une valeur de susceptibilité χ négative aux alentours de -10^{-5} , qui est, en général, indépendante de la température de mesure. Ces matériaux ont la capacité de générer un champ magnétique opposé au champ appliqué lors de la mesure. L'origine de ce phénomène vient de la modification de la trajectoire des électrons autour du noyau atomique. Cela change le courant induit et donc le moment magnétique. Dans le cas de matériaux possédant aussi des atomes magnétiques, ces forces sont généralement très faibles devant le caractère ferro ou paramagnétique de ces systèmes. Les composés diamagnétiques purs se composent, quant à eux, uniquement d'atomes non magnétiques. Ces matériaux à caractère diamagnétique fort, comme le graphite pyrolitique peuvent être amenés à léviter au contact d'aimants permanents. Enfin, un caractère diamagnétique très fort est généralement assimilé aux matériaux supraconducteurs, pour lesquels $\chi = -1$. Leur propriétés générales est donc la capacité à expulser les champs magnétiques, en particulier lorsqu'ils sont définis sous forme de boucle.

- Paramagnétiques** : Dans les matériaux paramagnétiques, les atomes ont chacun un moment magnétique. Ces moments s'orientent parallèlement à un champ magnétique appliqué par effet Zeeman. L'agitation thermique empêche d'orienter tous les moments suivant le champ. Cette aimantation restaurée est donc d'autant plus faible que la température est élevée, selon la loi de Curie [39]. La susceptibilité est alors fortement dépendante de la température. Elle est considérée infinie à température nulle, puis décroît très rapidement avec l'augmentation de la température. Ces matériaux possèdent une susceptibilité magnétique positive de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} à température nulle, puis décroît très rapidement avec l'augmentation de la température. Selon les cas de mesures (et généralement à basse température), la courbe d'aimantation d'un matériau paramagnétique n'est pas strictement linéaire du fait de l'existence d'un régime de saturation à fort champ magnétique appliqué.
- Ferromagnétiques** : Les matériaux ferromagnétiques possèdent une susceptibilité forte et des moments magnétiques ordonnés localement. Contrairement aux matériaux paramagnétiques, cet ordre local est atteint même sans champ magnétique appliqué : l'alignement des moments magnétiques est favorisé par l'interaction d'échange. La susceptibilité dépend fortement de la température d'observation. En effet, pour des températures supérieures à une température caractéristique, appelée température de Curie, T_c , la dépendance de la susceptibilité en température est similaire à celle d'un matériau paramagnétique, selon la loi de Curie-Weiss, et l'agitation thermique a une grande importance. T_c est donc la température à laquelle l'ordre magnétique s'établit : pour $T > T_c$ le matériau est paramagnétique, et pour $T < T_c$ il est ferromagnétique. En-dessous de T_c cet alignement des moments magnétiques permet de mettre en évidence une aimantation spontanée M_{spont} (figure I- 7). Seulement trois éléments purs, qui sont des métaux de transition 3d, sont décrits comme ferromagnétiques à température ambiante (Fe, Co et Ni).

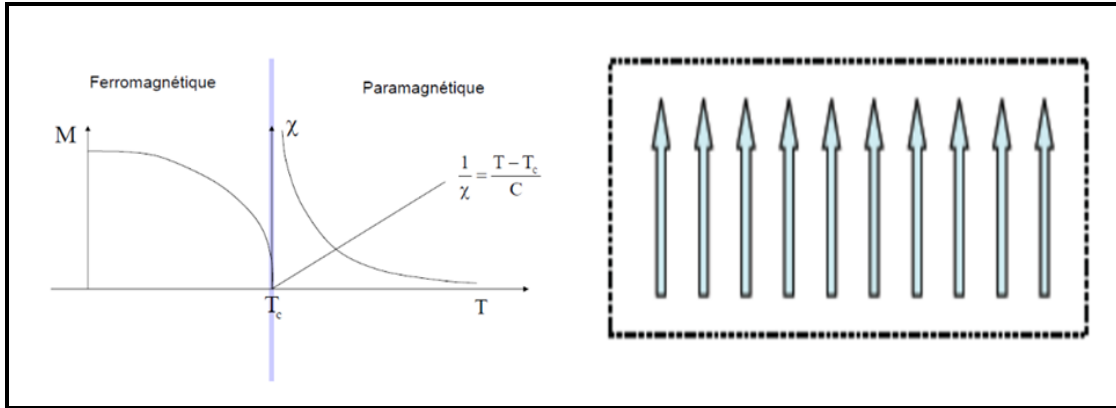


Figure I- 7: Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique et représentation schématique d'un ordre de spin dans la matière Ferro [38].

- **Antiferromagnétisme :** Dans un composé antiferromagnétique, l'intégrale d'échange est négative (θ est négative), conduisant à un couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux (Figure I- 8). L'alternance du sens des moments des sous-réseaux engendre un moment résultant nul et il n'y a pas d'aimantation spontanée en l'absence de champ appliqué. Dans les substances antiferromagnétiques, les moments des ions sont fortement liés avec un couplage particulier caractérisé par un arrangement antiparallèle. L'expression de la susceptibilité magnétique des composés antiferromagnétiques est donnée par la loi de Néel (I-3) :

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \quad (I-3)$$

avec T_N est la température de Néel. (Figure I- 8). Lorsque la température augmente la susceptibilité magnétique diminue jusqu'à la température de Néel T_N . Pour $T > T_N$, le composé devient paramagnétique [40].

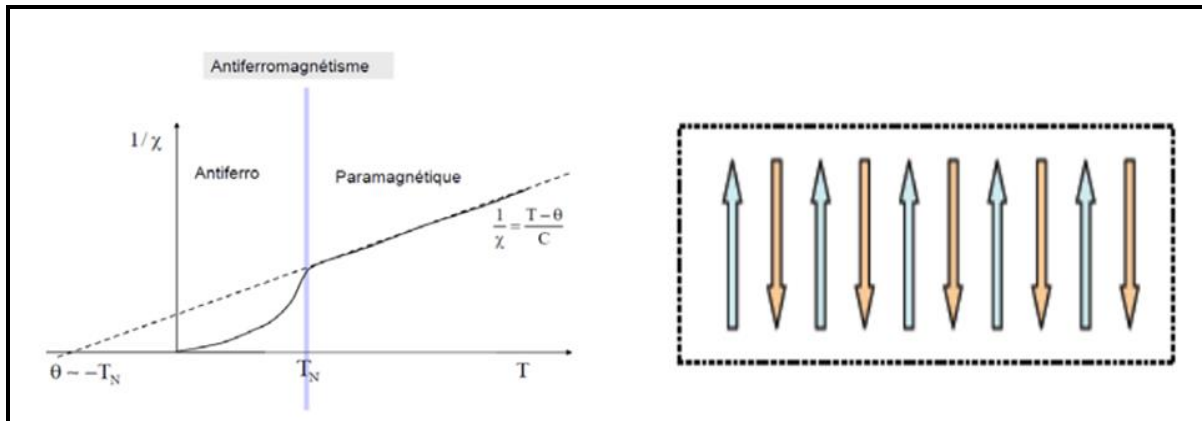


Figure I- 8 : Variation de $1/\chi$ en fonction de température et couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique [38].

- Ferrimagnétisme :** Un matériau ferrimagnétique est un matériau qui possède deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation. Les moments de spins des atomes peuvent être opposés ; le moment résultant étant positif, ou négatif (figure I- 9). Pour les substances ferrimagnétiques les moments sont parallèles de sens inverse et d'intensité différente [41]. Si les moments magnétiques d'une substance sont antiparallèles dans un domaine particulier du matériau et de grandeurs différentes, le moment magnétique total est différent de zéro. La substance est alors appelée ferrimagnétique. Il peut y avoir: un nombre égal de sous réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre. C'est le cas de la des oxydes de fer ou fer et titane.

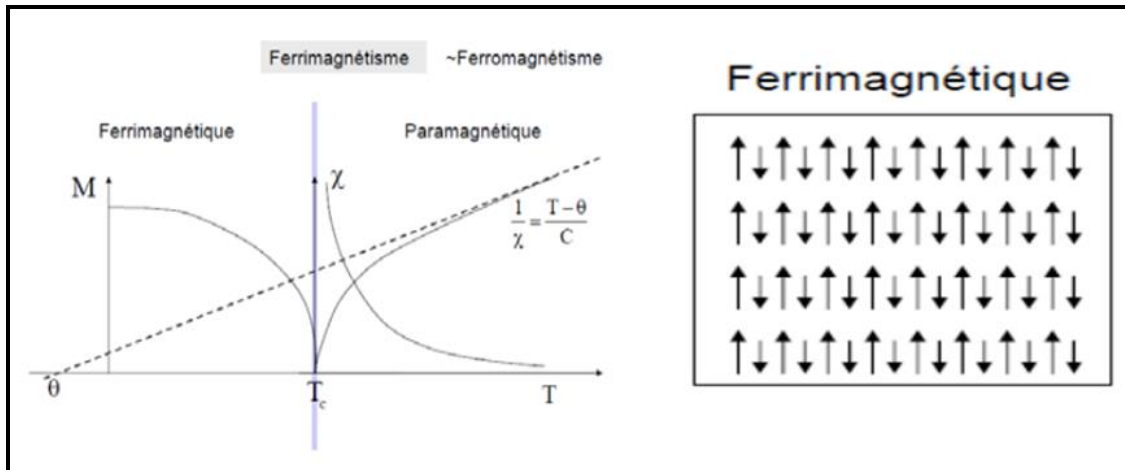


Figure I- 9 : Variation de $1/\chi$ en fonction de la température et réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique [38].

Les études magnétiques ne sont pas développées dans le cas des borates cristallisés. On trouve les composites borates avec différentes teneurs en Fe_3O_4 ont montré un comportement paramagnétique, sans saturation et avec des boucles d'hystérésis très étroites. Ce comportement paramagnétique est dû à la structure amorphe du verre qui provoque l'orientation de l'aimantation magnétique, qui fait que l'orientation du dipôle magnétique est distribuée de façon aléatoire [42].

I-4.3. Propriétés diélectriques des borates

I-4.3.1. Bandes d'énergie dans un solide

Les propriétés de conduction électrique des matériaux peuvent être expliquées par leurs structures électroniques décrites par la théorie des bandes. Les électrons occupent des niveaux d'énergie bien définis dont le nombre est proportionnel au nombre d'atomes dans le cristal. Ces niveaux sont extrêmement proches les uns des autres et sont regroupés en bandes appelées bandes d'énergie permises. Ces derniers sont séparés par des zones appelées bandes interdites.

Dans un solide à 0K, toutes les bandes d'énergie les plus basses sont remplies, sauf la dernière qui peut être partiellement remplie ou complètement remplie, deux configurations sont alors possibles (figure I- 10) [43].

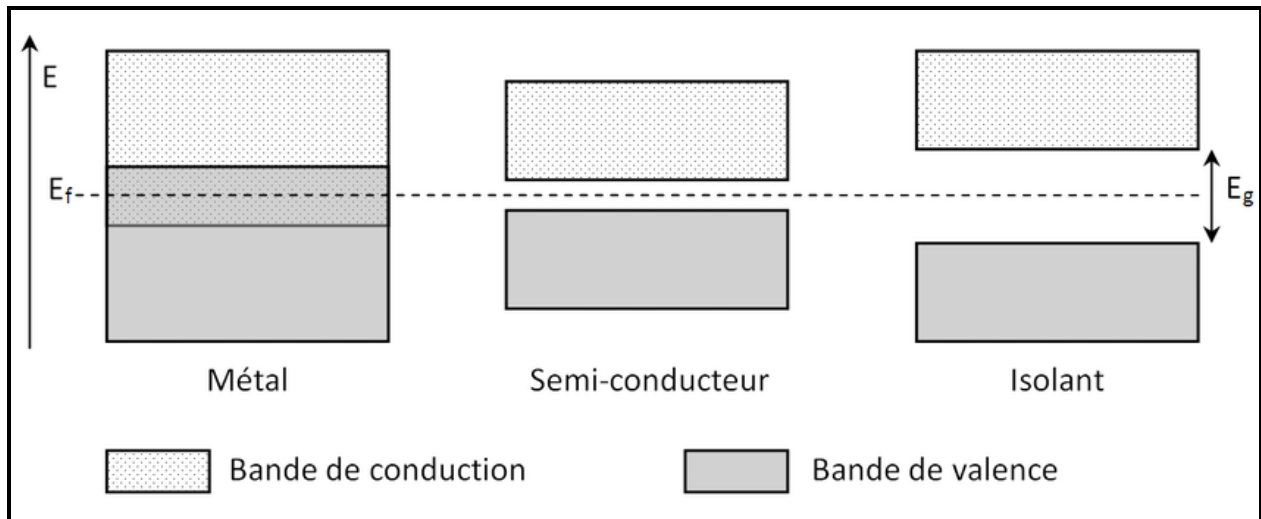


Figure I- 10: Structure de bande d'un métal, conducteur et d'un isolant à 0K [43].

Lorsque cette bande est remplie, on a affaire à un isolant à 0 K car l'application d'un champ électrique ne peut fournir assez d'énergie pour lui faire franchir la bande interdite afin d'atteindre les premiers niveaux disponibles : les électrons ne peuvent acquérir un mouvement collectif correspondant au passage du courant.

La principale différence entre un isolant et un conducteur est le nombre d'électrons disponibles pour assurer la conduction. En effet, dans un bon conducteur, le nombre d'électrons de conduction est de l'ordre de $4,5 \cdot 10^{22}$ électrons par cm^3 , alors que dans un isolant comme l'alumine ce nombre vaut environ $3,1 \cdot 10^{-2}$ électrons par cm^3 . Par contre, du fait de la faible densité de porteurs dans l'alumine les interactions électron-électron sont faibles et la mobilité de ces charges est donc très élevée ($200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) que dans le cas d'un bon conducteur ($80 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). La très faible conductivité de l'alumine ($10^{-18} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) est donc due au trop faible nombre d'électrons de conduction [44].

I-4.3.2. Généralité sur les propriétés diélectriques des borates

Plusieurs travaux sont effectués sur les matériaux borates vitreux, dont nous citons le système $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ contenant différentes concentrations de NiO (allant de 0 à 1,5 % molaire). Il a été montré que les paramètres diélectriques ϵ_0 et $\tan\delta$ augmentent et l'énergie d'activation pour la conduction du courant alternatif diminue avec l'augmentation de la concentration de NiO au-delà de 1,0 mol%. Ceci indique une augmentation de la concentration des ions Ni^{2+} qui contribuent à la modification des positions dans cette gamme de concentration.

La capacitance et les pertes diélectriques des cristaux du borate $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, ont été mesurées pour des fréquences allant de 50 Hz à 5 MHz. Les auteurs ont observé que la permittivité diélectrique diminue lorsque la fréquence augmente. Cela peut être dû au fait qu'au-delà d'une certaine fréquence, les dipôles ne suivent plus le champ électrique alternatif. Les pertes diélectriques du matériau $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ indiquent la dissipation de l'énergie électrique due à différents processus physiques tels que la conduction électrique, la relaxation diélectrique et la résonance diélectrique [45].

I-5. Généralité sur les propriétés photocatalytiques

Jusqu'à nos jours, le traitement des eaux par procédé photocatalytique présente un centre d'intérêt de nombreux travaux de recherches. Dans le cas du traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont dissous dans la phase aqueuse et le photocatalyseur est présenté sous forme solide. En photocatalyse hétérogène, il existe cinq étapes réactionnelles [46]:

- Transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur, c'est ce qu'on appelle la diffusion des matériaux.
- Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur.
- Réactions de surface (la photoréaction).
- Désorption des produits de réaction.
- Transfert des produits réactionnels vers la phase fluide.

La spécificité de la photocatalyse hétérogène par rapport à la catalyse hétérogène réside dans l'étape 3 qui nécessite une activation du photocatalyseur par absorption des photons.

I-5.1. Phénomène d'absorption

L'adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur présente l'une des étapes les plus importantes en photocatalyse hétérogène puisque l'efficacité du procédé dépend d'un aspect qualitatif et aussi quantitatif au cours de la photodégradation des polluants. Faisons un petit rappel sur la différence entre l'adsorption et l'absorption. Le premier désignant un phénomène de

surface alors que le dernier s'applique à tout transfert de matière ou d'énergie à l'intérieur du matériau, même d'un autre volume de masse ou d'énergie (figure I-11)

Généralement, il existe deux types d'adsorption : (i) adsorption physique ou « physisorption » elle a lieu grâce à des forces de van der Waals ou bien électrostatiques. Elle est réversible, non spécifique, généralement rapide et a une enthalpie de 8 à 10 kcal mol⁻¹. Les composés s'adsorbent en formant des couches simples ou multiples. (ii) Adsorption chimique ou « chimisorption » : elle s'effectue par la formation de liaisons covalentes, avec une enthalpie de 20 à 100 kcal mol⁻¹. Elle est essentiellement irréversible, avec formation d'une seule couche à la surface.

Plusieurs modèles d'adsorption ont été décrits dans la littérature. Fréquemment, la vitesse d'adsorption en photocatalyse hétérogène obéit souvent à une loi typique d'un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce modèle est applicable lorsque : (i) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité, (ii) un site n'adsorbe qu'une seule molécule, (iii) la surface est recouverte par une seule monocouche, (iv) la réaction d'adsorption est réversible, (v) la surface est énergétiquement homogène, (vi) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. De plus, une telle loi n'est obtenue que dans le cas où l'équilibre d'adsorption est atteint et maintenu durant tout le processus photocatalytique.

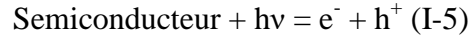
I-5.2. Activation d'un photocatalyseur

Comme on a mentionné précédemment, la photocatalyse hétérogène est basée sur l'activation d'un semi-conducteur à travers l'absorption des irradiations naturelles ou bien artificielles dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. Elle est donnée par la formule de Planck [47].

$$E = (h \cdot C) / \lambda \quad (\text{I-4})$$

Où E (J) est l'énergie du photon, h (6,62*10⁻³⁴ J.s) est la constante de Plank, C (3*10⁸ m s⁻¹) est la célérité de la lumière et λ (nm) est la longueur d'onde des photons.

Lorsque le semi-conducteur est excité par les photons, un électron est photo-libéré en effectuant une transition énergétique de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Cette transition génère une paire électron-trou (e⁻/h⁺) dans le matériau [48].



Ces paires (e^-/h^+) photogénérées sont responsables des réactions d'oxydoréduction en formant des espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques. Le phénomène de photoexcitation est illustré sur la figure I-11.

Pour minimiser ce phénomène, il est mentionné que le semi-conducteur doit notamment avoir une constante diélectrique ϵ_r élevée pour favoriser la séparation entre les charges.

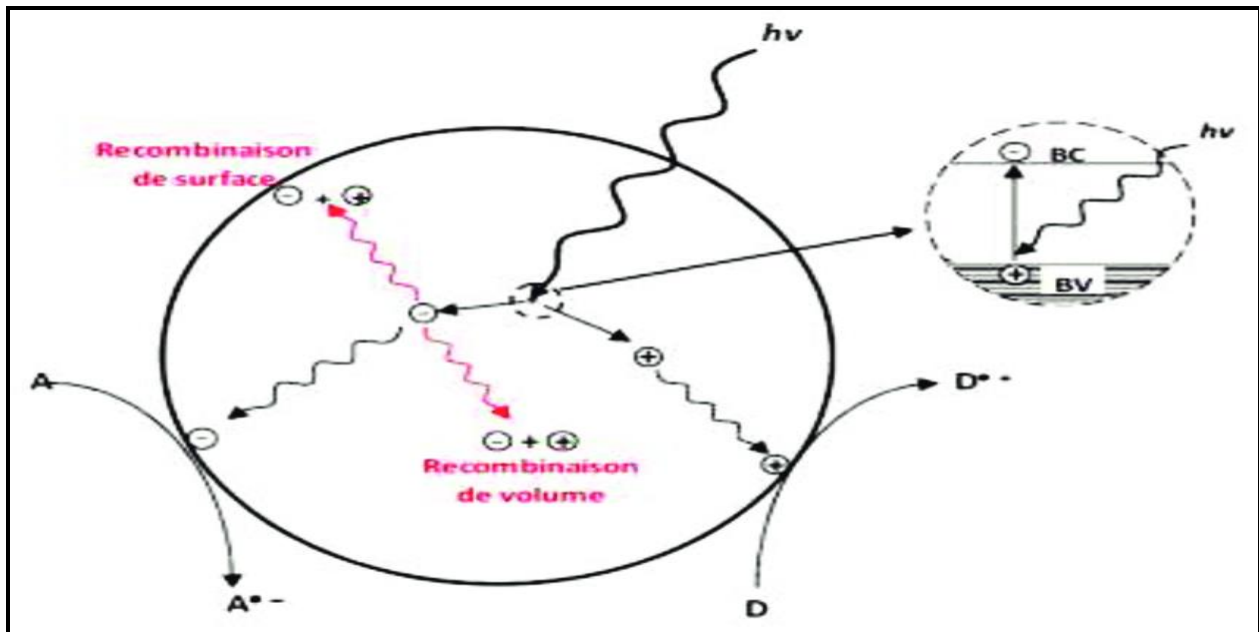


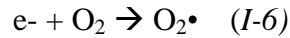
Figure I- 11: : Recombinaison des charges photo-induites en surface et en volume [48].

I-5.3. Réactions d'oxydo-réduction

Après activation du photocatalyseur, les charges photogénérées donnent au solide des propriétés oxydoréductrices, ce qui entraîne des réactions avec les polluants adsorbés sur la surface du photocatalyseur. Ces espèces adsorbées subissent des réactions d'oxydo-réduction avec production de divers radicaux. Parmi ces radicaux, on trouve le radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$.

Durant une réaction photocatalytique en milieu liquide et en présence d'oxygène, le radical $\bullet\text{OH}$ se forme à partir d'une simple oxydation de l'eau ou d'ion hydroxyde (OH^-) par les trous photogénérés h^+ :

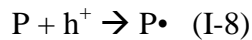
Parallèlement, des radicaux superoxydes peuvent être formés dans l'eau à partir d'une réaction de réduction du dioxygène dissous dans l'eau par les électrons photo-générés :



La protonation de ce dernier donne lieu au radical hydroperoxyde HO_2^\bullet



La réaction de réduction de dioxygène limite les phénomènes de recombinaison et améliore ainsi l'efficacité du procédé. Par contre, les composés organiques (P) peuvent être oxydés directement par les trous photogénérés et former des radicaux cations (P^\bullet). Ces derniers peuvent également réagir avec les espèces actives afin d'obtenir des produits d'oxydation responsables de la dégradation du polluant.



I-5.4. Les paramètres influençant le processus de photocatalyse

I-5.4.1. La masse du photocatalyseur

Généralement, la vitesse initiale de dégradation photocatalytique est proportionnelle à la masse du photocatalyseur. Néanmoins, cette linéarité n'est valable que jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse. C'est la masse optimale qui dépend de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales. L'excès de particules dans le réacteur provoque une limitation de la pénétration des rayonnements de la source lumineuse utilisée.

I-5.4.2. L'effet de rayonnement incident

La réaction photocatalytique est certainement dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident. L'activation du semi-conducteur est directement corrélée avec son spectre d'absorption. En effet, il est nécessaire d'avoir une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir la bande interdite du photocatalyseur.

I-5.4.3. La concentration initiale du réactif (C)

En photocatalyse hétérogène, la concentration et la nature des polluants influent la vitesse de leur dégradation. Généralement, pour une faible concentration initiale du polluant, la

vitesse de réaction est proportionnelle à cette concentration. C'est le régime cinétique défini par l'ordre 1 par rapport à la concentration. Pour une concentration plus élevée, la vitesse de réaction atteint un palier (ordre 0) jusqu'à devenir indépendante de la concentration. La présence de ce palier est due à une saturation du catalyseur en polluant couplée à la présence des sous-produits générés durant le procédé photocatalytique. Cette saturation provoque une diminution de la vitesse de réaction.

Plusieurs travaux de recherche ont traité ce phénomène [49]. Ils ont montré que la compétition entre les polluants initiaux et les sous-produits induit la limitation de l'efficacité du procédé photocatalytique.

I-5.4.4. La température (T)

Généralement, la cinétique de dégradation photocatalytique dépend de la température du milieu réactionnel puisque l'activation de ce processus se fait par absorption d'un rayonnement lumineux par un semi-conducteur pour la création de paires électrons-trous. Par contre, pour une basse température la désorption des produits devient une étape limitante. Cette gamme de température empêche l'adsorption du réactif initial. De même pour une température élevée, la vitesse de dégradation diminue et la réaction évolue dans des conditions non favorables. L'adsorption du polluant devient alors dans l'étape limitante.

I-5.4.5. Le flux photonique

Dans la littérature, les performances des procédés photo-catalytiques sont principalement évaluées et décrites à partir des mesures de vitesse de dégradation du polluant [50]. Ces cinétiques expérimentales sont directement influencées par le flux photonique à l'origine du processus de photodégradation du polluant. La vitesse de dégradation est proportionnelle au flux photonique, ce qui confirme la nature photo-induite du processus d'activation du semi-conducteur. En revanche, au-delà d'une valeur estimée à 25 mW/cm², la vitesse devient constante due à une élévation du nombre des paires (e⁻/h⁺) photogénérées augmentant leur recombinaison [51]. Il est donc conseillé de travailler dans le domaine où cette proportionnalité est effective.

I-5.5. Propriétés photocatalytiques des borates

Le borate $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ présentait la plus grande activité photocatalytique, environ 5,2 fois celle de SnO_2 . Les particules de $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ de taille micrométrique avaient une surface relativement faible. L'examen du potentiel d'applications pratiques de photocatalyseurs a été réalisé avec plusieurs cycles d'expérience de photodégradation sous conditions identiques. L'efficacité de dégradation a diminué après le premier test de cycle à 23% en 180 min. Par conséquent, la performance photocatalytique supérieure de $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ provient probablement de sa configuration électronique intrinsèque proche de la limite de bande [52].

Chapitre II : Techniques expérimentales

Ce chapitre présente de manière succincte les différentes techniques expérimentales utilisées pour étudier la structure des orthoborate $A_2M(BO_3)_2$ ($A = Ba, Sr$; $M = Co, Ni$). A savoir la diffraction des rayons X, spectroscopie d'infrarouge et Raman, la calorimétrie différentielle à balayage, d'étude des propriétés optiques, ainsi que les mesures magnétiques et diélectriques.

II-1. Etude structurale

II-1.1. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

Les matériaux cristallins sont considérés comme des empilements d'atomes formant des plans réticulaires. Ces plans peuvent diffracter un rayonnement de petite longueur d'onde (quelques Angströms), tel que les rayons X, lorsqu'ils satisfont la condition de Bragg : le faisceau incident de longueur d'onde bien définie ne peut être diffracté par une famille de plan (h, k, l) que s'il rencontre ces plans sous un angle, dit angle de Bragg.

En effectuant une rotation de l'échantillon polycristallin, on peut faire diffracter tous ses plans réticulaires et ainsi obtenir un diffractogramme sur lequel chaque diffraction par un plan apparaît sous la forme d'une raie plus ou moins intense. Un diffractogramme est donc caractéristique d'une phase donnée.

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur quelques milligrammes de poudres. L'acquisition des données est faite pour des angles compris entre 10 et 60° par pas de $0,04^\circ$. Cette technique est utilisée pour caractériser les matériaux cristallins. Un rayonnement X de longueur d'onde λ lorsqu'il entre en collision avec un matériau cristallin, il se diffracte dans la direction du même angle d'incidence selon la loi de Bragg définie par équation (II.1):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

La pureté des phases préparées a été suivie par diffraction X, effectuée à la température ambiante sur des poudres finement broyées, à l'aide d'un diffractomètre de marque Siemens D 5000 utilisant la radiation K_α d'une anticathode de cuivre.

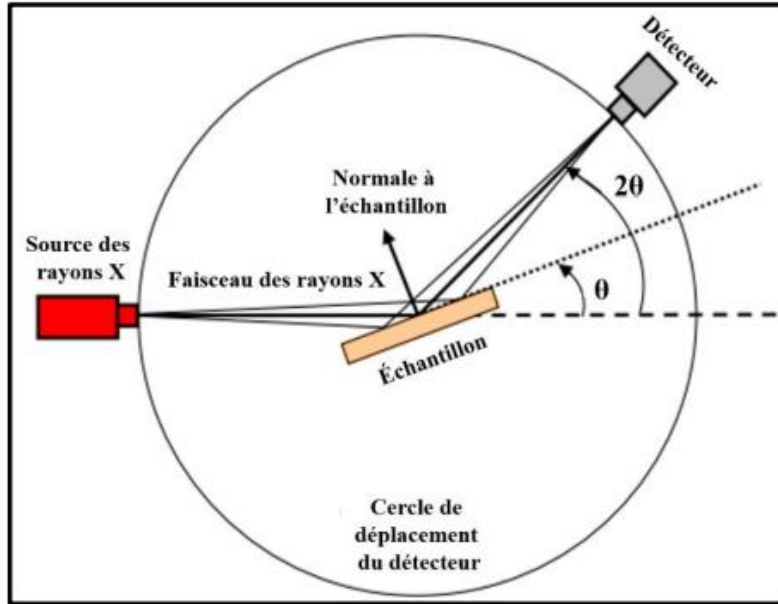


Figure II- 1: Schéma représentant la géométrie de l'analyse par DRX en mode Bragg-Brentano.

II-1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal

La Diffraction des Rayons X (DRX) sur monocristal est la technique de référence en cristallographie structurale. La connaissance de la structure moléculaire et cristalline est capitale pour tout ce qui concerne les problèmes de stéréochimie (chiralité, stéréoisomérisation ...), et d'une manière générale les relations structure-activité, et ces informations essentielles sont souvent impossibles à obtenir avec d'autres méthodes.

Cette technique repose sur l'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal soumis à un rayonnement X et les informations obtenues permettent de déterminer la structure tridimensionnelle des matériaux cristallisés.

Les monocristaux synthétisés sont caractérisés à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles d'une double source (une microsource type $I\mu S$ à anticathode Cu/50W et une microsource type $I\mu S$ à anticathode Mo/50W) (figure.II.2) au laboratoire de chimie appliquée des matériaux (LCAM) à la faculté des sciences de Rabat. Les deux sources de rayons X permettent d'adapter les mesures au type d'échantillon analysé : la source au Cu permet la détermination de structures pour les micro-cristaux (quelques dizaines de microns) et assure des

déterminations de configuration absolue optimales pour les composés organiques chiraux, la source au Mo étant pour sa part adaptée aux composés fortement absorbants.

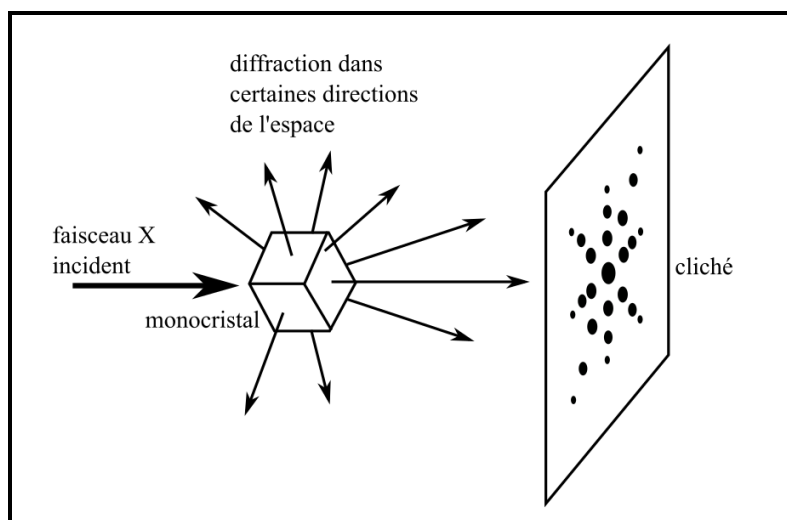


Figure II- 2: Schéma représente l'orientation cristallographique des monocristaux.

II-2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique de caractérisation qui consiste à suivre le comportement thermique d'un matériau donné, en étudiant la quantité de chaleur dégagée ou absorbée lorsque celui-ci subit des transitions physiques ou chimiques.

La méthode DSC consiste à déterminer la variation d'enthalpie d'un échantillon, en mesurant le flux de chaleur nécessaire pour conserver l'égalité entre sa température et celle d'un matériau référence inerte, dont les propriétés physiques ne subissent pas de changement dans le domaine de température étudié (figure.II.3). Ces variations de flux de chaleur correspondent aux variations de la chaleur spécifique de l'échantillon.

Les mesures DSC sont réalisées en utilisant un appareil de type Setaram121. Les thermogrammes ont été enregistrés sous atmosphère d'argon dans une plage de températures comprise entre 25 et 800°C, avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10 °C/min.

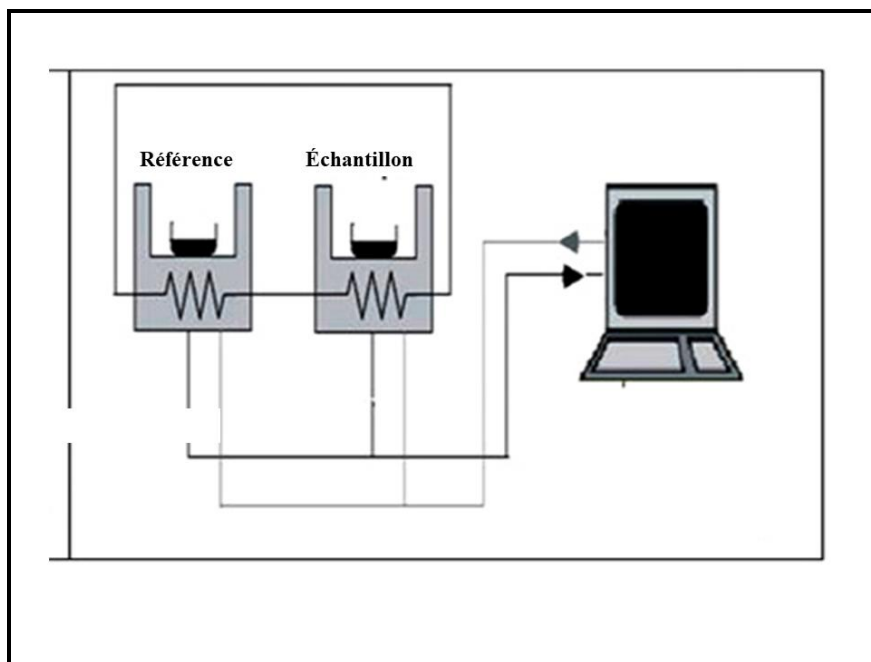


Figure II- 3: Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

II-3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'étude par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir certaines informations sur l'organisation structurale des matériaux. Les bandes d'absorption étant directement reliées à la constante de force de la liaison entre noyaux atomiques. Les groupements moléculaires ou les réseaux constituant d'un composé cristallin ou vitreux possèdent un certain nombre de modes de vibration caractéristiques. Leurs fréquences de vibration sont déterminées par les masses des atomes constituant, les forces interatomiques et la géométrie des arrangements, c'est-à-dire la structure. Les vibrations modifient le moment électrique dipolaire, ce qui entraîne l'absorption des ondes électromagnétiques dans la région de 8.10^{-7} à 10^{-3} m qui correspond au domaine de la spectroscopie infrarouge.

Les spectres des échantillons sont réalisés entre une gamme d'enregistrement entre $400-4000$ cm^{-1} à l'aide d'un appareil de type Bruker Platinum-ATR fonctionnant en mode transmittance (figure.II.4).



Figure II- 4: Spectroscopie infrarouge (Bruker Platinum-ATR apparatus).

II-4. Spectroscopie de diffusion Raman

Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν loin des fréquences de résonance optique, une partie de ce faisceau est transmise, une autre est réfléchie, et une infime partie est diffusée dans toutes les directions. L'analyse spectrale de ce rayonnement diffusé montre que la majeure partie possède la même fréquence que l'onde incidente (diffusion élastique Rayleigh), et une très faible quantité (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} fois l'intensité incidente) est diffusée inélastiquement à des fréquences différentes 1, 2, ..., i ; c'est l'effet Raman. Ces nouvelles fréquences de vibrations sont la conséquence de changements de polarisabilité, induits par le champ électrique de l'onde excitatrice, selon l'équation (II.2):

$$P_{induit} = \alpha \cdot E \text{ (II.2)}$$

avec E oscillant à la fréquence i de sorte que :

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_i t) \text{ (II.3)}$$

Il y aura une activité Raman lorsque la dérivée de la polarisabilité par rapport à la coordonnée normale Q sera non nulle, c'est-à-dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule. Dans ce cas, nous avons :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial Q}\right) = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \cdot E \quad (\text{II.4})$$

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)^2 \quad (\text{II.5})$$

Deux processus de diffusion interviennent dans l'effet Raman (figure II.5). Le premier est caractérisé par une diffusion d'un niveau vibrationnel inférieur vers un niveau supérieur (effet Stokes) alors que le second correspond à une diffusion d'un niveau vibrationnel supérieur vers un niveau inférieur (effet anti-Stokes).

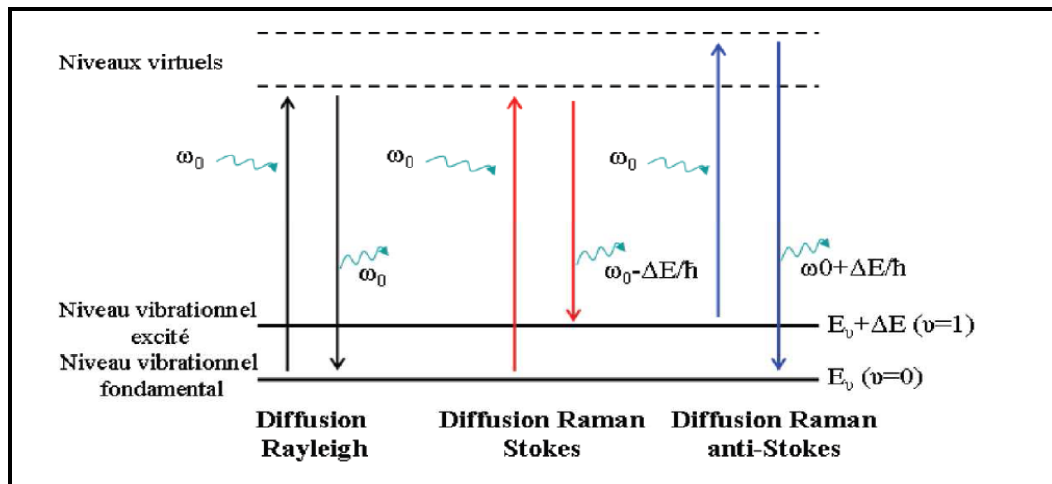


Figure II- 5: Schéma des processus de diffusion Rayleigh, Raman Stokes et anti-Stokes.

Les fréquences spectrales mesurées sont exprimées en décalage de nombre d'onde ou décalage Raman défini comme la différence des nombres d'onde incident et diffusé $= 0 - (0-i) = i$. Le spectre des changements de fréquences est donc caractéristique de l'échantillon, mais pas de la source utilisée. En conséquence, les déplacements Raman sont reliés aux propriétés moléculaires du composé étudié et correspondent aux fréquences de vibrations de la molécule. L'utilisation de la distribution de Boltzmann permet de rendre compte correctement du rapport d'intensité entre les raies Stokes et anti-Stokes : les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes.

Les spectres Raman ont été collectés entre 200 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} à température ambiante à l'aide d'un spectromètre module Raman TF FRA 106/S. La résolution spectrale typique utilisée avec ce système est de 3 cm^{-1} .

II-5. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie (UV-Vis-PIR) est une technique d'analyse quantitative, permettant d'étudier les propriétés optiques (absorbance, transmittance et réflectance) et d'observer les transitions vibrationnelles et électroniques des liquides et des solides.

Afin de mesurer la réflectance globale d'un échantillon solide, ce dernier est placé derrière la sphère d'intégration. La lumière provenant de la source est réfléchiée par l'échantillon puis la surface interne de la sphère d'intégration, avant d'atteindre le détecteur. Ce processus permet ainsi de mesurer la réflectance diffuse de l'échantillon. De plus, la réflectance spéculaire peut être à son tour obtenue à partir des données de réflectance globale et diffuse :

$$R_{\text{diffuse}} = R_{\text{globale}} - R_{\text{spéculaire}} \quad (\text{II.6})$$

Les spectres ont été enregistrés en mode réflectance par rapport aux longueurs d'onde à température ambiante, dans le but d'estimer la nature de la valeur de l'énergie de gap E_g des différents matériaux synthétisés.

Les spectres optiques des échantillons, préparés sous forme de pastilles, ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre de type Jasco V-670, équipé d'une sphère d'intégration 150 mm de type ILN-925.

II-6. Mesures diélectriques et spectroscopie d'impédance diélectriques

La cellule de mesures diélectriques comporte un pont de mesure Hewlett Packard HP4284, une cellule de mesure un four et un thermocouple.

Le pont de mesure est caractérisé par sa large gamme de fréquences (10 Hz à 1MHz) et permet de mesurer une large plage de valeurs de capacités variant du pF à plusieurs centaines de nF tout en maintenant une bonne précision.

Les mesures diélectriques ont été effectuées dans une large plage de fréquences et l'évolution thermique des grandeurs diélectriques a été mesurée pour des températures comprises entre 25 et 600°C à trois fréquences 10 kHz, 100 kHz et 1000 kHz.

Les mesures de la capacité (C) et des pertes diélectriques ($\tan \delta$) permettent la détermination des valeurs de la constante diélectrique appelée ainsi permittivité relative (ϵ'_r) et de la conductivité ionique (σ).

La capacité C affichée sur le pont de mesure est la somme de la capacité propre de l'échantillon C_e et de cellule à vide C_0 :

$$C = C_e + C_0 \quad (\text{II.7}) \quad \text{ou} \quad C_e = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S/e \quad (\text{II.8})$$

$$\epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{e}{S} \cdot (C - C_0) \quad (\text{II.9}) \quad \text{et} \quad \sigma = 2\pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \tan(\delta) \quad (\text{II.10})$$

Ou f est la fréquence de mesure, ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, alors que S et e sont respectivement la surface et épaisseur de l'échantillon (pastille).

Chacun des échantillons a été comprimé à l'aide d'une presse hydraulique sous forme de pastille, frittée ensuite à une température de 850°C. Les faces planes opposées de l'échantillon sont recouvertes de couches conductrices de laque d'argent afin de réaliser un condensateur plan et d'assurer le contact électrique.

La pastille séchée est placée entre deux électrodes en platine, liées à des fils de même nature assurant la continuité électrique jusqu'à l'extérieure de la cellule (Figure II-7).

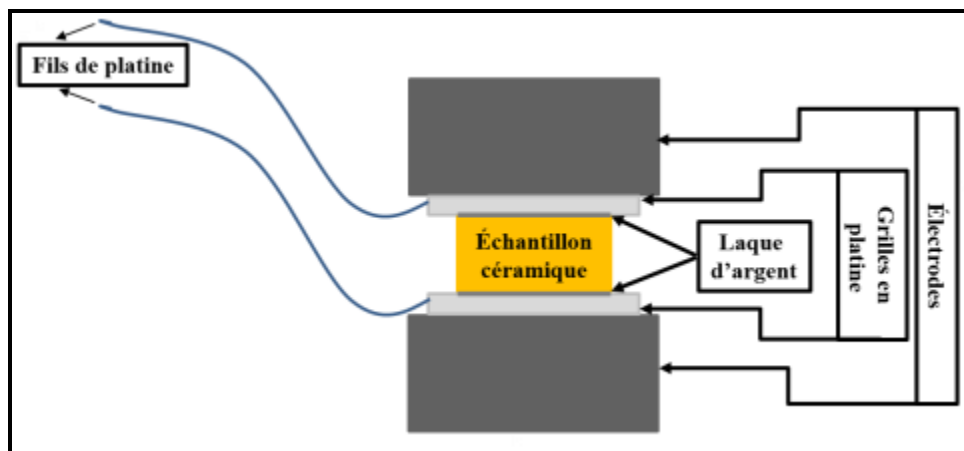


Figure II- 6: Schématisation du montage de la cellule de mesures diélectriques.

II-7. Mesures magnétiques

Les mesures d'aimantation $M(H,T)$ sont effectuées à l'aide d'un magnétomètre (SQUID magnétomètre (Quantum design VSM Detection Module)) du Centre de recherche Paul Pascal CRPP-CNRS de Bordeaux. Cet appareil, permet également la détermination de l'anisotropie et la successibilité magnétiques, est contrôlé l'aide d'un système informatique. Lors de la mesure de l'aimantation, l'échantillon est déplacé dans un champ magnétique homogène entre deux bobines de détection. Le champ magnétique est produit à l'aide d'une bobine supraconductrice en Nb-Ti permettant d'atteindre un champ de 10 T. La mesure est basée sur la détection de la variation de flux magnétique induit par un brusque déplacement de l'échantillon parallèlement au champ magnétique présent entre les bobines. Cette variation de flux, proportionnelle au moment magnétique par unité massique de l'échantillon, engendre un fort électromoteur intégré sur tout le déplacement de l'échantillon. Le schéma magnétomètre SQUID est illustré sur la figure II-7.

Les mesures magnétiques sont effectuées à basses températures dans un intervalle allant e 1.5 à 300 K. L'échantillon en poudre est placé dans un porte échantillon en plastique (0.5cm^3).



Figure II- 7: Magnétomètre SQUID (module de détection VSM Quantum design).

Chapitre III : Synthèse et caractérisations des nouveaux orthoborates

$A_2M(BO_3)_2$ ($A = Ba, Sr$) et $M = (Co, Ni)$.

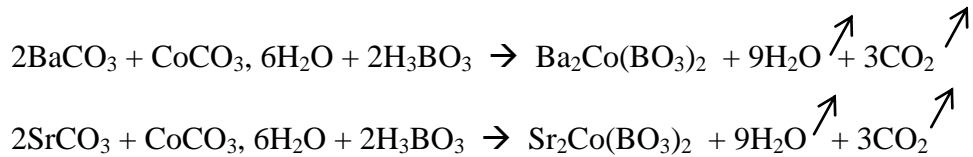
Ce chapitre concerne l'élaboration et l'investigation des nouveaux orthoborates $A_2M(BO_3)_2$; $A = Ba^{2+}, Sr^{2+}$ et $M = Co^{2+}, Ni^{2+}$. Nous présenterons la synthèse, l'étude structurale et les caractérisations physico-chimiques de ces nouveaux matériaux. La diffraction des rayons X, l'analyse thermique par DSC, la spectroscopie IR et Raman, les propriétés optiques et les propriétés magnétiques et diélectriques de ces borates ont été étudiées. Nous décrirons les différents résultats obtenus.

III-1. Synthèse des composés $A_2M(BO_3)_2$ $A = Ba, Sr$; $M = Co, Ni$

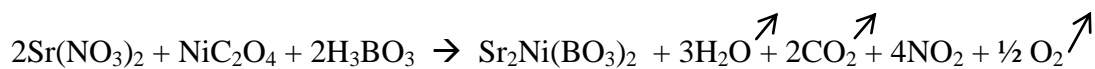
III-1.1. Produits de départ

Les produits de départ utilisés pour la synthèse des différents échantillons sont des produits commerciaux tels que $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CoCO_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, NiC_2O_4 et H_3BO_3 (sigma-aldrich) titrant au moins 99.5% de pureté.

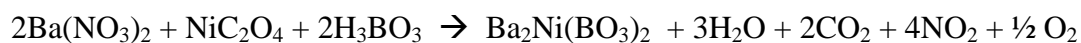
Les poudres de $Ba_2Co(BO_3)_2$ et $Sr_2Co(BO_3)_2$ sont obtenues par réaction à l'état solide, entre un mélange de l'acide borique et les carbonates de baryum $BaCO_3$, de strontium $SrCO_3$ et les carbonates de cobalt $CoCO_3 \cdot 6H_2O$, suivant la réaction chimique :



La poudre $Sr_2Ni(BO_3)_2$ est obtenue à partir du mélange entre les nitrates de strontium $Sr(NO_3)_2$ et l'acide borique H_3BO_3 et oxalate de nickel NiC_2O_4 suivant la réaction suivante :



La phase $Ba_2Ni(BO_3)_2$ est obtenue à partir du mélange entre les carbonate de baryum $Ba(NO_3)_2$ et l'acide borique H_3BO_3 et oxalate de nickel NiC_2O_4 suivant la réaction suivante :



III-1.2. Protocole de synthèse des poudres et des monocristaux

Les orthoborates étudiés ont été synthétisés par réaction chimique à l'état solide du mélange en proportions stoechiométriques des produits de départ. Une fois pesés, les précurseurs sont intimement mélangés par broyage dans un mortier en agate en présence d'éthanol, afin de favoriser l'homogénéité du mélange et parfaire la réaction de synthèse. Le mélange est ensuite introduit dans un creuset en platine pour être traité progressivement à 200°C, 400°C, 600°C afin d'éliminer les produits volatiles et faire la calcination à 800 °C. La poudre est refroidie lentement jusqu'à la température ambiante.

Les monocristaux ont été synthétisés à partir de la poudre des orthoborates $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$. Le mélange a été chauffé à 1200 °C et maintenu pendant 2h pour que la poudre soit complètement fondue d'une manière homogène, puis refroidi à 900 °C avec une vitesse de 5 °C/h.

Plusieurs essais ont été réalisés par la voie hydrothermale pour obtenir les monocristaux des phases $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$, cependant aucune phase pure n'a été obtenue.

III-2. Etude structurale des monocristaux $\text{A}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ (A= Ba, Sr)

III-2.1. Structure cristalline de $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$

La structure du monocristal de $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ est différente de celle des orthoborates décrits dans la partie bibliographique. Ce composé cristallise dans une structure monoclinique avec un groupe d'espace $C2/m$. Les paramètres de la maille sont présentés dans le tableau III- I.

Le tableau III-II montre les positions de Wyckoff. Les deux atomes d'oxygène O1 et O3 se trouvent dans des positions générales du groupe d'espace $C2/m$. Tous les atomes sont situés sur un plan miroir (position de Wyckoff 4i). Au sein de la maille monoclinique, les principales unités constitutives de la structure cristalline sont les plans trigonaux BO_3 , les cations Co^{2+} à cinq coordinations et les deux différents cations Ba^{2+} à neuf coordinations.

Les principales longueurs et les angles des liaisons angles de liaison sont rapportés au tableau III-III.

Les anions borates sont isolés les uns des autres. Les anions $(B_{(2)}O_3)^{3-}$ et les polyèdres $[CoO_5]$ partagent une arête pour former un groupe $\{BCoO_6\}$. Les anions $(B_{(1)}O_3)$ et les polyèdres $[CoO_5]$ partagent une arête pour former le deuxième groupe $\{BCoO_6\}$. L'anion $(B_{(1)}O_3)^{3-}$ est relié par ses sommets à trois groupes $\{BCoO_6\}$ différents. Cette disposition conduit à la formation de rangées ramifiées s'étendant parallèlement à la direction $[010]$, comme le montre la figure III-1. Les rangées sont liées par des paires de polyèdres $[BaO_9]$ dans un arrangement tridimensionnel, comme le montre la figure III- 1.

La légère déviation des atomes de bore d'un environnement planaire par les atomes d'oxygène se reflète dans la déviation maximum de 0,007 (3) Å pour B1 comparé à B2 qui est de 0,019 (3) Å. Les distances moyennes B1-O = 1,384 Å et B2-O = 1,387 Å sont similaires à celles trouvées dans d'autres borates $A_2M(BO_3)_2$ où les liaisons B-O varient entre 1,325 et 1,411 Å [53].

Tableau III- I: Détails expérimentaux du cristal $Ba_2Co(BO_3)_2$.

Formule chimique	$Ba_2Co(BO_3)_2$
M_r	451.23
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinic, $C2/m$
Température (K)	296
a, b, c (Å)	11.9784 (4), 5.3256 (2), 10.3220 (3)
β (°)	117.494 (1)
V (Å ³)	584.10 (3)
Z	4
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	16.11
Crystal size (mm)	0.36 × 0.27 × 0.20
Collecte des données	
Diffractometer	Bruker D8 VENTURE Super DUO
correction d'absorption	Multi6scan (SADABS. Krause et al. 2015)
Nombre de mesures, indépendantes et observés [$I > 2\sigma(I)$] reflections	12996, 1392, 1391

R_{int}	0.032
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.806
Affinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.015, 0.032, 1.41
No. des reflections	1392
No. des parametres	62
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	1.73-1.12

Tableau III- II: Positions atomiques de la structure de $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$

Atome	Wyckoff	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ba1	4i	0.59045 (2)	0.0000	0.39992 (2)	0.00728 (3)
Ba2	4i	0.82862 (2)	0.0000	0.84816 (2)	0.00842 (3)
Co1	4i	0.61034 (2)	0.5000	0.79448 (3)	0.00763 (4)
O1	8j	0.53713 (8)	0.2258 (16)	0.87137 (9)	0.00905 (12)
O3	8j	0.63351 (9)	0.27935 (17)	0.63956 (10)	0.01045 (13)
O2	4i	0.79532 (13)	0.5000	0.93651 (17)	0.0150 (2)
O4	4i	0.64457 (14)	0.5000	0.44005 (16)	0.0118 (2)
B1	4i	0.90596 (15)	0.5000	1.06256 (19)	0.0065 (2)
B2	4i	0.63580 (16)	0.5000	0.56852 (19)	0.0074 (2)

Tableau III- III : Distance et les angles de la structure $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

Ba1—O2 ⁱ	2.7239 (9)	Ba2—O1 ^{ix}	2.9664 (9)
Ba1—O2	2.7239 (9)	Ba2—O4 ^v	3.1362 (13)
Ba1—O4	2.7266 (3)	Ba2—O3 ^{viii}	3.1923 (17)
Ba1—O4 ⁱⁱ	2.7266 (3)	B1—O1 ^{viii}	1.3948 (12)
Ba1—O1 ⁱⁱⁱ	2.7701 (9)	Co1—O2 ^x	2.1037 (9)
Ba1—O1 ^{iv}	2.7701 (9)	Co1—O3	2.0148 (14)
Ba1—O4 ^v	2.8218 (15)	Co1—O1 ^x	2.0436 (9)
Ba1—O2 ⁱⁱⁱ	2.9272 (9)	Co1—O2	2.1036 (9)

Ba1—O2 ^{iv}	2.9272 (9)	Co1—O1	2.0436 (9)
Ba2—O2 ⁱ	2.7685 (9)	O4—B2—O2 ^x	122.39 (7)
Ba2—O1 ^{vi}	2.8063 (8)	O4—B2—O2	122.39 (7)
Ba2—O1 ^{vii}	2.8063 (8)	O2 ^x —B2—O2	115.17 (14)
Ba2—O3	2.9012 (7)	O3—B1—O1 ^{xiv}	120.46 (7)
O2 ^{viii} —Co—O1 ^{xi}	104.04 (3)	O1—Co—O3 ^{xi}	157.75 (13)
O2 ^{viii} —Co—O1	104.04 (3)	O2 ^{viii} —Co—O3	93.78 (13)
O1 ^{xi} —Co—O1	91.26 (3)	O1 ^{xi} —Co—O3	157.75 (13)
O2 ^{viii} —Co—O3	93.78 (3)	O1—Co—O3 ⁱ	97.30 (13)
O1—Co—O3	97.30 (3)	O3 ^{xi} —Co—O3	67.60 (13)

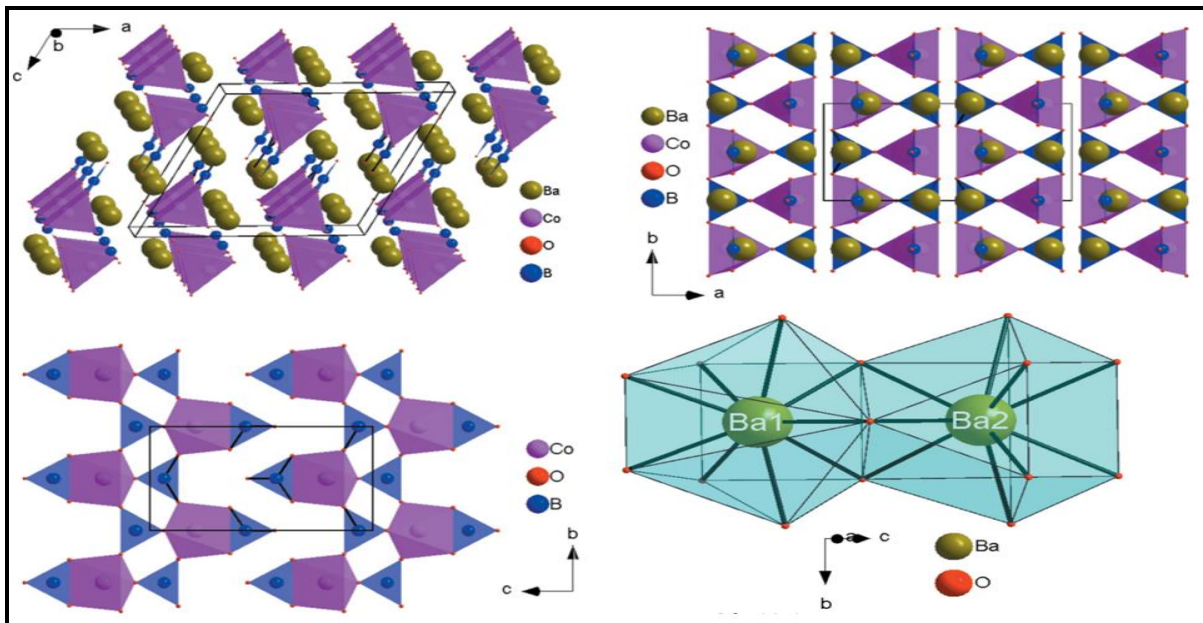


Figure III- 1 : Structure cristalline de $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

Pour avoir une idée sur la géométrie du polyédre CoO_5 de la phase $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ nous avons fait appel au paramètre τ_5 , qui permet de distinguer si un atome à cinq coordinations se trouve dans un environnement bipyramidal à base triangulaire ou pyramidal à base carrée [54].

$$\text{Avec} \quad \tau_5 = 0,01667 \alpha + 0,01667\beta$$

Où $\beta > \alpha$ sont les deux plus grands angles de valence du polyédre de coordination, à savoir $\text{O1-Co1-O3}^{\text{xi}} = 157,75^\circ$ et $\text{O1}^{\text{xi}}-\text{Co1-O3} = 157,75^\circ$ (tableau III-III) [code de symétrie : (xi) x, y + 1,

z]. Un environnement pyramidal à base carrée est obtenu pour le cation Co^{2+} dans la structure du composé $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$. Chacun des deux cations de baryum est entouré de neuf atomes d'oxygène formant des polyèdres déformés avec des distances moyennes pour Ba1-O et Ba2-O de 2,791 et 2,891 Å respectivement.

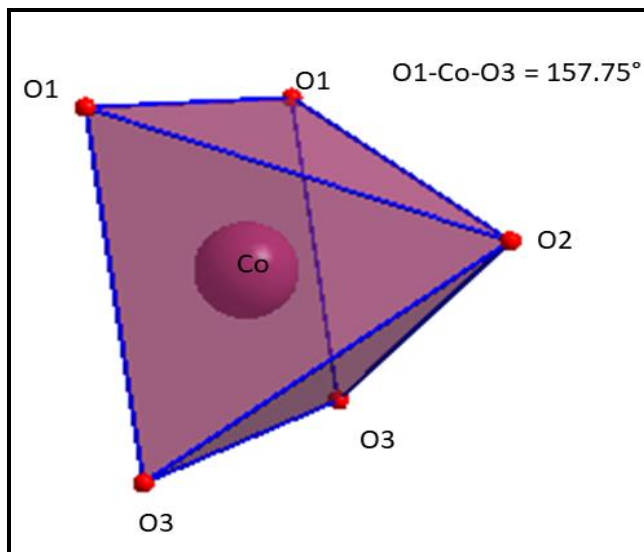


Figure III- 2: Représentation de la pyramide à base carrée CoO_5

III-2.2. Structure cristalline de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$

Le borate $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ cristallise dans une maille monoclinique avec un groupe d'espace $C2/m$, les paramètres sont représentés dans les tableaux III-IV et III-V. Les unités principales dans cette structure sont des plans triangulaires de BO_3 , les octaèdres de CoO_6 ainsi que les polyèdres SrO_9 .

Dans cette structure, les cations sont ordonnés sous forme de chaîne le long de l'axe (a), et la connexion de l'octaèdre CoO_6 et du triangle BO_3 se fait via un sommet commun formant des couches parallèles au plan (001) avec l'unité principale $\text{Co}(\text{BO}_3)_6$ (figure III- 3). Une vue tridimensionnelle de la structure cristalline le long de l'axe (c) montre que chaque triangle BO_3 est connecté à trois octaèdres CoO_6 différents et les cations strontium apparaissent dans des canaux parallèles à l'axe (b) (figure III-3). En fait, les ions strontium se situent à la surface des couches qui sont empilées le long de l'axe (c).

Le triangle BO_3 est légèrement déformé comme l'indiquent les distances B-O et les angles O-B-O résumés dans le tableau III-V. Parmi, Les six atomes d'oxygène entourant le Co, quatre

sont situés à la distance de 2.088(2) Å et les deux autres sont à la distance de 2.212(3) Å. La figure III-4 présente les octaèdres isolés CoO₆, il existe une symétrie selon axe (a) qui met en jeu les élongations des liaisons Co-O^{xi} et Co-O^{vii}. Cet allongement des deux liaisons le long de l'axe (a) est accompagné d'un raccourcissement des quatre liaisons dans le plan bc.

Les atomes de Sr ont un environnement de coordination typique avec neuf atomes d'oxygène qui forment le polyèdre SrO₉ avec des distances Sr-O qui varient de 2.584(2) Å à de 2.712 (2) Å. La structure de Sr₂Co(BO₃)₂ est isomorphe aux borates Ba₂Cd(BO₃)₂ [23], Ba₂Ca(BO₃)₂ [22], et Sr₂Mg(BO₃)₂ [55], caractérisés par des polyèdres AO₉, des octaèdres MO₆ et des triangles BO₃.

Cependant, il est intéressant de comparer cette structure avec celle de son homologue Ba₂Co(BO₃)₂. A l'exception du groupe d'espace et du triangle BO₃, les deux structures sont différentes. En effet, les différences pertinentes est la coordinence octaédrique du cobalt dans la présente structure, au lieu d'une pyramide à base carrée dans celle de Ba₂Co(BO₃)₂. Le cation Sr²⁺ est localisé dans une seule coordinence 9, alors que dans le composé similaire au Ba²⁺, les ions baryum sont situés sur deux sites différents de même coordinence. Nous notons d'après les tableaux des paramètres de la maille que le borate Ba₂Co(BO₃)₂ possède un paramètre double par rapport au borate Sr₂Co(BO₃)₂ ce qui double sa multiplicité (Z) en 4.

Tableau III- IV: Données cristallographiques et expérimentales de base pour le composé Sr₂Co(BO₃)₂

Formule chimique	Sr ₂ Co(BO ₃) ₂
<i>M_r</i>	173.36
Système, groupe d'espace	Monoclinic, <i>C2/m</i>
<i>a, b, c</i> (Å)	9.1096 (8), 5.1412 (4), 6.1040 (5)
β (°)	117.965 (3)
<i>V</i> (Å ³)	252.50 (4)
<i>Z</i>	2
Radiation type	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	13.66
Collecte des données	
No. of measured, independent and	9953, 1118, 1071

observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	
R_{int}	0.059
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.993
Affinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.045, 0.141, 1.23
No. des reflections	1118
No. des parametres	32
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	2.17, -6.11

Tableau III- V: Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope ou isotrope équivalent (\AA^2) de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

Atom	Wyck	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sr	4i	0.79223 (3)	1.0000	0.81473 (5)	0.00638 (11)
Co	2c	0.5000	0.5000	0.5000	0.00566 (13)
O1	8j	0.5290 (2)	0.7688 (3)	0.7738 (4)	0.0075 (2)
O2	4i	0.2745 (3)	1.0000	0.6626 (5)	0.0087 (3)
B	4i	0.4417 (4)	1.0000	0.7392 (6)	0.0054 (4)

Tableau III- VI: Paramètres géométriques sélectionnés de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ (\AA , $^\circ$)

Sr—O1	2.5812 (16)	Co—O1 ^{viii}	2.0875 (17)
Sr—O1 ⁱ	2.5812 (16)	Co—O1	2.0875 (17)
Sr—O1 ⁱⁱ	2.652 (2)	Co—O1 ^{ix}	2.0875 (17)
Sr—O1 ⁱⁱⁱ	2.6523 (19)	Co—O1 ^x	2.0875 (17)
Sr—O1 ^{iv}	2.6703 (17)	Co—O2 ^{xi}	2.216 (2)
Sr—O1 ^v	2.6703 (17)	Co—O2 ^{vii}	2.216 (2)
Sr—O1 ^{vi}	2.683 (3)	B—O1 ⁱ	1.390 (2)
Sr—O2 ^{vii}	2.7121 (9)	B—O1	1.390 (2)
Sr—O2 ^{iv}	2.7121 (9)	B—O2	1.368 (4)
O3—Co—O3	82.904(1)	O3—Co—3	179.987(2)
O3—Co—O3	97.096(1)	O3—Co—O4	97.096(1)

O3—Co—O4	179.987(2)	O3—Co—O3	92.935(1)
O3—Co—O3	92.935(1)	O3—Co—O4	87.065(2)
O3—Co—O4	87.065(2)	O3—Co—O3	82.904(1)
O3—Co—O4	87.065(2)	O3—Co—O4	87.065(2)
O3 ⁱ —Co—O4	92.935(1)	O3—Co—O4	92.935(1)
O4—Co—O4	180	O2—B—O1 ⁱ	121.20 (13)
O1 ⁱ —B—O1	117.5 (3)		

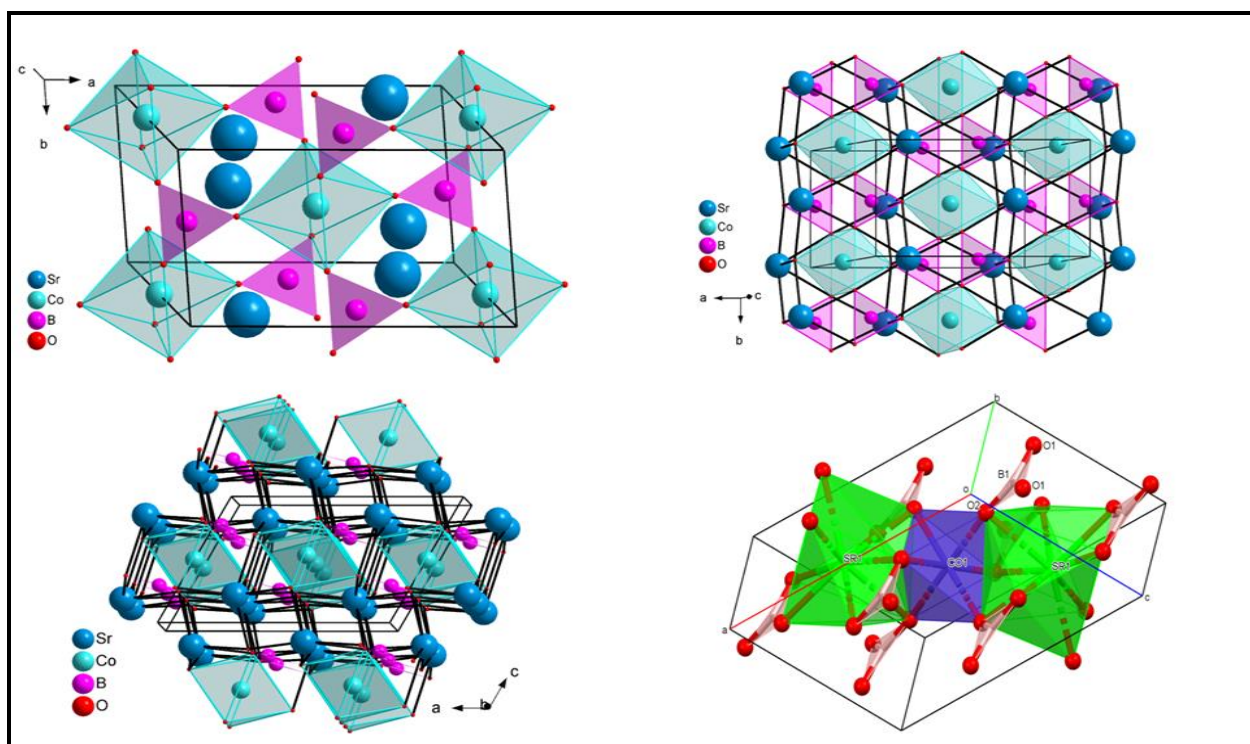


Figure III- 3: Structure cristalline de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

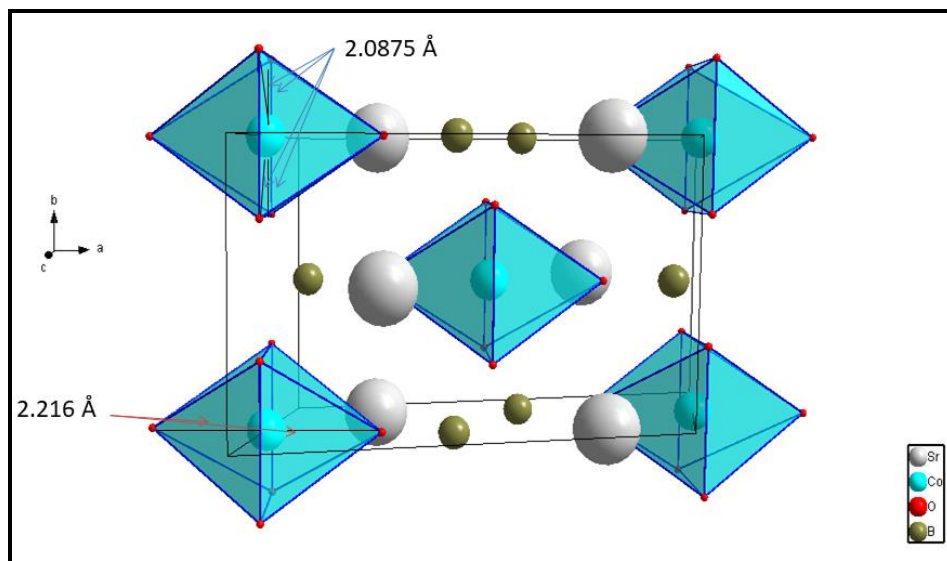


Figure III- 4: structure de CoO_6

III-3. Diffraction des rayons X sur poudre des orthoborates $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$ (A= Ba, Sr ; M = Co, Ni)

La diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante (25°C) montre que les borates synthétisés $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$ ont été indexés dans une maille monoclinique avec un groupe d'espace $\text{C}2/\text{m}$ (les figures III- 5, 6). Le tableau III-VII représente les paramètres des phases synthétisés, qui sont calculés à partir des diffractogrammes enregistrés, puis affinés numériquement par la méthode des moindres carrés (programmes AFMPOU).

D'après le tableau III-VII nous pouvons déduire que l'orthoborate $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ possède un paramètre double par rapport aux autres borates de même structure, ce qui génère l'apparition de nouvelles raies de diffraction. Les composés $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ sont iso-structuraux avec les orthoborates $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ba}_2\text{Cd}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$, discutés au (chapitre I).

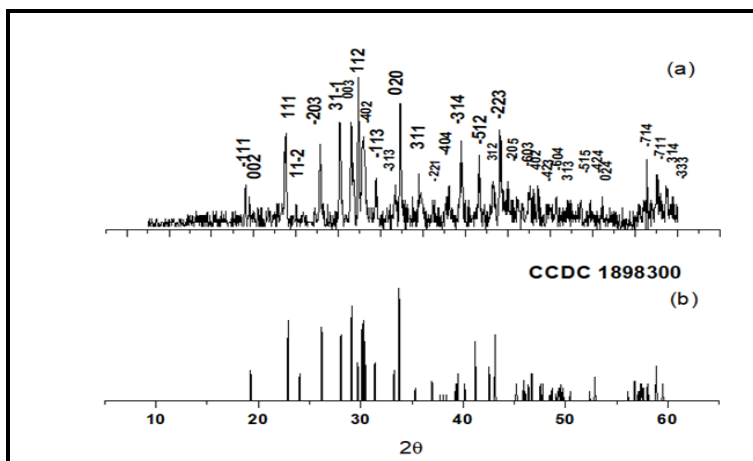


Figure III- 5: Spectres de diffraction des rayons X de la poudre (a) $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, (b) le cristal $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

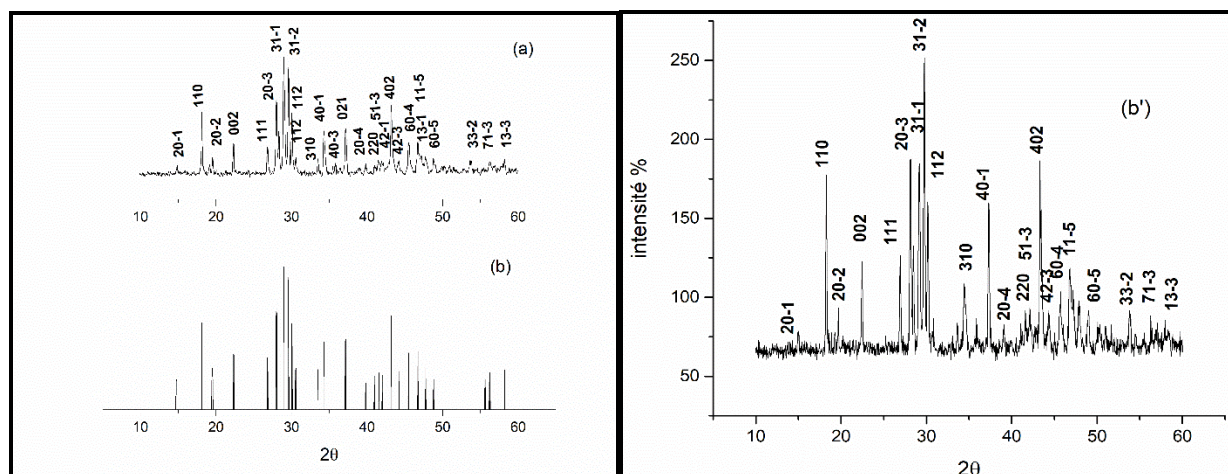


Figure III- 6: Spectres de diffraction des rayons X de la poudre (a) $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$, (b), (b') pour le borate $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ poudre et monocristal avec CCDC 1971617.

Tableau III- VII: Paramètres cristallins des orthoborates $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
$\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$				
$\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$	12.027(7)	5.340(1)	10.295(9)	117.228(3)
$\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$	9.109(6)	5.142(2)	6.104(9)	117.965(3)
$\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$	10.109(6)	5.432(2)	6.094(1)	116.700(4)

III-4. Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR) des orthoborates $A_2M(BO_3)_2$

Les structures cristallines des borates $A_2Co(BO_3)_2$ montrent l'existence des groupements BO_3 . Le but de la caractérisation par la spectroscopie infrarouge est de déterminer les différentes vibrations du groupement BO_3 des poudres de $A_2M(BO_3)_2$. Figure III- 7 montre les spectres infrarouges des orthoborates $A_2M(BO_3)_2$ étudiés.

Tous les spectres montrent les bandes d'absorption attribuées aux groupements BO_3^{3-} . Nous distinguons les différents types vibrationnels de BO_3^{3-} , le tableau III-VIII résume les valeurs de bandes relevées de ces différents spectres.

Pour le borate $Ba_2Co(BO_3)_2$ (figure III-7. (a)) nous avons constaté que les longueurs d'onde inférieure à 560 cm^{-1} proviennent principalement des modes dynamiques du réseau. Les bandes fortes observées au-dessus de 1171 cm^{-1} et les bandes à 1384 , 1350 et 1043 cm^{-1} sont attribuées au mode d'élongation de la liaison B-O dans les groupes triangulaires BO_3 . Les bandes observées à 961 et 907 cm^{-1} correspondent à l'élongation symétrique de BO_3^{3-} . Les bandes enregistrées de 800 à 600 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de flexion des unités BO_3^{3-} .

Le spectre d'analyse infrarouge de la poudre de $Sr_2Co(BO_3)_2$ est représenté sur la figure III- 7(b). Les bandes dans la gamme $1400-1100\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à l'élongation asymétrique de la liaison B-O dans les groupes BO_3 . La bande à 1005 cm^{-1} est due aux l'élongation symétriques des unités BO_3 . Les bandes enregistrées dans l'intervalle $794-624\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de déformation de B-O-B dans BO_3 et les bandes enregistrées à basse fréquence dans la gamme $582-433\text{ cm}^{-1}$ proviennent principalement des modes dynamiques du réseau.

Le spectre infrarouge de la poudre de $Sr_2Ni(BO_3)_2$ est donné sur la figure III- 7(c). Les bandes enregistrées dans le domaine $1353-1115\text{ cm}^{-1}$ correspondent à l'élongation asymétrique de la liaison B-O dans les groupes BO_3 . La raie notée à 1003 cm^{-1} est due aux l'élongation symétrique des groupes BO_3 . Les bandes observées dans la gamme $794-724\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de flexion de B-O-B dans BO_3 et les bandes 661 , 622 et 605 cm^{-1} sont attribués au mode d'élongation de la liaison Ni-O. La bande enregistrée à la fréquence d'environ 486 cm^{-1} est due aux modes dynamiques de réseau.

Nous pouvons résumer que les bandes observées dans la région 1400-1043 cm^{-1} correspondent à l'élongation asymétrique ν_{as} B-O de BO_3 . Le pic à 1005 cm^{-1} est dû aux l'élongation symétriques ν_{s} des unités BO_3 . Les bandes notées dans l'intervalle 794-624 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation de B-O-B dans BO_3 . Les bandes enregistrées aux basses fréquences dans la gamme 582-433 cm^{-1} proviennent principalement des modes dynamiques du réseau pour tous les borates étudiés [24,56–58].

Tableau III- VIII: Attributions des bandes observées des différents échantillons $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$.

Composé	Bandes observées (cm^{-1})	Attribution
$\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$	1348-1043 961-907 773-630 557	B-O l'élongation asymétrique de $(\text{BO}_3)^{3-}$ B-O l'élongation symétrique de $(\text{BO}_3)^{3-}$ B-O-B vibration de $(\text{BO}_3)^{3-}$ Mode dynamique
$\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$	1400-1100 1005 794-624 582-433	B-O l'élongation asymétrique de $(\text{BO}_3)^{3-}$ B-O l'élongation symétrique de $(\text{BO}_3)^{3-}$ B-O-B vibration de $(\text{BO}_3)^{3-}$ Mode dynamique
$\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$	1353-1150 1003 794-724 486 661-605	B-O l'élongation asymétrique de $(\text{BO}_3)^{3-}$ B-O l'élongation symétrique de $(\text{BO}_3)^{3-}$ B-O-B vibration de $(\text{BO}_3)^{3-}$ Mode dynamique Ni-O l'élongation de NiO

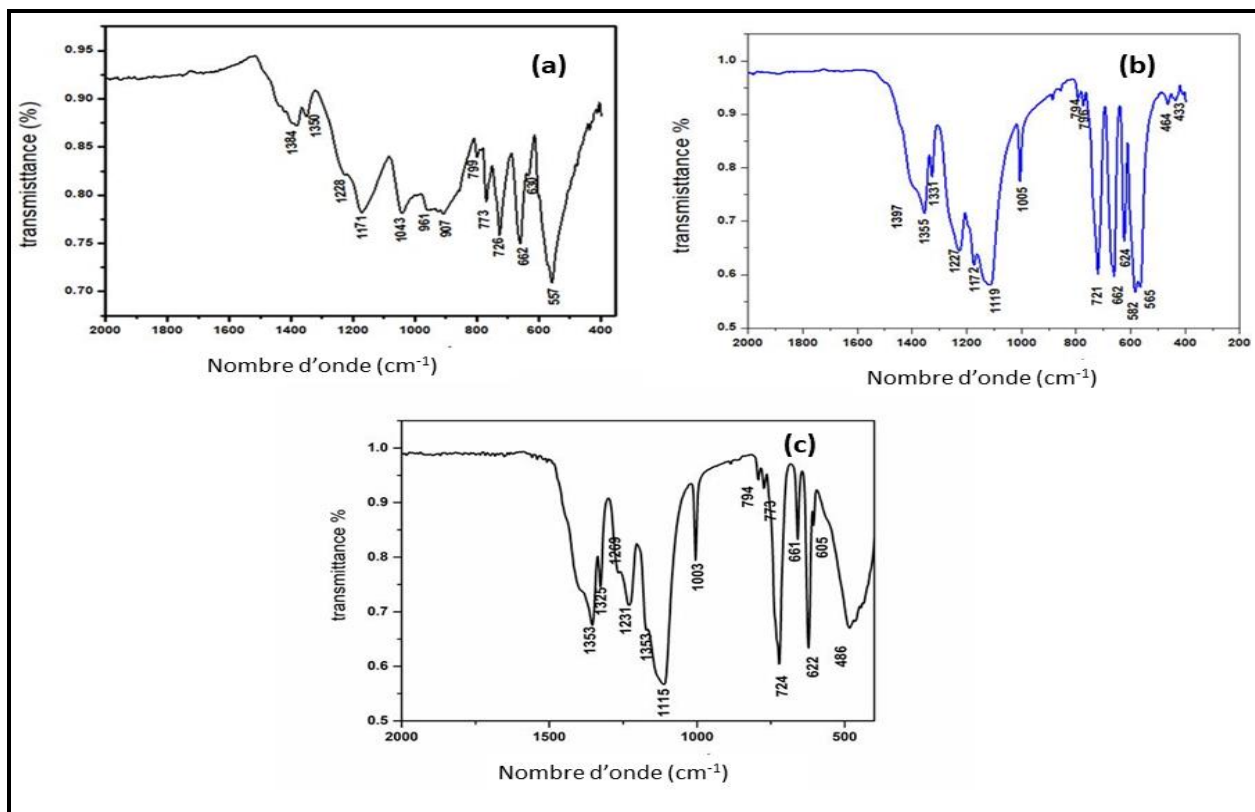


Figure III- 7 : Spectres IR des orthoborates (a) Ba₂Co(BO₃)₂, (b) Sr₂Co(BO₃)₂, (c) Sr₂Ni(BO₃)₂ sous forme de poudre.

III-4.1. Etude par spectroscopie Raman du borate Ba₂Co(BO₃)₂

La spectroscopie Raman a été effectuée pour le composé Ba₂Co(BO₃)₂, figure III- 8. Les unités BO₃ libres produisent quatre vibrations fondamentales regroupées en quatre régions distinctes : les modes 1 : symétriques (900-1000 cm⁻¹) ; 2 : modes de déformation B-O hors plan non dégénérés (650-800 cm⁻¹) ; 3 : modes d' l'élongation asymétrique doublement dégénérés (1096 cm⁻¹) et modes de déformation O-B-O dans le plan doublement dégénérés 590-680 cm⁻¹. Les bandes observées à 132 et à 310 cm⁻¹ sont attribuées aux modes de vibrations B-O-Ba. Nous avons noté que la raie Raman la plus forte pour Ba₂Co(BO₃)₂ est située à 900 cm⁻¹, correspondant à l'élongation symétrique de BO₃. En comparant avec d'autres borates, le pic correspondant à l'élongation symétrique de BO₃ est situé à 928 cm⁻¹ pour le borate Ba₂Mg(BO₃)₂ [28] et à 917 cm⁻¹ pour Sr₂Mg(BO₃)₂ [59].

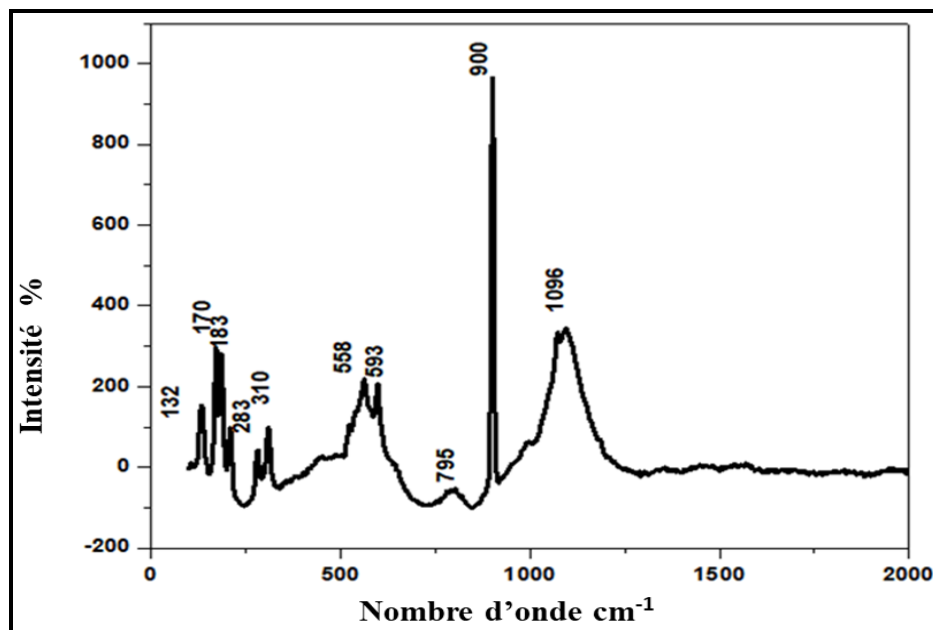


Figure III- 8: Spectre Raman du l'orthoborate Ba₂Co(BO₃)₂.

III-5. Etude morphologique (taille cristalline, MEB-EDX)

III-5.1. Détermination de la taille des cristallites

Les données enregistrées par DRX ont été aussi exploitées pour étudier la microstructure des composés Ba₂Co(BO₃)₂ et Sr₂Ni(BO₃)₂. En effet les tailles moyennes des cristallites formants ces trois échantillons ont été estimées à partir de la largeur de la raie de diffraction la plus intense.

La détermination de la taille des cristallites des trois composés Ba₂Co(BO₃)₂, Sr₂Co(BO₃)₂ et Sr₂Ni(BO₃)₂ est effectuée à partir de la diffraction des rayons X en utilisant l'équation de Scherer [60]:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Où D est la taille moyenne des cristallites en (nm), K est une constante du facteur de forme et généralement égale à 0.9, λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur du pic à mi-hauteur, θ est l'angle de Bragg.

Le tableau III- IX représente les tailles de cristallites moyennes pour les orthoborates $A_2M(BO_3)_2$, nous constatons que la taille des cristallites, calculée par la méthode de Scherer est proche de celle mesuré par la technique MEB. Nous pensons que cette variation de la taille cristalline peut être liée aux conditions de synthèse, vu que les cristallites sont formées durant le même processus de refroidissement.

Tableau III- IX: Taille de cristallites moyennes en (nm) pour les orthoborates $A_2M(BO_3)_2$.

Taille des cristallites moyennes	$Ba_2Co(BO_3)_2$	$Sr_2Co(BO_3)_2$	$Sr_2Ni(BO_3)_2$
D(nm)	40	37	38
Par MEB	44	41	42

III-5.2. Caractérisation par MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée afin d'estimer la taille des grains des échantillons polycristallins étudiés avec un agrandissement de $\times 12\,500$, $\times 25\,000$ et $\times 400\,000$.

Les micrographies MEB prises à température ambiante sont représentées sur les figures III-9,11 pour les borates $Ba_2Co(BO_3)_2$, $Sr_2Co(BO_3)_2$, $Sr_2Ni(BO_3)_2$ respectivement. Nous remarquons d'après les images enregistrées que la texture granuleuse des poudres a une forme particulière et régulières. Les micrographes montrent une croissance de nano-cristallites avec des formes prédominantes de bâtons ou tubulaires. La forme régulière des grains reflète l'homogénéité de ces trois échantillons. Ces résultats sont expliqués par le fait que chaque grain observés par le MEB est constitués d'une agglomération de nombreuses cristallites dont la taille et l'orientation sont différentes, ce qui présente la principale caractéristique des matériaux polycristallins.

Comme indiqué, les cartographies des éléments Ba, Sr, Co, Ni, B, et O montrent que ces éléments sont distribués de manière homogène dans les tiges microniques. Cette carte est une méthode qui peut être utilisée pour obtenir une vue d'ensemble de la distribution des éléments chimiques dans une zone choisie (figure III- 12).

Le tableau III- IX rassemble les tailles moyennes des cristallites calculées par l'équation de Scherer et observées par MEB. Les valeurs de diamètre moyen des tubes sont proches, ce qui confirme que les particules sont à l'échelle nanométrique.

III-5.3. Analyse élémentaire par EDX

La spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X est effectuée afin de vérifier la stœchiométrie et confirmer la pureté des orthoborates synthétisés. Les spectres EDX sont mesurés dans l'intervalle d'énergie de 0 à 15 keV, comme illustré sur les figures III-9,11. Le tableau III-X montre les pourcentages atomiques et massiques des éléments observés. Les résultats obtenus confirment la présence en quantités stœmétriques de tous les éléments, à savoir les éléments (Ba), (Sr), (B), (O), (Co) et (Ni), affirmant ainsi la composition chimique des échantillons synthétisés. De plus, l'absence de traces de tout élément étranger prouve la pureté des borates. La faible présence de carbone dans les spectres EDX est due à la bande carbone utilisée lors des analyses.

Tableau III- X: Pourcentage massique et atomique de la composition expérimentale des borates $A_2M(BO_3)_2$.

Composé	Eléments	% Massique (exp)	% Atomique (exp)
Ba₂Co(BO₃)₂	B	4.49	17.33
	O	22.83	55.49
	Co	12.5	9.06
	Ba	60.18	18.12
Sr₂Co(BO₃)₂	B	5	12.97
	O	31.59	61.53
	Co	17.12	9.05
	Sr	46.29	16.45
Sr₂Ni(BO₃)₂	B	4.95	13.95
	O	30.25	58.55
	Ni	12.82	9.75
	Sr	51.98	17.75

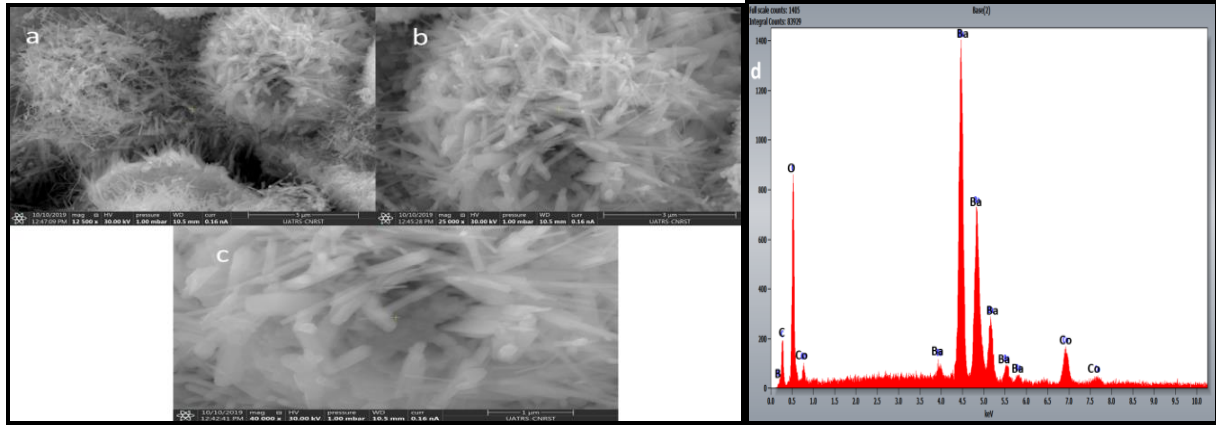


Figure III- 9 : Micrographes MEB et EDX de $Ba_2Co(BO_3)_2$.

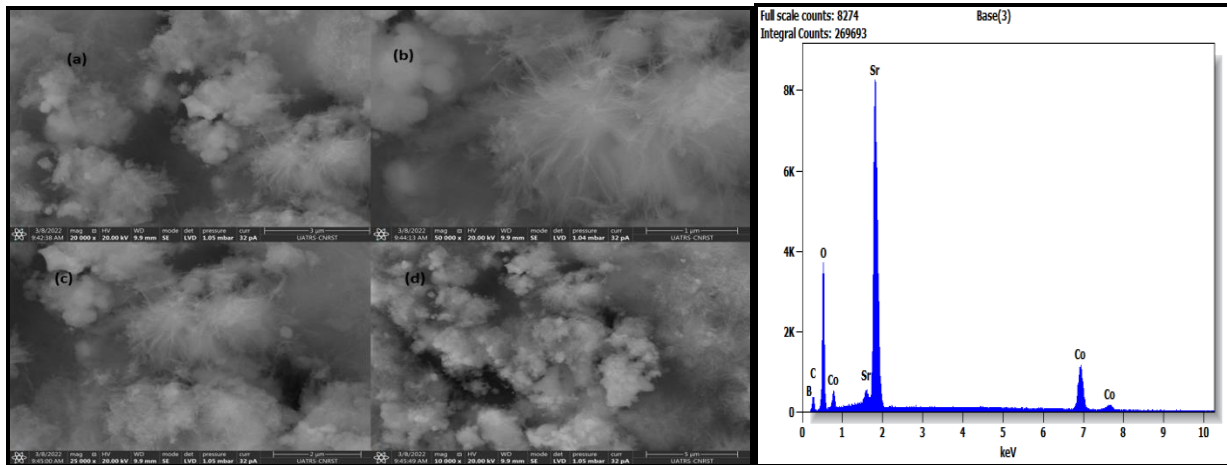


Figure III- 10: Micrographes MEB et EDX de $Sr_2Co(BO_3)_2$.

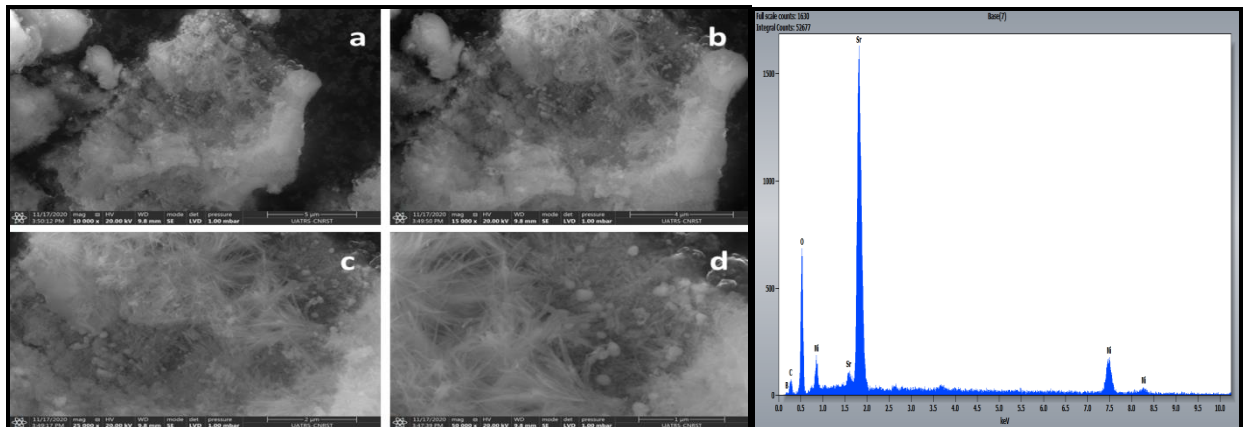
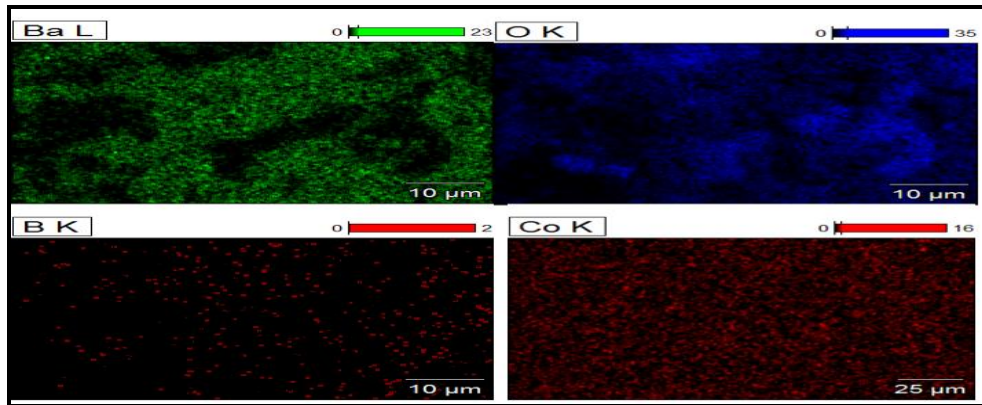
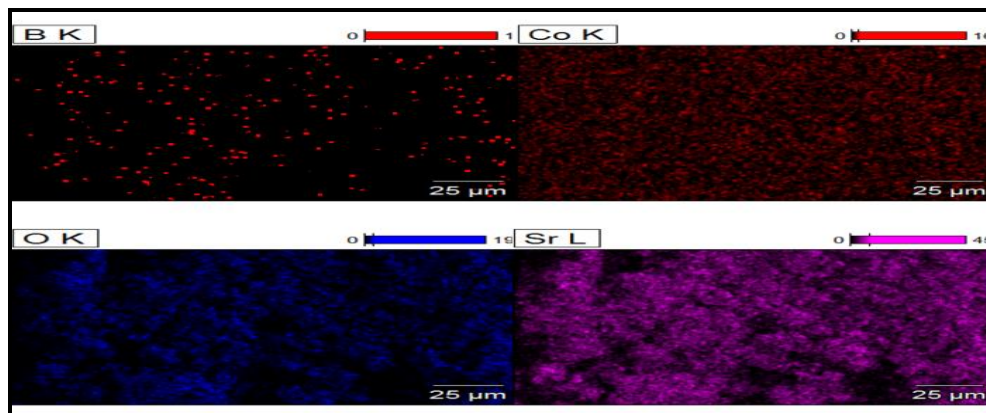


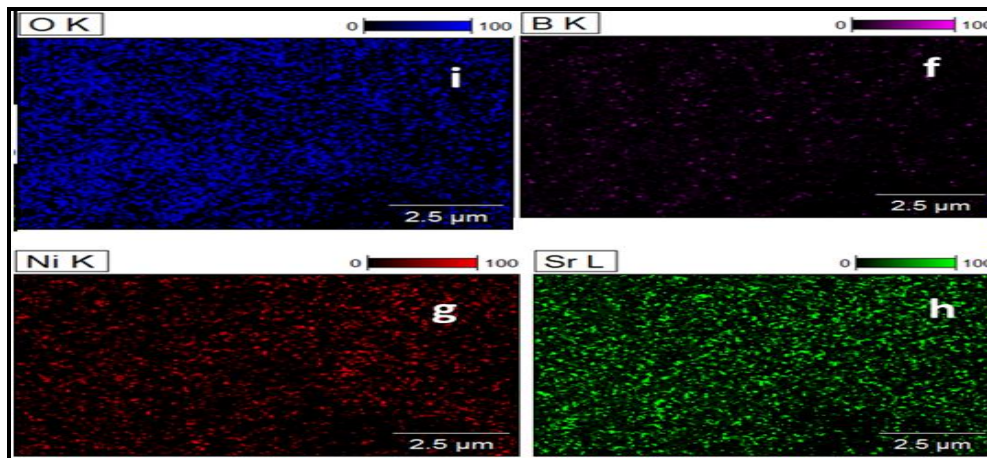
Figure III- 11: Micrographes MEB et EDX de $Sr_2Ni(BO_3)_2$.



Cartographie de $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$



Cartographie de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$



Cartographie de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$

Figure III- 12: Cartographie des trois borates $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$.

III-6. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau dépendent des éléments qui le composent, notamment de la nature de ses anions et cations. L'absorption est un phénomène de résonance selon la théorie électromagnétique, les particules chargées électriquement présentes dans la matière peuvent être considérées comme des oscillateurs auxquels l'onde lumineuse cède de l'énergie lorsque la fréquence de l'onde est voisine de leur fréquence propre. Cette énergie se transforme progressivement en chaleur au fût et à mesure de l'amortissement des oscillations. Les particules chargées sont généralement des électrons de liaisons ou de valence des oscillateurs qui résonnent dans le domaine allant de l'Ultra-Violet (UV) à l'infrarouge (IR).

III-6.1. Transmission UV-visible

On peut considérer en général la transmission de la lumière comme la propriété la plus connue. Une substance quelconque transmet la lumière à cause de l'interaction entre cette substance et l'énergie lumineuse.

La fenêtre de transmission optique (UV + visible + proche IR) constitue l'une des caractéristiques physiques déterminant les applications potentielles d'un matériau. Cette fenêtre optique qui dans le visible, correspond à la sensibilité spectrale de l'œil humain, est due aux transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction. Les vibrations propres des ions constituant du réseau produisent leurs effets dans l'infrarouge.

Les spectres UV-visible des borates étudiés sont représentés sur la figure III- 13, qui représente la transmission en fonction de la longueur d'onde. L'examen de la figure III- 13. (a) montre un niveau maximum de transmission allant jusqu'à 16% pour $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, et de 13% pour le composé $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ (figure III- 13 .b). Ces niveaux de transmittance sont inférieurs à ceux qui correspondent aux pertes par réflexion sur les faces d'entrée et de sortie. La source principale des pertes optiques réside dans les défauts de surface. Nous pouvons aussi expliquer le faible facteur de transmission de ces matériaux par la couleur violette sombre due à la présence des ions Co^{2+} .

Nous observons des transitions vers les longueurs d'onde (394nm, 650nm) et (330nm, 350 nm, 590 nm) dans les spectres optiques mesurés par réflectance des échantillons $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ respectivement. Nous pouvons attribuer ces bandes grâce à la théorie du champ cristallin respectivement aux transitions ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ et ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ du Co^{2+} en symétrie CoO_5 pyramide à basse carrée et attribuées aux bandes 394nm, et 650nm respectivement. La configuration électronique des ions Co^{2+} en coordination octaédrique présente trois bandes d'absorption associées aux transitions ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{H})$, ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$, and ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ [61] observées à 330nm, 350 nm, et 590 nm respectivement pour l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

La transmission du borate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ diminue progressivement de 50% à 7% en fonction de la longueur d'onde. Le spectre présenté dans la figure III- 14 montre un épaulement entre 400nm et 500nm qui est attribué aux transitions ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}({}^1\text{D})$ [62], ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$ [63] et ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ [64], le pic d'absorption environs 717nm est attribué à la transition ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$ [64], respectivement pour les ions Ni^{2+} dans les sites octaédriques d'après la théorie du champ cristallin.

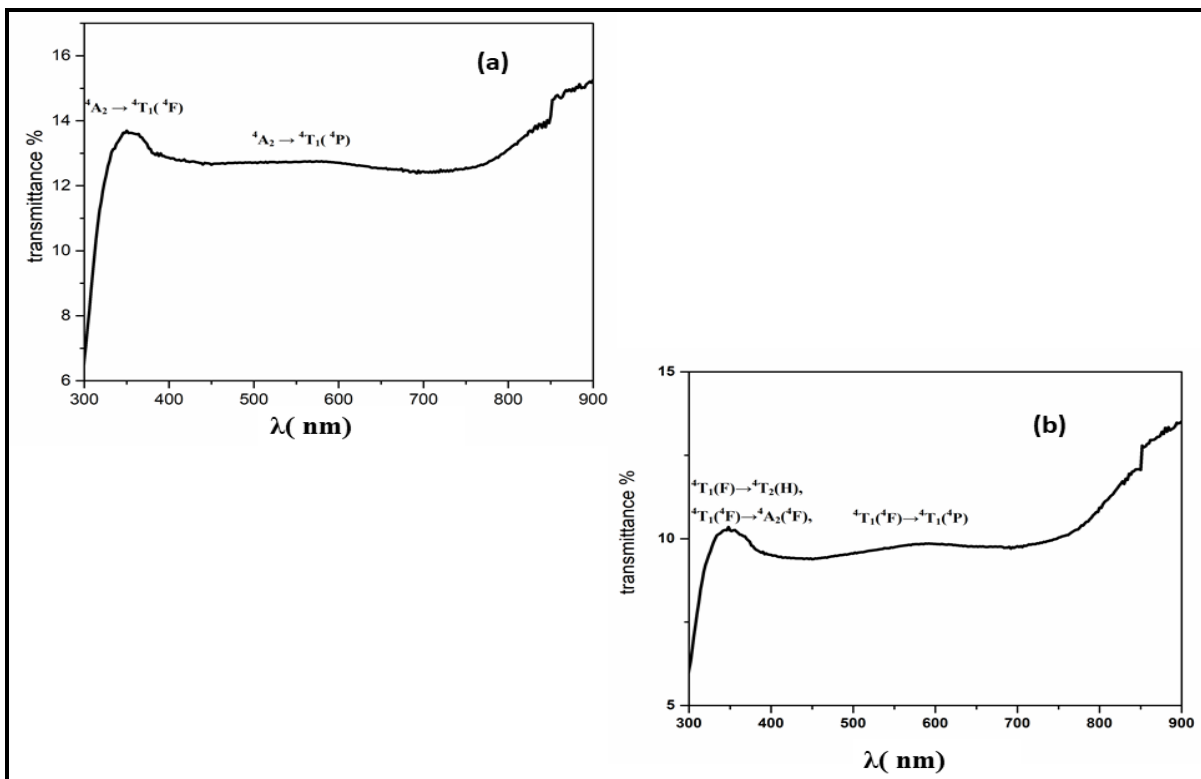


Figure III- 13 : Courbes de transmittance des borates (a) $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, (b) $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

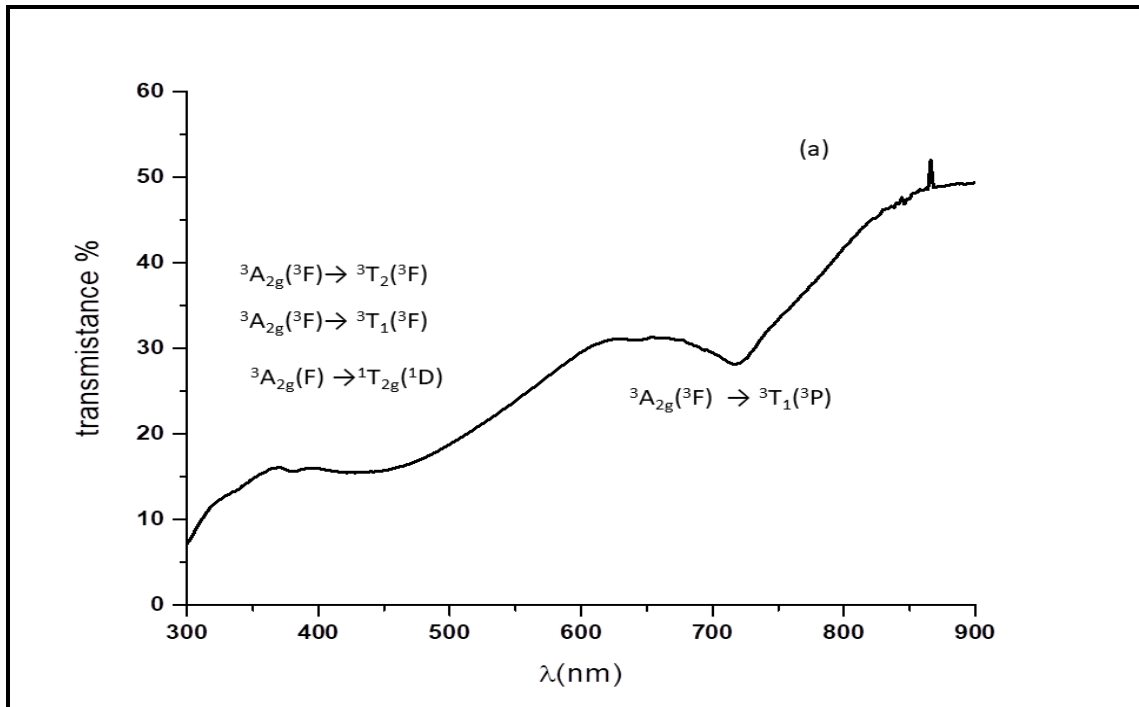


Figure III- 14: Courbe de transmittance de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$.

III-6.2. Détermination de l'énergie de gap optique

Les gaps optiques des matériaux $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$ ont été déterminés sur la base des mesures de la réflectance optique. Le coefficient d'absorption optique (α) est calculé à partir des données de réflectance selon l'équation (III-1)[65]:

$$F(R) = \alpha = (1-R)^2 / 2R \quad (\text{III-1})$$

Où R est la réflectance diffuse et F(R) est la fonction de Kubelka-Munk. L'énergie de la bande optique interdite (E_g) est liée à la fonction F(R) selon Tauc, en utilisant la relation pour déduire deux paramètres importants à savoir le gap optique direct et indirect E_{opt} [66]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{III-2})$$

Où A est une constante et $h\nu$ est l'énergie du photon incident. L'exposant (n) reflète la nature du processus de transition électronique entre les bandes de valence et de conduction. La valeur de cet exposant est égale à 2 dans le cas des transitions permises directes et $\frac{1}{2}$ dans le cas des transitions permises indirectes.

Dans la région de forte absorption, le gap optique pour les différents composés est obtenu en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, (figure III- 15). Par extrapolation de la partie linéaire

des courbes on obtient la valeur du gap optique. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau III- XI.

D'après l'exploitation de courbes obtenues, nous affirmons que le processus de transition dans les systèmes étudiés se produit via des transitions directes. Les énergies de gap directe obtenues sont 3.91, 3.75 et 4.44 eV pour $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ respectivement. Les valeurs d'énergies de gap révélées sont proches de celles de la famille des matériaux à large bande interdite qui est entre 2eV à 4eV. Ces résultats affirment le comportement semi-conducteur des matériaux étudiés, ce qui suggère donc la possibilité de leur application dans un ensemble de domaines électroniques.

Tableau III- XI : Energie de gap direct et indirect des composés $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$; A= Ba, Sr et M= Co, Ni.

Composé	E_g^2 (eV)	$E_g^{1/2}$ (eV)
$\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$	3.91	3.57
$\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$	3.75	3.5
$\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$	4.44	3.92

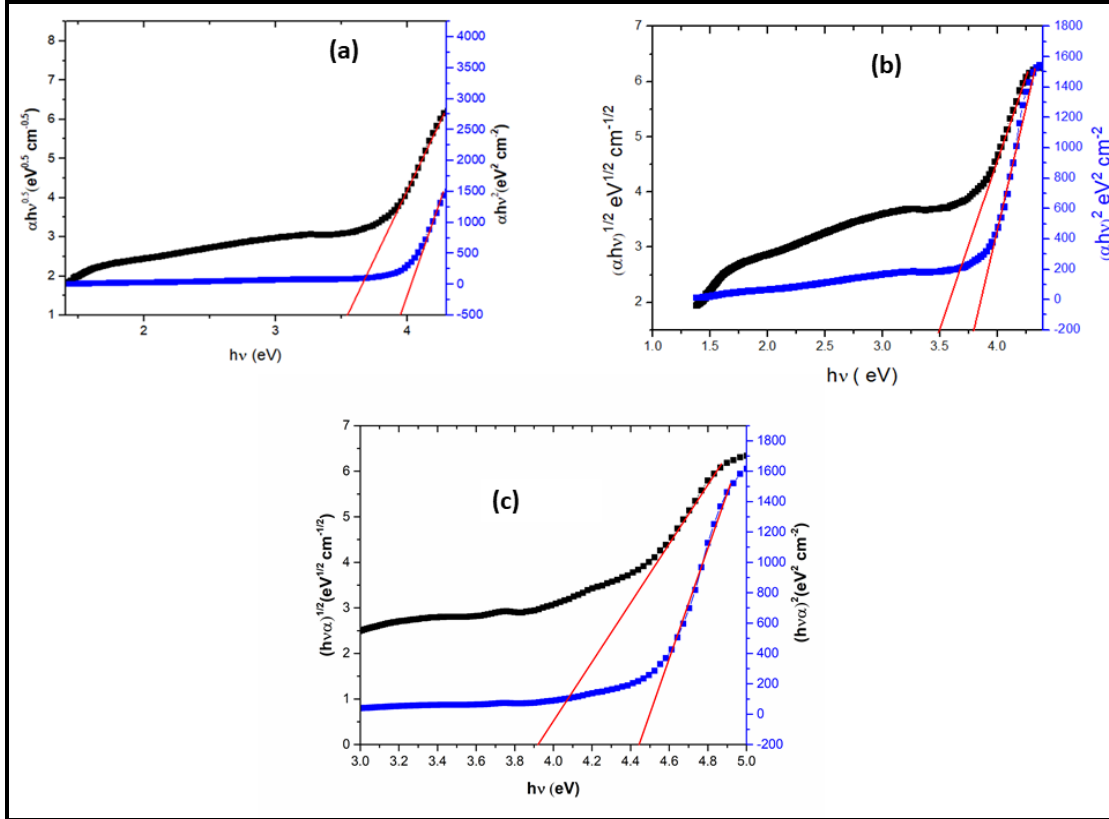


Figure III- 15: Energies de gap direct et indirect des orthoborates (a) $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, (b) $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, (c) $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$.

III-7. Propriétés magnétiques

Cette partie est consacrée à l'étude de la structure magnétique des systèmes $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$ (avec $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$ et $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) et son évolution en fonction de la température et du champ appliqué.

III-7.1. Etude magnétique des borates $\text{A}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$; $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$

Les figures III- 16, 17 montrent la variation de l'aimantation en fonction du champ aux isothermes 1.9, 3, 5, 8K et à haute température 100K pour les échantillons (a)-(d) $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ et (a),(b) $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ respectivement. On note une variation linéaire de l'aimantation. L'augmentation du champ pour les deux les échantillons, et pour toutes les isothermes, indiquant un état fondamental antiferromagnétique caractéristique entre moments magnétiques des ions Co^{2+} . Pour le composé $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, le tracé de $M = f(H/T)$ (fig. III- 12.(d)) montre que la dépendance de la magnétisation par rapport au champ magnétique n'atteint aucune

saturation, et varie linéairement, ce qui confirme l'état antiferromagnétique du borate $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

Le comportement magnétique peut être expliqué par la loi de Curie-Weiss (III.3) [67]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{III.3})$$

Où C et θ sont respectivement la constante de Curie et la température de Curie-Weiss.

Les moments magnétiques effectifs expérimentaux ont été calculés à partir des valeurs de C obtenues par l'ajustement de la courbe de Curie-Weiss en utilisant la relation (III.4) :

$$C = \frac{N_A (\mu_{eff})^2}{3K_B} \quad (\text{III.4})$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro et K_B est la constante de Boltzmann. Le moment théorique correspondant a été calculé à travers la relation (III.5) [68] :

$$\mu_{eff} = g \sqrt{S(1 + S)} \mu_B \quad (\text{III.5})$$

Où g est facteur de Landé, S est le moment de spin et μ_B est le magnéton de Bhor.

La figure III-18 représente la variation de l'inverse de la susceptibilité (a) ($1/\chi$) en fonction de la température du composé $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$. Nous constatons qu'au-dessus de 50 K, la dépendance en température de la susceptibilité réciproque est linéaire. Ce comportement est expliqué par la loi de Curie-Weiss avec la constante de Curie $C = 0,45 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ et une température négative de Weiss $\theta_{cw} = -33.5 \text{ K}$. La valeur du moment magnétique effectif $\mu_{ef} = 1.89 \mu_B$, correspond à l'ion Co^{2+} avec un bas spin ($S=1/2$). La température négative de Weiss indique que les interactions d'échange entre les ions Co^{2+} voisins sont antiferromagnétiques.

Comme le montre la figure III-18 (a), la susceptibilité diminue lorsque la température décroît et une brusque remontée est observée aux environ de 30 K, indiquant le début d'une transition ferro-antiferromagnétique. L'observation de l'anomalie (fig.III- 18 (c)) du produit χT prouve l'existence d'un comportement ferromagnétique.

La figure III- 19 présente la variation de la susceptibilité (a), inverse de la susceptibilité (b) et le produit χT (c) en fonction de la température de l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$. une transition

magnétique aux environs de 30K pour un champ magnétique appliqué de 10 kOe est observée (fig.III-19.(a)).

La température négative de Weiss (-63K) suggère que les interactions de super-échange entre les ions voisins Co^{2+} , qui sont antiferromagnétiques aux basses températures avec une réorientation du spin (fig.III-19.(b)) avec $C = 1.57 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. La valeur du moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}} = 3.55 \mu_{\text{B}}$, correspond à l'ion Co^{2+} avec un haut spin ($S=3/2$).

Le produit de la susceptibilité magnétique et de la température (χT) (fig.III-19.(c)) diminue avec la baisse de la température indiquant que les interactions antiferromagnétiques sont prédominantes dans le matériau $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$. Une anomalie a été observée dans la variation de $\chi T = f(T)$ autour de 26 K au champ magnétique appliqué de 1 kOe et 10 kOe confirmant une transition ferro-antiferromagnétique. On peut déduire que les ions cobalt commencent à s'ordonner antiferromagnétiquement avec un spin canting à 30 K. Nous notons que les ions Co^{2+} sont localisés dans un champ cristallin faible dans la structure de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, avec un haut spin $S=3/2$, et dans un champ cristallin fort avec un bas spin $S=1/2$ pour le matériau $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

La mesure de cycle d'hystérésis a été effectuée afin de vérifier le comportement magnétique du composé $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$. Nous présentons sur la figure III-20 la variation de l'aimantation en fonction du champ. Les résultats obtenus montrent que la courbe brute forme une boucle non fermée et symétrique autour de zéro, témoignant de la présence d'un ordre antiferromagnétique aux températures 2 K, 15 K. Cependant l'évolution est linéaire à 40 K ce qui atteste le comportement paramagnétique du borate $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, confirmant aussi la température de transition mise en évidence (30K).

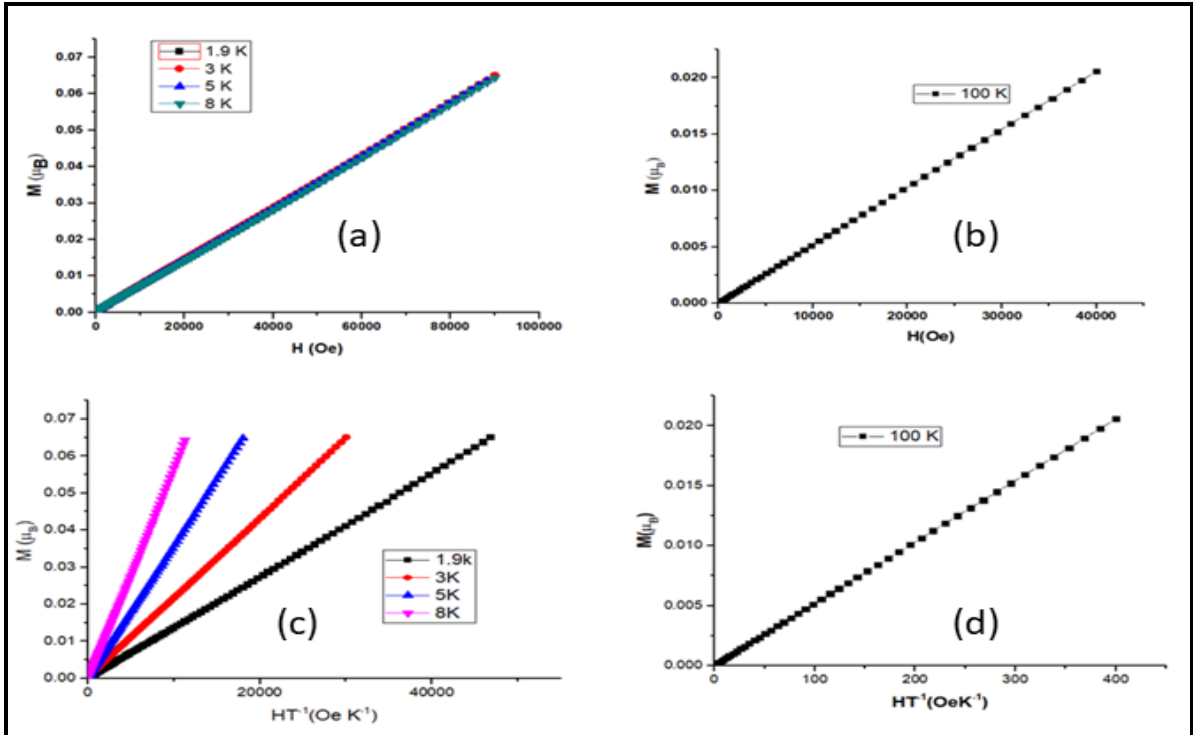


Figure III- 16: Aimantation en fonction du champ magnétique de l'orthoborate $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

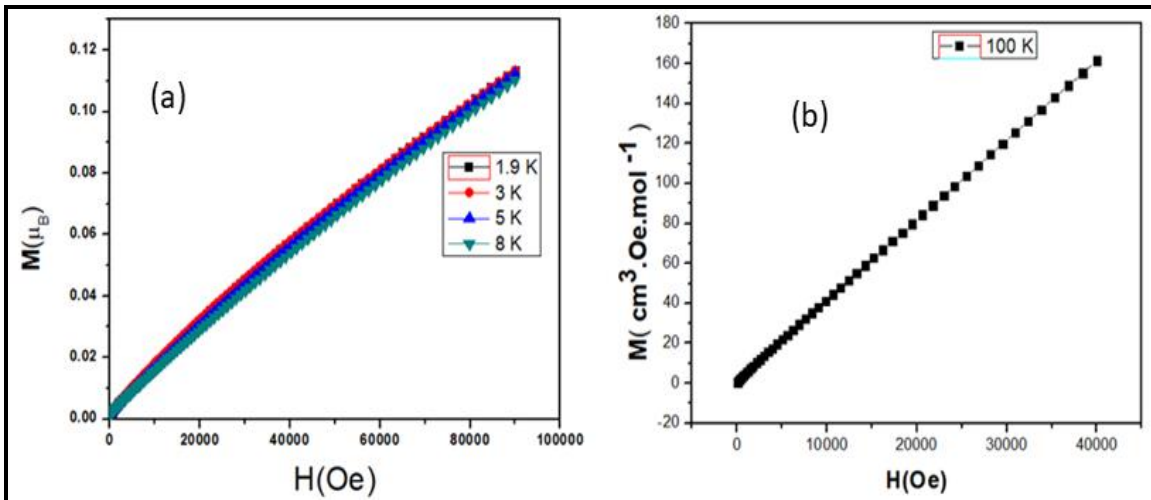


Figure III- 17: Aimantation en fonction du champ magnétique de l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

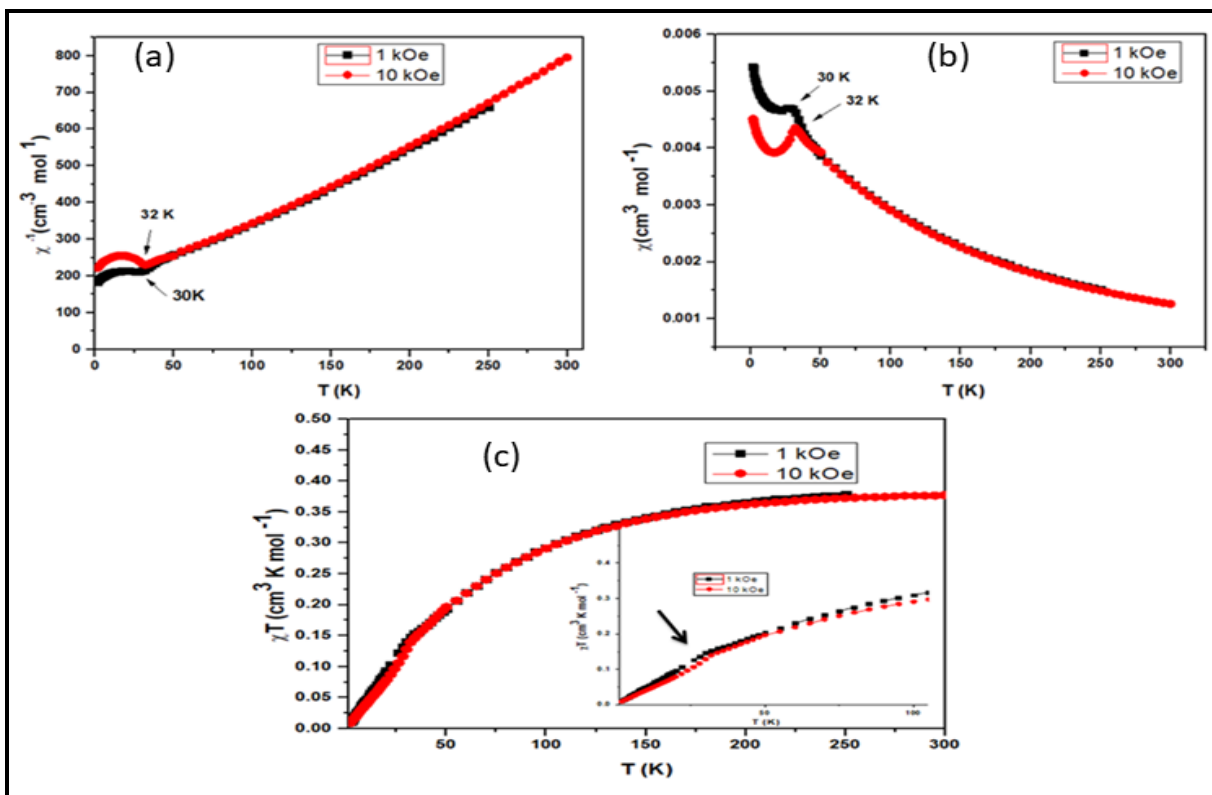


Figure III- 18: Successibilité (χ), l'inverse de successibilité (χ^{-1}) et produit χT en fonction de la température de $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$

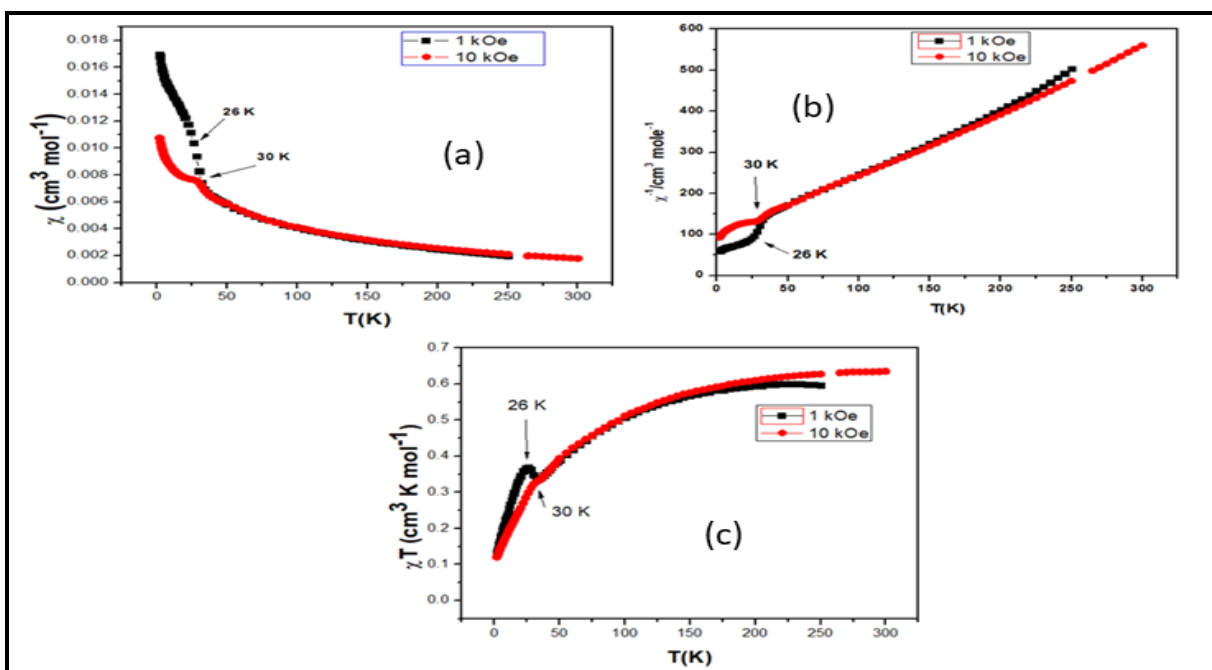


Figure III- 19 : Successibilité (χ), l'inverse de successibilité (χ^{-1}) et produit χT en fonction de la température de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

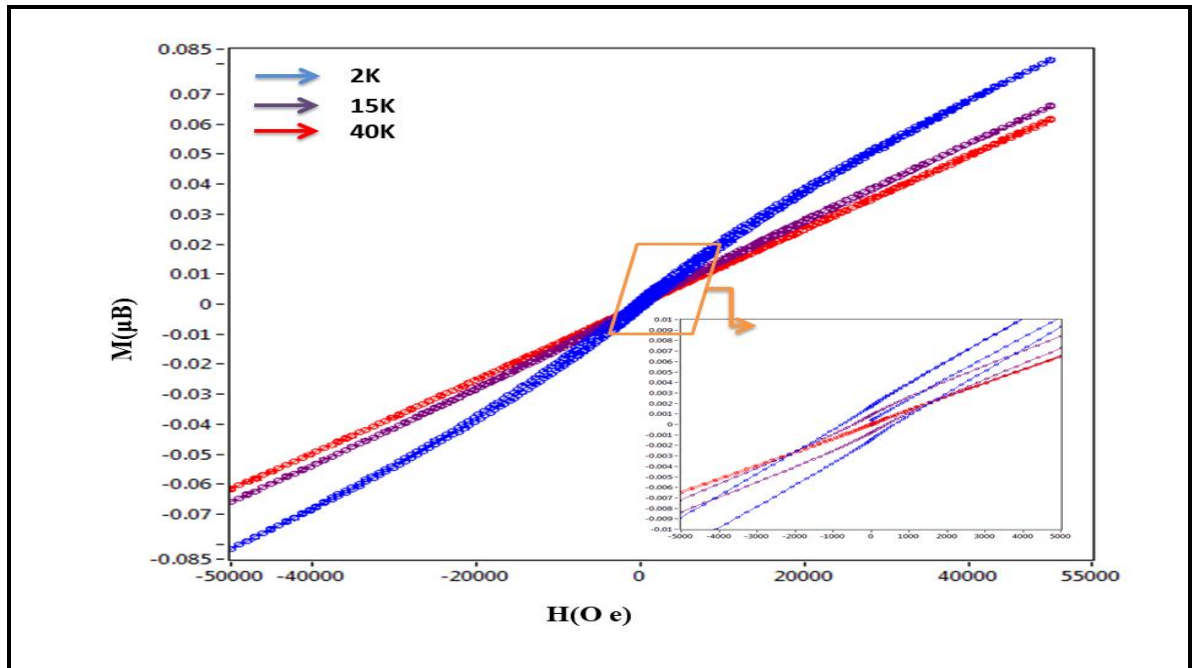


Figure III- 20: Cycle d'hystérésis de l'échantillon $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$

III-7.2. Etude magnétique de l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$

Les courbes M-H en isothermes sont représentés sur la figure III- 21 (a,b) pour les isothermes 1.9, 3, 5, 8 K et à haute température 100K (figure III- 21 (c, d)). Les courbes montrent une augmentation de la magnétisation avec l'augmentation du champ magnétique appliqué et il y a une réponse non linéaire avec la disparition du signe de saturation, ce qui prouve que les nanoparticules de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ sont superparamagnétiques. Ce phénomène est confirmé par Néel et autre auteur et expliqué par le model basé sur la théorie de superparamagnetisme [69].

La variation thermique de la susceptibilité magnétique et son inverse χ^{-1} est donnée sur la figure III- 22 (a), (c). La susceptibilité augmente avec la diminution de la température et une anomalie est observée à $T = 14\text{K}$, qui correspond à la transition ferro-antiferromagnétique. Un comportement paramagnétique est observé au-dessus de $T = 50\text{K}$. Le moment magnétique effectif calculé μ_{eff} et la température de Curie négative θ sont respectivement de $1,63 \mu\text{B}$ et -336K . La température de Curie-Weiss est négative ce qui suggère la prédominance des interactions antiferromagnétiques entre les ions Ni^{2+} dans $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$. La variation χT en fonction de la température présente une anomalie qu'a été observée autour de 10K au champ magnétique appliqué de 1 kOe et 10 kOe confirmant une transition ferro-antiferromagnétique (fig. III- 22.(c)).

La valeur négative élevée de la température de Curie $T_{\theta w}$ suggère la prédominance de fortes interactions antiferromagnétiques entre les ions Ni^{2+} dans l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$. La valeur expérimentale du moment magnétique est inférieure à celle calculée en raison des phénomènes superparamagnétiques.

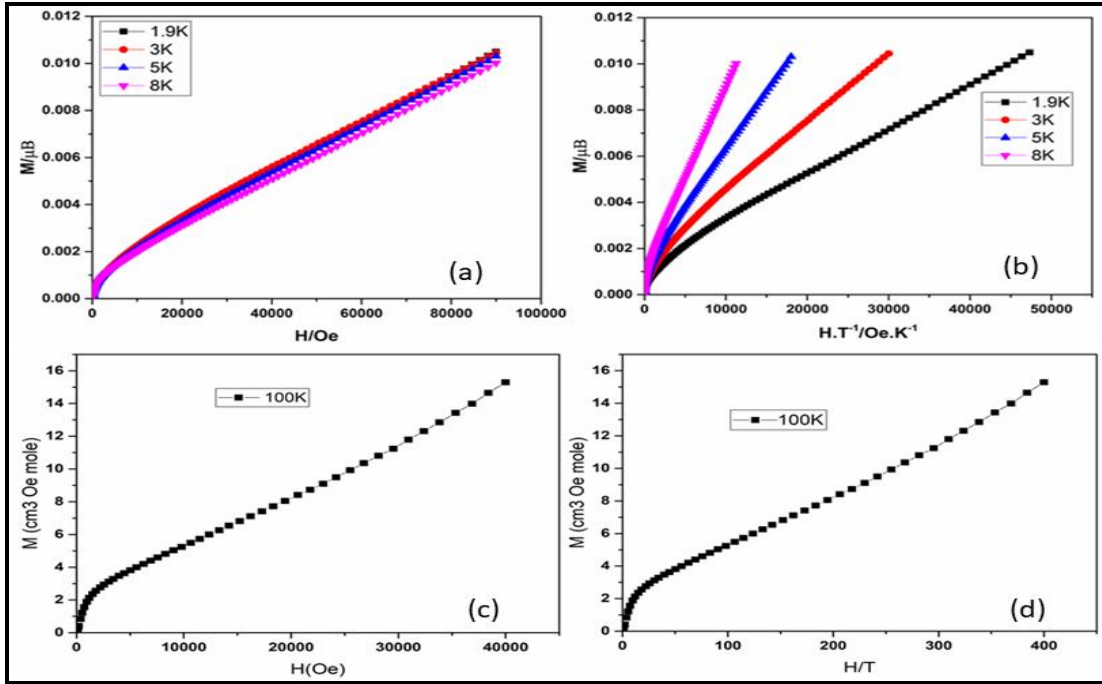


Figure III- 21: Magnétisation en fonction du champ magnétique à différentes températures du l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$.

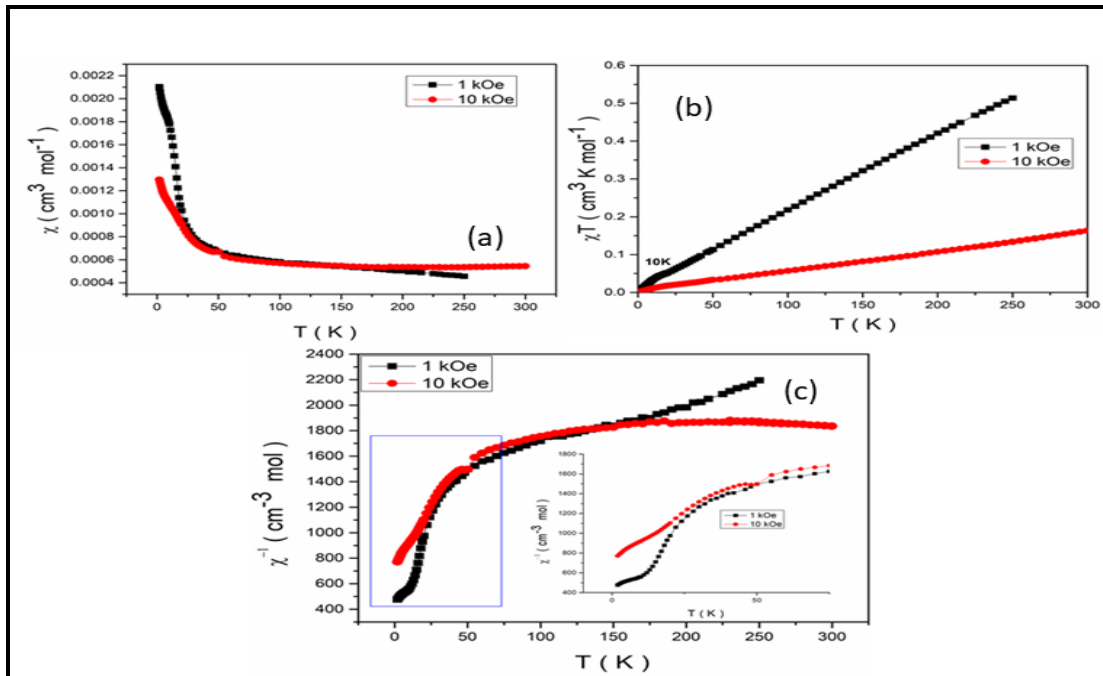


Figure III- 22: (a) Susceptibilité (χ), (c) l'inverse de susceptibilité (χ^{-1}) et (b) produit χT en fonction de la température de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$

III-8. Propriétés thermiques

III-8.1. Calorimétrie différentielle à balayage

Les thermogrammes de calorimétrie différentielle à balayage sont représentés sur la figure III- 23 des orthoborates (a) $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, (b) $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ et (c) $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$. L'étude thermique du borate $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ met en évidence plusieurs anomalies. On note cinq phénomènes endothermiques, le premier apparaissant à la température de 150 °C, les quatre derniers émergent dans une large gamme de température avec des maxima notés à 280 °C, 350°C, 406 °C et 560 °C. Ces pics peuvent être dus à des transitions de phase ou transitions diélectriques.

La figure III- 23 (b) présente les thermogrammes de l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$. La courbe de chauffage présente deux pics endothermiques, le premier émerge dans la gamme de température de 400 °C à 580 °C dont le maximum est enregistré à 563°C. Le second phénomène est moins important et apparaît entre 600 °C et 690 °C avec un maximum à 661°C. Pour le refroidissement, le thermogramme de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ fait apparaître deux pics exothermiques, le premier à la température 550 °C et le deuxième à 611 °C. Ces pics qui peuvent être dus à des transitions

observés pendant le réchauffement avec un retard qui peut atteindre 50°C. Ces phénomènes seront discutés lors de l'étude par DRX à haute température et l'étude diélectrique.

La figure III-23 (c) montre les thermogrammes en réchauffement et en refroidissement de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$. On note lors de réchauffement deux pics endothermiques à 420°C et 557°C et le thermogramme de refroidissement montre les pics exothermiques à 440°C et 552°C.

Nous concluons à partir des thermogrammes DSC des borates étudiés qu'il existe des phénomènes qui apparaissent à la même température. Les isostructures $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ représentent les mêmes phénomènes, ce qui confirme leur comportement identique en fonction de la température. Nous remarquons que le borate $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ partage des phénomènes avec les deux borates autour les températures enregistrés à 400 °C et à 560°C.

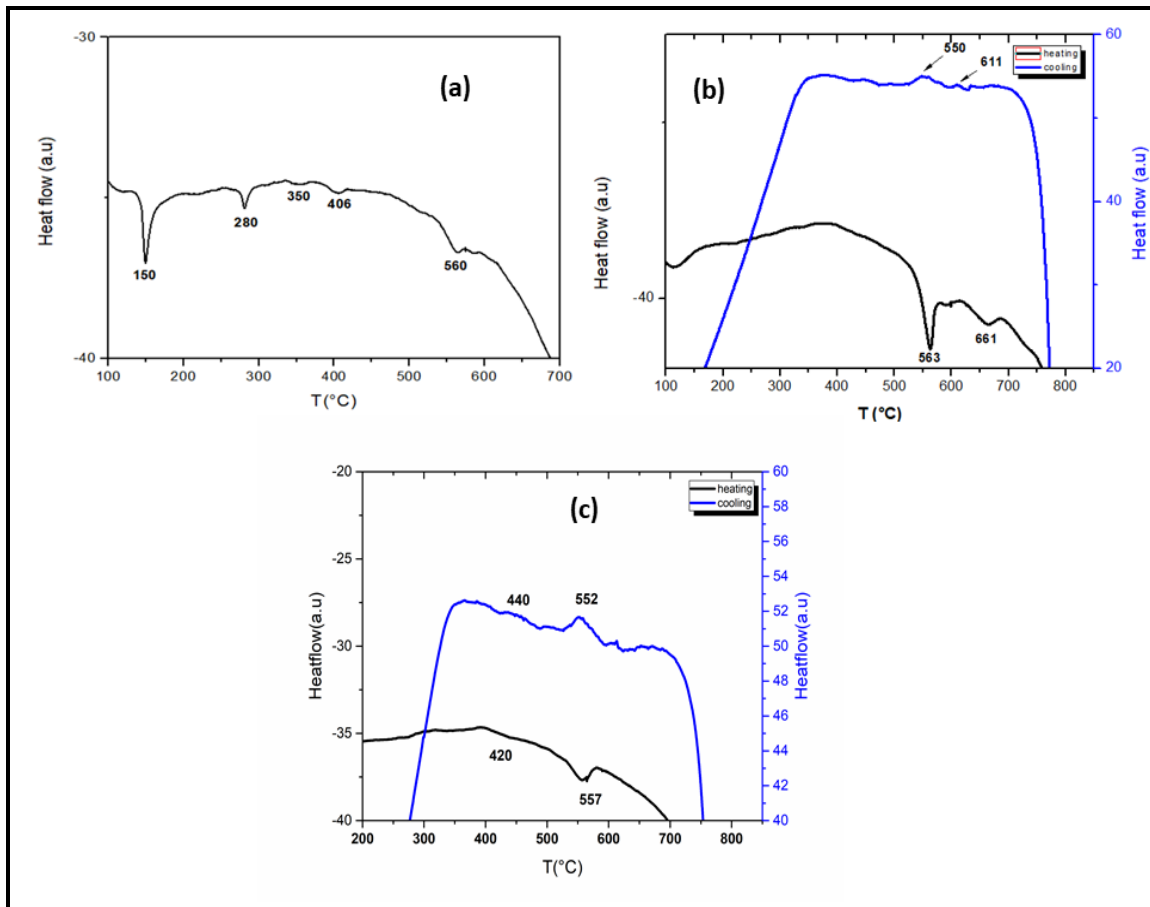


Figure III- 23: Thermogrammes DSC des échantillons de (a) $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, (b) $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, (c) $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$.

III-8.2. Diffraction des rayons X à haute température

La diffraction des rayons X à haute température de la poudre de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ est donnée sur la figure III- 24. Le premier changement dans les diffractogrammes de diffraction des rayons X commence à 400 °C. Ce changement est marqué par le dédoublement des deux raies de diffraction enregistrées à $2\theta = 28.99$ et 46.66 , à 200 °C. Quatre raies apparaissent à $2\theta = 28,79$, $29,01$ et $47,34$, $46,48$ à 400 °C. Le changement observé dans le diagramme de diffraction des rayons X a été confirmé par le phénomène endothermique observé dans le thermogramme DSC à 563 °C et qui commençait à partir de 400 °C.

La différence entre les diagrammes de diffraction des rayons X à 600°C et 800 °C suggère l'existence d'une deuxième transition de phase dans le matériau. Nous pouvons noter le déplacement, l'apparition et la disparition de certaines raies de diffraction en particulier la disparition du pic de diffraction à $2\theta = 36.6^\circ$ à 800 °C. La deuxième transition de phase, de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, a été observée avec l'analyse DSC, où le phénomène apparaît à 661 °C en réchauffement et confirmée par la présence d'un pic exothermique au refroidissement à 611 °C (fig. III-24). Le diagramme de diffraction des rayons X, de la phase $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, obtenu à 800 °C, a été indexé dans la maille monoclinique, en se basant sur la phase $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ avec les paramètres $a = 9.109(6)$ Å, $b = 5.142(2)$ Å, $c = 12.208(1)$ Å et $\beta = 117.965(3)$. Nous pouvons noter que le paramètre c de la maille à 800 °C devient le double de celui déterminé à température ambiante (25 °C).

Les spectres de diffraction des rayons X à haute température de l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ sont représentés sur la figure III- 25. Le changement dans le diagramme de diffraction des rayons X commence entre 400°C et 600°C. On observe l'apparition de nouvelles raies à $2\theta = 28.94^\circ$, 29.08° et à $2\theta = 51.97$ et 57.03° . Entre 600 °C et 800°C, nous pouvons remarquer que le spectre à 800°C est décalé vers les 2θ faibles et il y a apparition de deux nouvelles raies à 33.71 et 36.39° .

Les phénomènes observés, dans le diagramme de diffraction des rayons X, ont été confirmés par les pics endothermiques, notés dans le thermogramme DSC à 440 et 557 °C, et qui peuvent être expliqués par les transitions qui ont eu lieu dans l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$.

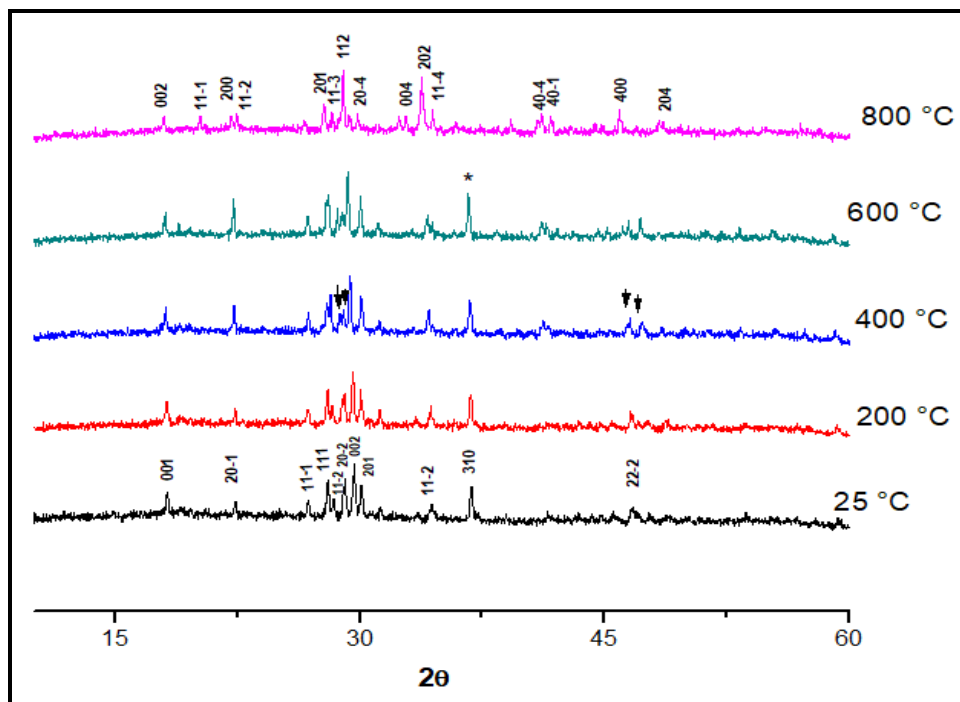


Figure III- 24: Diffraction des rayons X aux hautes températures de la poudre $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

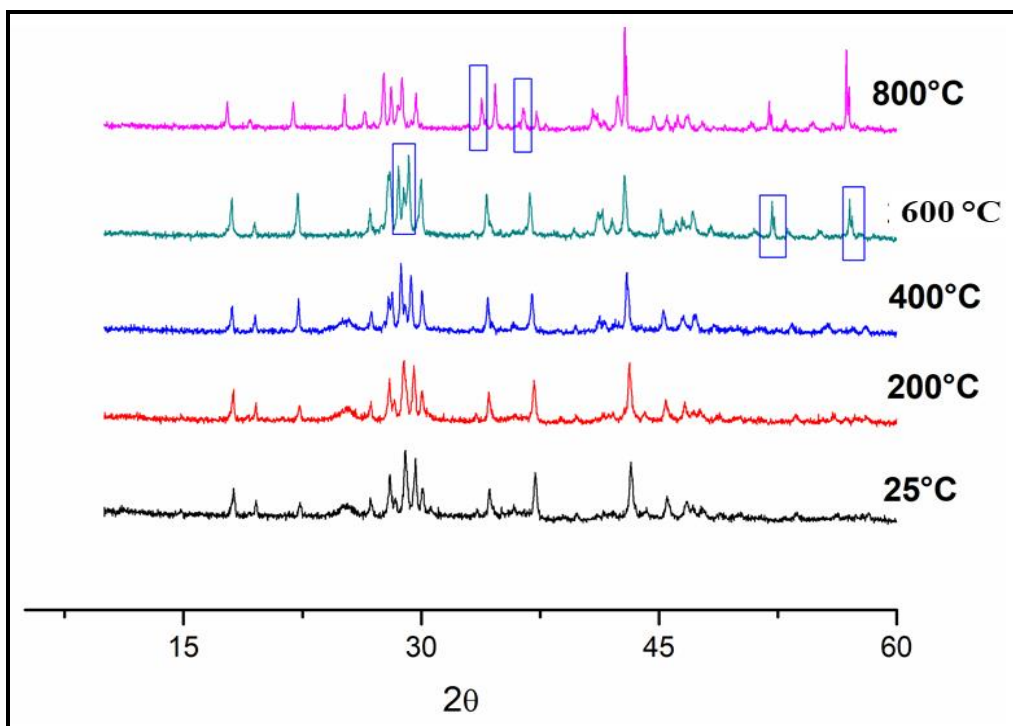


Figure III- 25: Diffraction des rayons X aux hautes températures de la poudre $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$.

III-9. Etudes diélectriques des orthoborates $A_2M(BO_3)_2$

III-9.1. Etudes de la constante diélectrique et du facteur de dissipation des composés $A_2M(BO_3)_2$ en fonction de la fréquence

La figure III- 26 représente la variation de la constante diélectrique (ϵ') et du facteur de la dissipation ($\tan(\delta)$) des composés borates (a) $Ba_2Co(BO_3)_2$, (b) $Sr_2Co(BO_3)_2$ et (c) $Sr_2Ni(BO_3)_2$ en fonction de la fréquence.

Nous constatons que la constante diélectrique (ϵ') présente des valeurs élevées aux basses fréquences, avant de décroître progressivement et devenir presque constante dans la région des hautes fréquences. Cette tendance est similaire à la variation des pertes diélectriques. Un tel comportement est caractéristique du phénomène de relaxation diélectrique qui se produit dans le matériau. De plus les valeurs élevées de (ϵ') aux basses fréquences affirment la présence d'une relaxation de type Maxwell-Wagner résultant de l'accumulation des charges qui se manifestent dans les matériaux diélectriques en couches ou structures électriques inhomogènes [70].

En générale la polarisation du Maxwell-Wagner, également appelée polarisation interfaciale, a été distinguée pour expliquer la forte permittivité observée dans les matériaux, notamment les céramiques monophasiques, les monocristaux et les composites multiphasiques, constitués de grains séparés par des barrières inter-granulaire (joints de grains) plus isolantes. Cette différence de permittivités et de conductivité induit la formation de couche barrières (interfaces) où les porteurs de charge s'accumulent et provoquent une augmentation de la constante diélectrique. Lorsque la fréquence du champ électrique augmente, la polarisation diminue et atteint une valeur constante. Une telle tendance est expliquée par le fait que les porteurs de charges deviennent incapables de suivre les fréquences appliquées et présentent un retard par rapport au champ externe au fur et à mesure que la fréquence augmente. Ce retard entravant le mouvement des électrons à l'intérieur du matériau diélectrique et l'accumulation des charges aux joints des grains, fait diminuer la polarisation des charges d'espace et donc la réduction des valeurs de la constante diélectrique. Par ailleurs, nous notons que les valeurs de ϵ_r augmentent jusqu'à une certaine température, au-delà de laquelle ils présentent une légère diminution suggérant un changement dans le comportement électrique de ces borates.

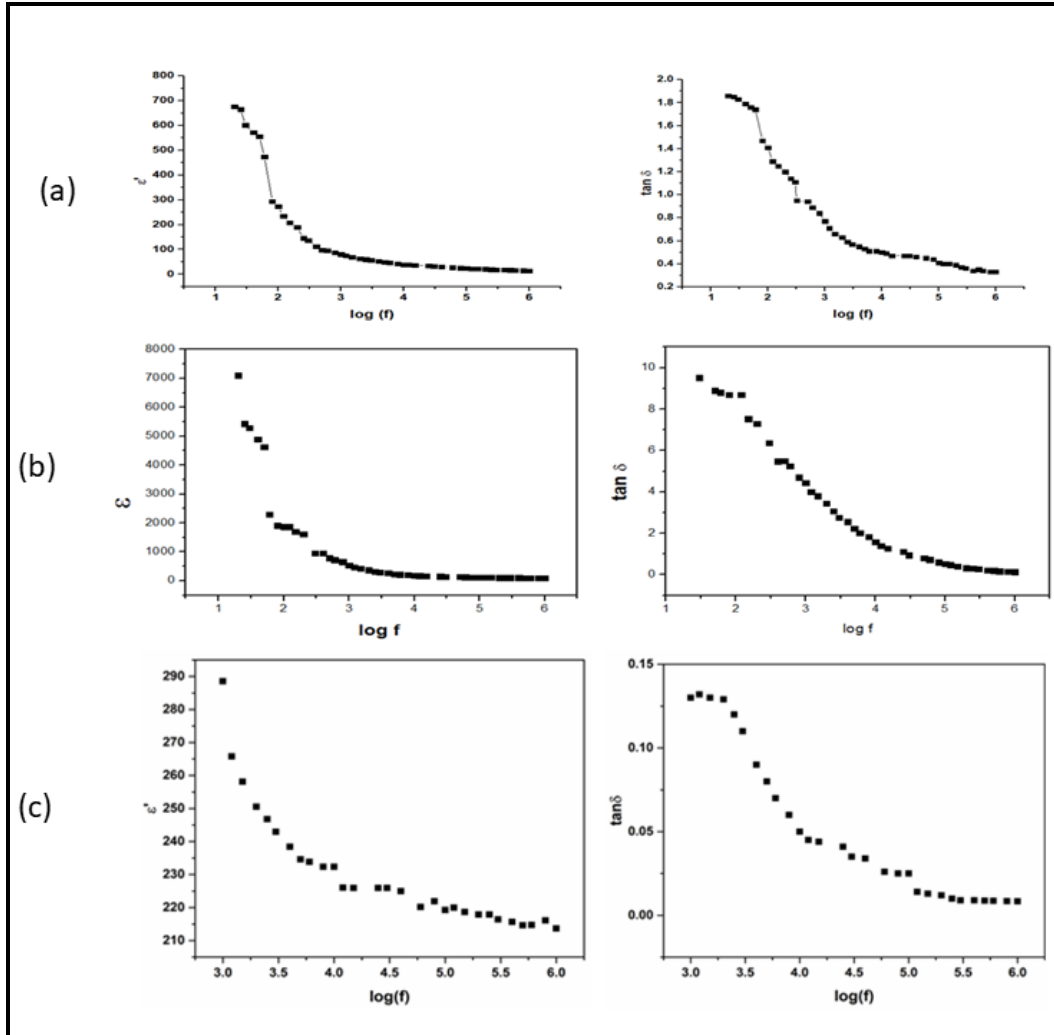


Figure III- 26: Variation de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la fréquence à température ambiante des borates (a) $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, (b) $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, (c) $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$.

III-9.2. Etudes de la constante diélectrique et du facteur de dissipation des composés $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$ en fonction de température

Les figures III- (27-30) représentent la dépendance en températures de la constante diélectrique et du facteur de dissipation des composés $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$ à différentes fréquences (10kHz, 100kHz et 1000kHz).

Nous remarquons pour le composé $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ et à une fréquence de 10 kHz, un phénomène qui apparaît à 150 °C et un autre dans la gamme de température de 250 à 460 °C. Le second est trop important peut inclure plusieurs phénomènes comme observé par l'analyse thermique (figure III- 27) et peut être attribué à l'apparition de la transition ferroélectrique-

paraélectrique. La première anomalie notée à 150 °C est enregistrée par l'analyse DSC et peut être attribuée à un changement de processus diélectriques et de polarisations dans le matériau.

La variation thermique de la constante diélectrique au-dessus de la température de Curie dans la région para-électrique peut être décrite généralement par une loi de Curie-Weiss (III.6) [71]:

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - T_0}{C} \quad (T > T_c) \quad (\text{III.6})$$

Où T_0 est la température de Curie-Weiss et C est la constante de Curie-Weiss. La figure III-28 indique le tracé de $1/\epsilon_r$ en fonction de la température à 10 kHz et l'ajustement selon la loi de Curie-Weiss. Nous pouvons observer que les valeurs de T_0 et T_c sont respectivement de 400 et 450 °C, le pic a été noté à ($T_c = 450^\circ\text{C}$) et correspond à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. Un comportement similaire a été mis en évidence dans les ferroélectriques comme $\text{Ba}_5\text{NdNiNb}_9\text{O}_{30}$ [72] et $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ [73]. La valeur de la température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à celle de T_c . La différence entre T_0 et la température maximale de permittivité T_c confirme que la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique est principalement du premier ordre.

Pour le composé $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ nous constatons que la constante diélectrique varie légèrement avec la température dans un premier temps, avant de présenter une augmentation plus significative au-delà d'une température critique comme le montre la figure III-29. Nous pouvons déduire que :

- Jusqu'à 300°C la variation des (ϵ_r) et ($\tan\delta$) est linéaire en fonction de la température et augmente lorsque la fréquence diminue.
- De 350°C à 500°C on observe une anomalie dont le maximum est situé vers 400°C. Ce phénomène a été enregistré par l'analyse thermique (DSC) et par diffraction des rayons X à haute température. Il est probablement dû à une transition diélectrique accompagnée d'une transition structurale.
- Dans le domaine de température de 500°C à 700°C nous notons une inflexion des courbes, en particulier pour la fréquence de 10 kHz et correspond au phénomène observé par la diffraction des rayons X aux hautes températures et la DSC entre 600°C et 800°C

qui est dû à une transition diélectrique accompagné d'une transition de phase de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

La figure III-30 montre l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour le composé $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$. On note que la constante diélectrique augmente avec la température. A haute température (figure III-30), nous remarquons qu'à 10 kHz, un phénomène apparaissant dans la gamme de température allant de 370°C à 470°C, avec un maximum inférieur à 450°C et un autre est observé à 600°C. Ces anomalies peuvent être liées à la transition de phase comme nous l'avons développé par l'analyse thermique DSC et la diffraction des rayons X à haute température.

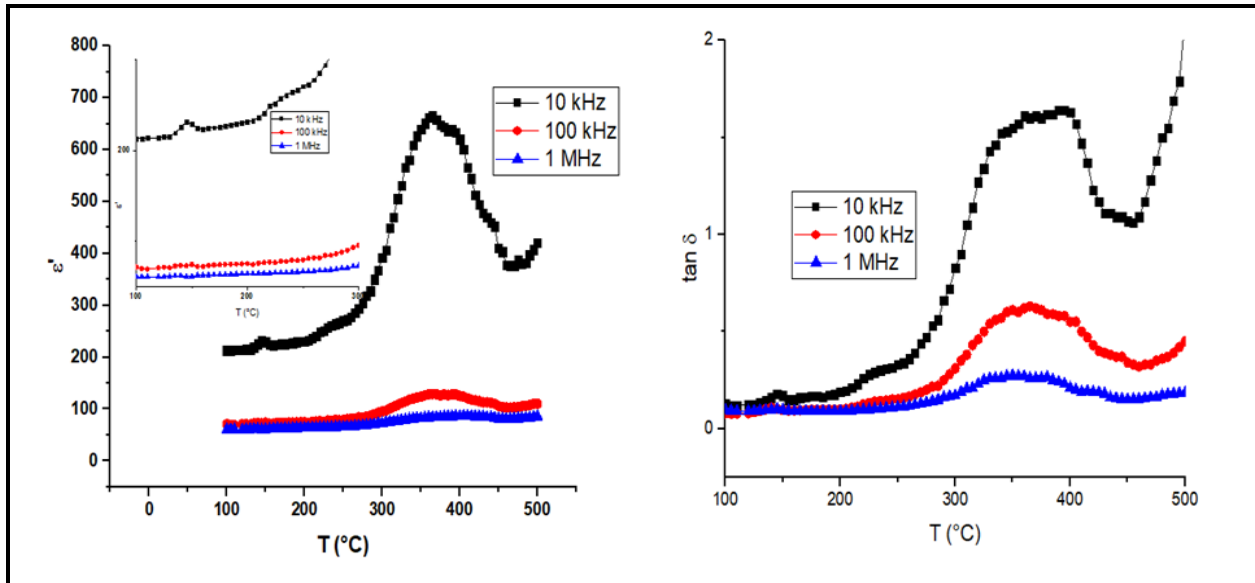


Figure III- 27: Variation de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la température à trois fréquences 10 kHz, 100 kHz and 1 MHz de l'échantillon $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

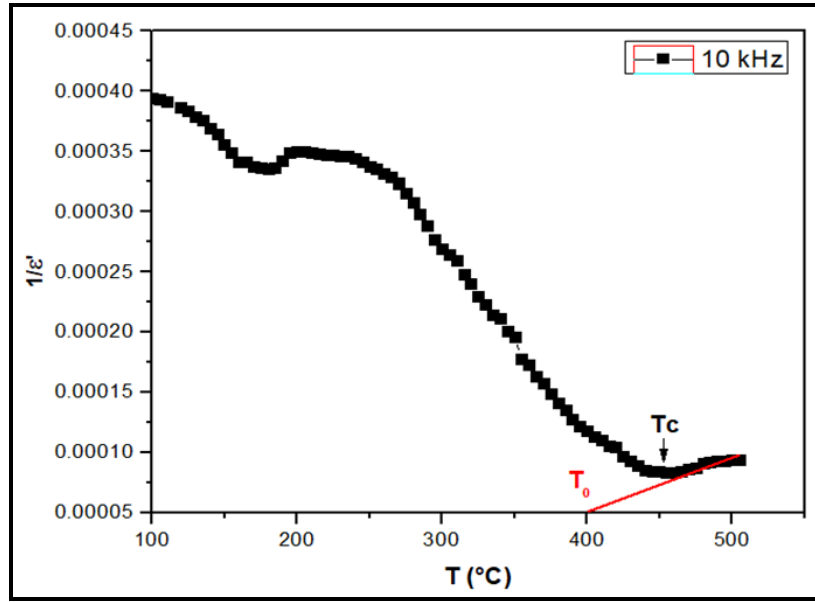


Figure III- 28: Evolution de l'inverse de la permittivité en fonction de la température du borate $Ba_2Co(BO_3)_2$.

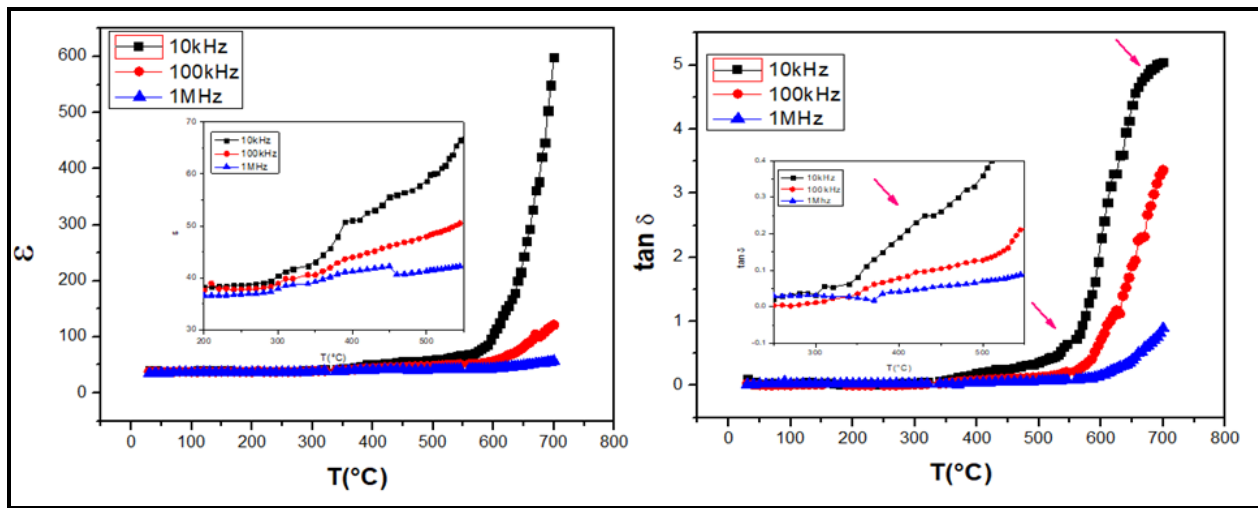


Figure III- 29 : Variation de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la température à trois fréquences 10 kHz, 100 kHz and 1 MHz de l'échantillon $Sr_2Co(BO_3)_2$.

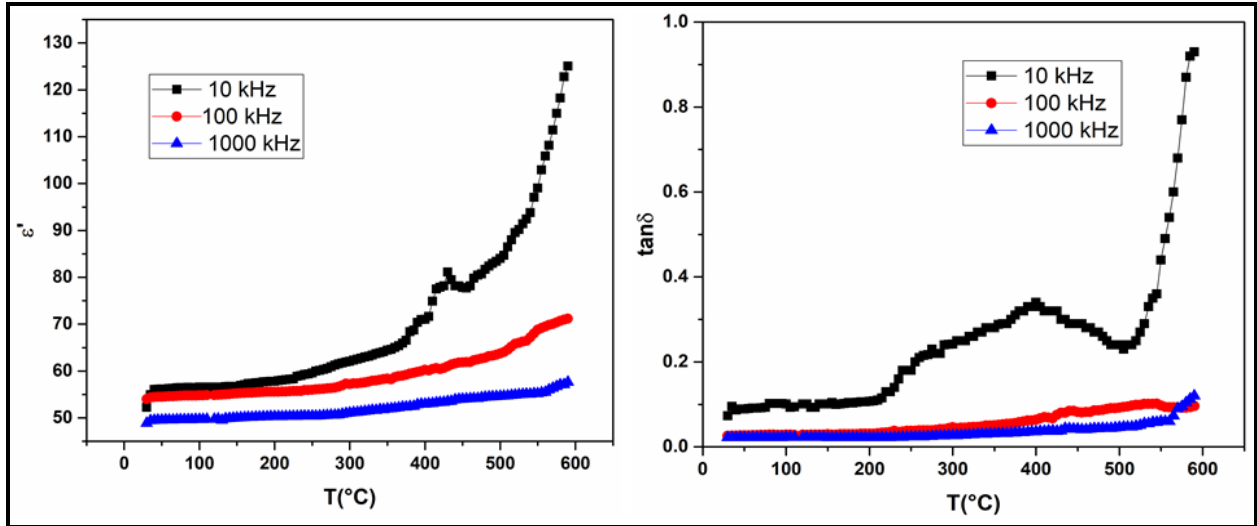


Figure III- 30: Variation de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la température à trois fréquences 10 kHz, 100 kHz and 1 MHz de l'échantillon $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$.

III-9.3. Etude de la conductivité électrique

Les énergies d'activation dans les différentes régions, du borate étudié $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, sont représentées dans le tableau III-XII et la figure III-31. D'après les valeurs des énergies d'activation, nous pouvons noter que la conduction est plus facile dans la région paraélectrique que dans la phase intermédiaire (région 2) qui a une énergie de 0.28 eV à 10 kHz. Ceci peut être attribué à la difficulté des dipôles électriques à s'orienter dans la région intermédiaire.

La figure III-32 montre la dépendance en température de la conductivité (σ) à différentes fréquences pour le borate $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$. L'énergie d'activation (E_a) pour le processus de conduction ionique a été évaluée à partir de la pente de la partie linéaire de la figure III- 32. Deux régions de température différentes avec des énergies d'activation différentes sont observées au tableau III-XII. Entre les deux phénomènes de conduction, il y a un stade de transition qui explique le phénomène noté à la fois par la DSC et par la diffraction de rayons à haute température. On constate qu'à haute température, l'énergie d'activation (E_a) est plus élevée (0.37 eV) qu'à basse température (0.16 eV) pour la fréquence 10 kHz, de même que l'énergie d'activation augmente avec la conduction, ce qui signifie qu'à haute température la conduction des ions est plus facile que la conduction à basse température. Ce phénomène confirme la transition de phase qui se produit dans le borate $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ à haute température.

Nous pouvons diviser la courbe de conductivité de l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ en 3 régions (figure III-33): la première est à basse température, la deuxième est dans la gamme de température de 200 à 400°C, et la dernière dans la gamme de 570 à 600°C. Les énergies d'activation dans les différentes régions sont calculées et données au tableau III-XI. L'énergie d'activation dépend des phénomènes qui se produisent dans ce matériau en fonction de la température. Nous remarquons que les régions (deuxième et troisième) enregistrent des énergies d'activation de 0.15 et 0.20 eV respectivement. Les différents processus de conduction expliquent les phénomènes observés par la DSC et la DRX aux hautes températures en confirmant les transitions de phase qui se produisent dans ces matériaux.

Tableau III- XII: Energies d'activation calculées en eV pour chaque intervalle ajusté pour différentes fréquences des orthoborates $\text{A}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$.

Borates	Région	10 kHz	100 kHz	1000 kHz
Ba₂Co(BO₃)₂	1^{ère} région	0.11	0.09	0.07
	2^{ème} région	0.28	0.14	0.07
	3^{ème} région	0.15	0.01	0.008
Sr₂Co(BO₃)₂	2^{ème} région	0.37	0.17	0.05
	3^{ème} région	0.16	0.10	0.11
Sr₂Ni(BO₃)₂	1^{ère} région	0.11	0.014	0.01
	2^{ème} région	0.15	0.016	0.01
	3^{ème} région	0.20	0.06	0.01

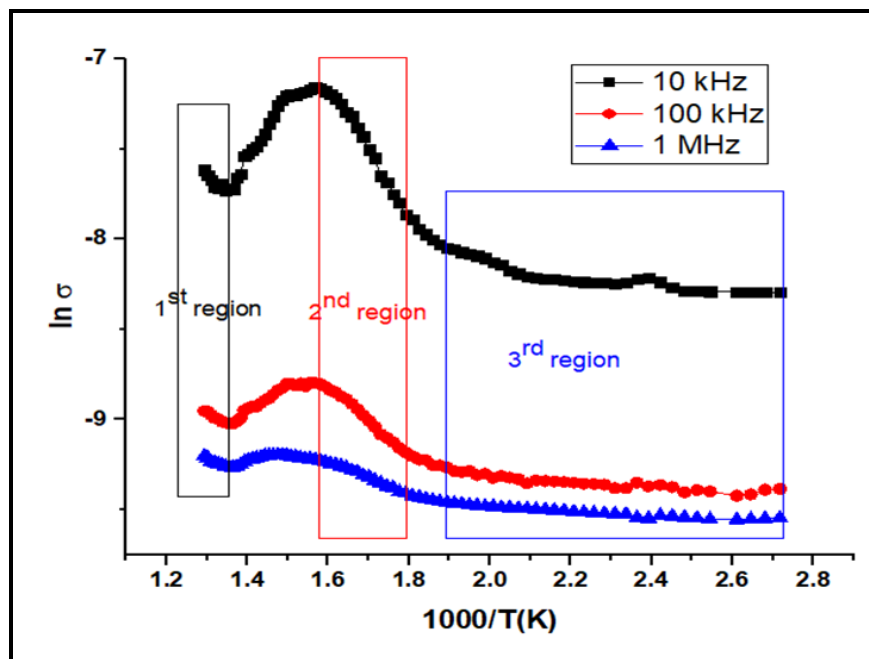


Figure III- 31: Conductivité ionique en fonction de $1000/T$ de chaque fréquence de $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

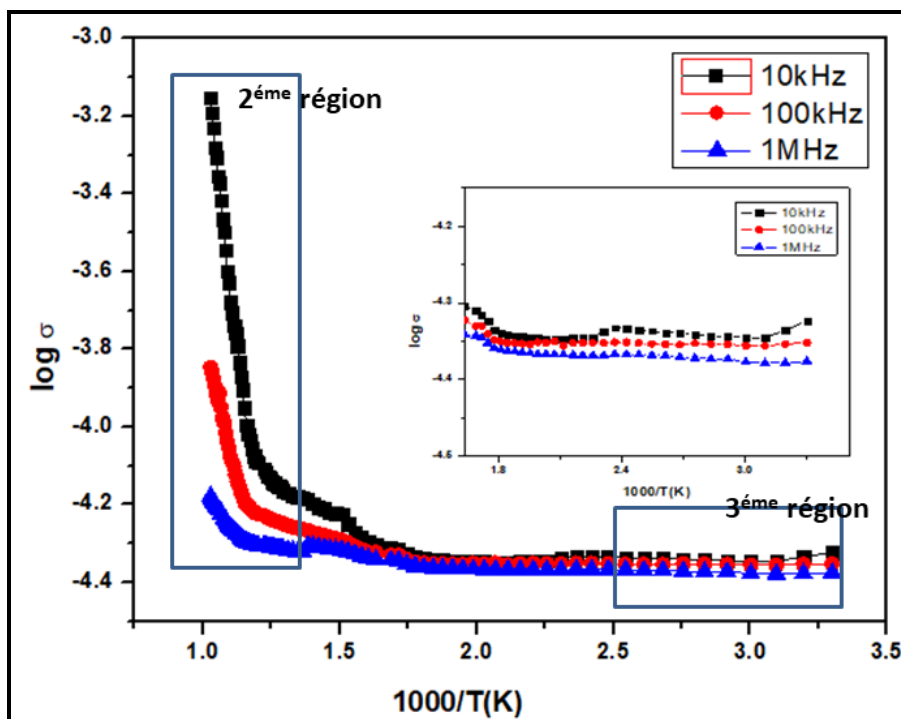


Figure III- 32: Conductivité ionique en fonction de $1000/T$ de chaque fréquence de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

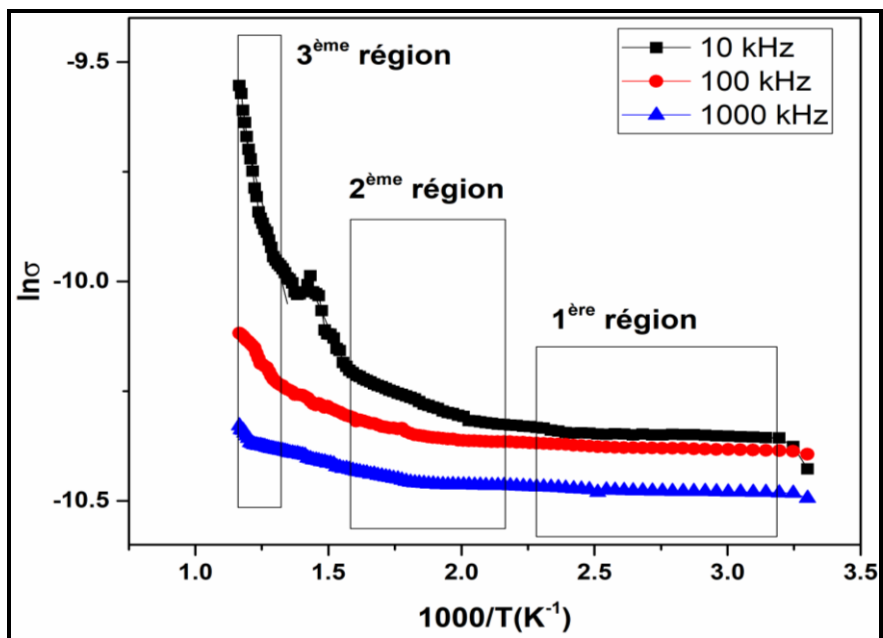


Figure III- 33: Energies d'activation calculées en (eV) pour chaque intervalle pour différentes fréquences de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$.

III-10. Conclusion du chapitre

Dans la première partie de ce chapitre nous avons synthétisé de nouveaux matériaux orthoborates à base de métaux de transitions (Ni et Co), sous forme de poudre et de monocristaux. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les orthoborates synthétisés cristallisent dans une maille monoclinique avec un groupe d'espace $C2/m$. L'étude spectroscopique IR et Raman a montré que les borates synthétisés possèdent seulement les groupements BO_3^{3-} . L'analyse morphologique au cours de cette étude, a révélé la caractéristique des cristallites des orthoborates étudiés est à l'échelle nanométrique (42 nm – 44 nm).

L'étude de la transmittance optique a permis de détecter l'ensemble de transitions optiques caractéristiques des ions Co^{2+} et Ni^{2+} dans la coordinence octaédrique au niveau des borates $Sr_2Co(BO_3)_2$ et $Sr_2Ni(BO_3)_2$ ainsi que la coordinence pyramide à base carrée correspond aux ions Co^{2+} pour la phase $Ba_2Co(BO_3)_2$. L'étude des énergies de gap a montré la nature semi-conductrice de ces matériaux ainsi que leur application potentielle dans la conception de divers dispositifs électroniques et optiques.

Une étude magnétique globale a été réalisée sur les borates $A_2M(BO_3)_2$. Pour les orthoborates $Ba_2Co(BO_3)_2$ et $Sr_2Co(BO_3)_2$ ont présenté un comportement paramagnétique à haute température et les interactions entre les ions Co^{2+} sont antiferromagnétiques, qui sont prédominantes aux basses températures. Des anomalies ont été observées pour le borate $Ba_2Co(BO_3)_2$ environ 30 K et 26 K pour le borate $Sr_2Co(BO_3)_2$, confirmant les transitions ferro-paramagnétiques. Le borate $Sr_2Ni(BO_3)_2$ a présenté un comportement superparamagnétique avec une transition para-ferromagnétique qui a été observée autour de 14K.

L'évolution des propriétés structurales en fonctions de la température a été investiguée par la calorimétrie différentielle à balayage et la diffraction des rayons X à haute température. Les résultats obtenus ont montré que les isostructures $Sr_2Co(BO_3)_2$ et $Sr_2Ni(BO_3)_2$ présentent des phénomènes reproductibles. Les transitions de phases ont été observées entre 400°C et 600°C et entre 600°C et 800°C par (DSC) et confirmés par (DRX) à haute températures.

L'étude des propriétés diélectriques des borates $A_2M(BO_3)_2$ en fonction de la fréquence ont indiqué le comportement de la relaxation du matériau. L'évolution de la permittivité et du facteur de dissipation diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences ont

indiqué des phénomènes autour des températures des transitions de phases pour les borates $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$. Les phénomènes observés par l'analyse thermique (DSC) du borate $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ sont observés par l'étude des propriétés diélectriques en fonction de la température, confirmant la transition ferroélectrique-parraélectrique de ce matériau.

Chapitre IV: Adsorption et photodegradation du crystal violet, bleu méthylène et procion rouge par l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$.

Dans ce chapitre, nous projetons de vérifier la capacité de l'orthoborate synthétisé $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ à adsorber et à dégrader les colorants. Nous appliquerons différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse pseudo-première ordre et pseudo-second ordre ainsi que le mécanisme de la photodégradation, pour analyser les phénomènes d'adsorption et de photodégradation des colorants.

IV-1. Colorants cationiques

Les colorants cationiques sont des sels d'amines organiques. Ils sont solubles dans l'eau et ils établissent des liaisons fortes. De nombreux colorants cationiques présentent un impact dangereux sur l'environnement. Leurs manipulations doivent se faire correctement. Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, sur certains types de polyamides et de polyesters modifiés. Nous avons choisis trois colorants cationiques (Crystal violet, Bleu de méthylène Procion rouge) pour étudier leurs structure et leur dégradation en présence de l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$.

L'étude des propriétés photophysiques, photochimiques et spectrales des colorant cationiques crystal violet (CV) (chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino) benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium) et bleu de méthylène (BM) (chlorure de 3,7-bis(diméthilamino) phénathiazin-5-ium) est intéressante pour un large éventail d'applications pratiques. Parmi elles, il y a les indicateurs chimiques, les marqueurs et les systèmes de sensibilisation spectrale, et les agents biocompatibles pour la thérapie photodynamique [74].

Le colorant Bleu de Méthylène (BM) à des propriétés physiques et chimiques complexes. Il a un certain nombre de structures de résonances. La domination de l'une d'entre elles (ou de plusieurs) est déterminée par le type de solvant et la réactivité du milieu (molécules organiques, cristaux inorganiques, etc.).

IV-1.1. Etude par spectroscopie infrarouge des colorants CV, BM et PR

Nous avons effectué l'analyse spectroscopique infrarouge des trois colorants CV, BM et PR pour montrer les différentes bandes de vibration, les résultats sont présentés sur la figure IV-8.

Pour la poudre CV (figure IV-1(a)), les pics les plus spécifiques sont ceux attribués aux cycles benzéniques monosubstitués et parasubstitués. Nous notons les pics à 1567 cm^{-1} et 1645 cm^{-1} correspondant à l'élongation de la liaison C=C des cycles benzéniques. Le spectre montre également un pic à 1115 cm^{-1} correspondant à l'élongation asymétrique de la liaison C-N des groupes CH_3 . Les pics observés dans la région entre 2348 et 2104 cm^{-1} correspondent aux vibrations symétriques et asymétriques du sel d'amine tertiaire. Le pic correspondant à l'élongation C-N de l'amine tertiaire aromatique a été observé à 1330 cm^{-1} . En comparant avec les spectres du colorant CV en solution, la large bande à 3312 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison O-H de la molécule d'eau, et il y'a apparition des deux bandes à 2356 cm^{-1} et 2314 cm^{-1} correspondant à la vibration symétrique et asymétrique du sel d'amine tertiaire [89,90].

La figure IV-1(b) présente le spectre infrarouge du colorant BM. Le spectre montre des bandes larges dont le maximum est situé à 3221 cm^{-1} , qui sont dues à l'élongation des liaisons O-H. La bande à 1593 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation asymétrique de CH_2 . La bande à 1593 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation des groupements carboxyliques. La bande à 1337 cm^{-1} provient de la vibration d'élongation des groupements -OH des groupements phénoliques. Le pic observé à 1389 cm^{-1} est assigné aux vibrations de valence symétrique ou asymétrique des groupements carboxyliques. Les bandes à 1140 et 1059 cm^{-1} pourraient être dues aux vibrations des groupements C-O-C et -OH respectivement. Les bandes d'absorption dans la région de nombres d'ondes inférieurs à 950 cm^{-1} peuvent être attribuées aux l'élongations de la liaison N-H [91][92].

Le spectre FTIR (figure IV-1(c)) du colorant procion rouge (PR) sous forme de poudre montre la présence de pics spécifiques à 3385 et 2096 cm^{-1} dus à la présence de la liaison -N=N-. La bande à 1546 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison N-H de la N-phénylaniline tandis que l'apparition du pic à 1436 cm^{-1} correspond l'élongation de la liaison S=O. Le pic à 1028 cm^{-1} indique l'élongation de la liaison C-H des alcanes tandis que le pic à 1626 cm^{-1} montre l'élongation de C-H des amines. On note des pics de 979 à 617 cm^{-1} qui représentent l'élongation symétrique et asymétrique de liaison S-O de groupement SO_4^{2-} . L'échantillon PR solubilisé dans l'eau montre une bande attribuée à 3279 cm^{-1} démontrant la vibration d'élongation du groupe O-H. Une bande forte à 1636 cm^{-1} peut être attribuée aux groupes carbonyles dans les fonctions amides primaires, ou l'élongation des liaisons C-O du COO^- .

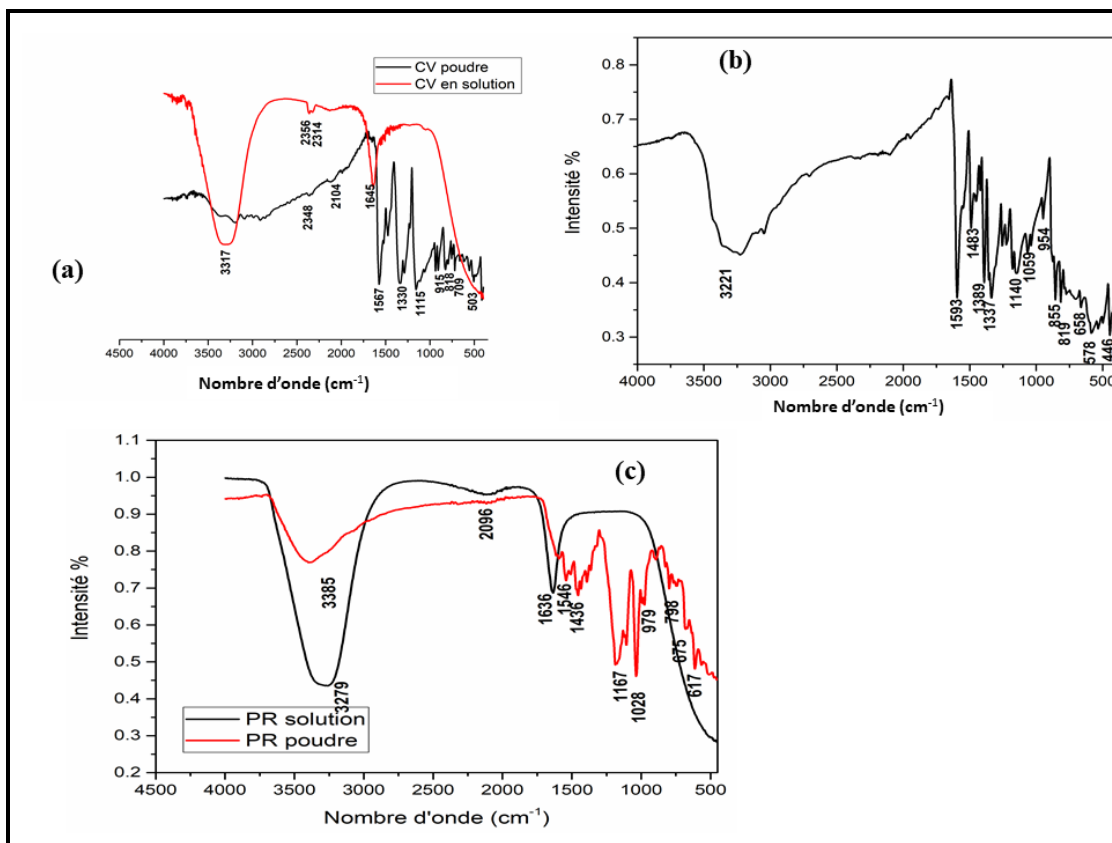


Figure IV- 1 : Spectroscopie infrarouge (a) du Crystal violet poudre et (b) Bleu de méthylène (c) Procion rouge.

IV-2. Protocoles d'adsorption et de la photodégradation

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur en verre et la dispersion des particules d'adsorbant solide, $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$, est assurée par une agitation magnétique. L'étude de l'adsorption du colorant crystal violet sur la poudre de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$, est réalisée en fonction des différents paramètres expérimentaux.

IV-2.1. Montage pour la photodégradation

Pour étudier l'efficacité photocatalytique de la dégradation du colorant CV en fonction du temps, les particules de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ et le CV ont été mélangés et exposés à l'obscurité et à la lumière UV (lampe UV 254-380nm, modèle Osram HQL 125WE27). Nous avons utilisé les

quantités 0.4g, 0.2g, et 0.1g de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ qui ont été dispersées dans des solutions aqueuses de colorant CV (avec une concentration de 10mg/L) et agités continuellement dans l'obscurité pendant 20min, 120min, et 240min respectivement. Après le processus de centrifugation, les spectres d'adsorption ont été enregistrés. Les mêmes solutions ont été préparées une deuxième fois et transférées dans la chambre du photoréacteur (figure IV-2), qui est refroidie par reflux d'eau pour éliminer tout effet thermique.

Les processus de photodégradation et d'adsorption ont été évalués en contrôlant l'efficacité de la dégradation et de la décomposition du colorant BM dans un milieu aqueux en utilisant l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$. Avec une quantité de 0,4 g de l'orthoborate est mise en suspension dans 200 mL du milieu aqueux contenant le colorant BM (10 mg/L) et placée dans l'obscurité pendant 360 min pour établir un équilibre d'adsorption-désorption dans le réacteur.

Pour le colorant Procion rouge (PR), nous avons effectué le même processus de photodegradation que les deux colorants (CV et BM) en utilisant 0.1g de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ mis en suspension dans 200 mL de concentration de PR (10mg/L).

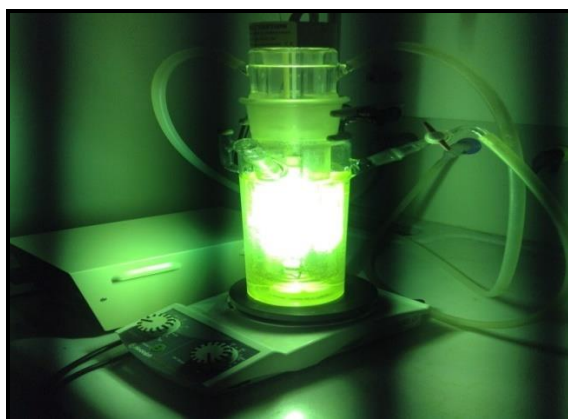


Figure IV- 2 : Chambre du photoréacteur.

Les méthodes d'analyse utilisées ont permis de suivre les cinétiques de disparition du colorant étudié et de déterminer la concentration résiduelle. Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses ont été effectuées par un spectrophotomètre JASCO V-630 UV/Vis piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par un balayage

automatique entre 200 et 800 nm. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par à l'aide des courbes d'étalonnage de chaque colorant.

IV-2.2. Dégradation du CV, BM et PR par l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$

La figure IV-3 illustre l'activité photocatalytique des nanoparticules de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$. Le pic d'absorption du CV, avec une absorption maximale à 584 nm, diminue avec l'augmentation du temps d'irradiation. Le catalyseur montre à 0.4 g de concentration une plus grande activité photocatalytique (fig.IV-3.a) que pour les quantités le 0.2g (fig.IV-3.b) et le 0.1g (fig.IV-3.c). En 10 min d'illumination, presque 99% du CV est dégradé par 0.4g $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$, et l'efficacité de dégradation de 0.2g et 0.1g est d'environ 99% et 92% après 150min et 240min respectivement d'illumination (tableau IV-II). La figure IV-3 (e), (f) présente la solution avant et après l'ajout du 0.4 g catalyseur avec UV, nous notons une décoloration totale ce qui prouve l'efficacité du produit ainsi que la concentration 0.4g est la plus efficace pour l'absorption du colorant étudié.

L'étude de la dégradation du bleu de méthylène dans la solution aqueuse par irradiation UV est présentée sur la figure IV-4. Les résultats obtenus à partir de la variation de la concentration du polluant au cours du temps, montrent que la dégradation du bleu de méthylène par irradiation UV augmente avec le temps d'irradiation. Nous notons la disparition de la coloration bleue dans les solutions progressivement (fig.IV-4 (b)). Dans ces conditions nous avons remarqué une grande activité photocatalytique pendant 6h d'illumination UV, presque 96% du BM a été dégradé par 0.4g de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ (tableau IV-II).

La figure IV-5 montre l'absorbance du colorant PR avec 0.1 g du catalyseur $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ pendant 210 min sous l'irradiation UV. Les résultats montrent que la bande d'absorption du PR à environ 513 nm présente un spectre d'absorption typique. Il y a une absorption évidente dans le domaine de la lumière visible. En fonction du temps de dégradation, l'absorbance du colorant diminue dès les cinq premières minutes. Nous pouvons observer la diminution de l'intensité de la bande et que la dégradation du colorant a été effectuée avec succès de 98% pendant 210 min.

Le tableau IV-I présente le pourcentage de dégradation des trois colorants dans les solutions étudiées en utilisant différentes quantités de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ pendant différents temps d'élimination. D'après le tableau IV-I nous pouvons conclure que la dégradation du crystal violet se fait d'une

manière rapide avec un pourcentage d'élimination de 99.89% en utilisant 0.4g du catalyseur. Le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène est de 96% après 240 min d'illumination. Le colorant procion rouge se dégrade à 98% après 210 min en utilisant une masse de 0.1g du catalyseur. La quantité du catalyseur et la nature du colorant jouent un rôle important dans le processus de sa photodégradation par le catalyseur $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$.

Tableau IV- I : Pourcentage de dégradation des colorants crystal violet (CV), bleu de méthylène (BM) et procion rouge (PR) avec différentes masses de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ en présence des irradiations UV.

Colorant	Quantité de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ en (g)	% dégradation avec UV	Durée d'élimination (min)
CV	0.4	99.89	10
	0.2	99	150
	0.1	92.4	240
BM	0.4	96	300
PR	0.1	98	210

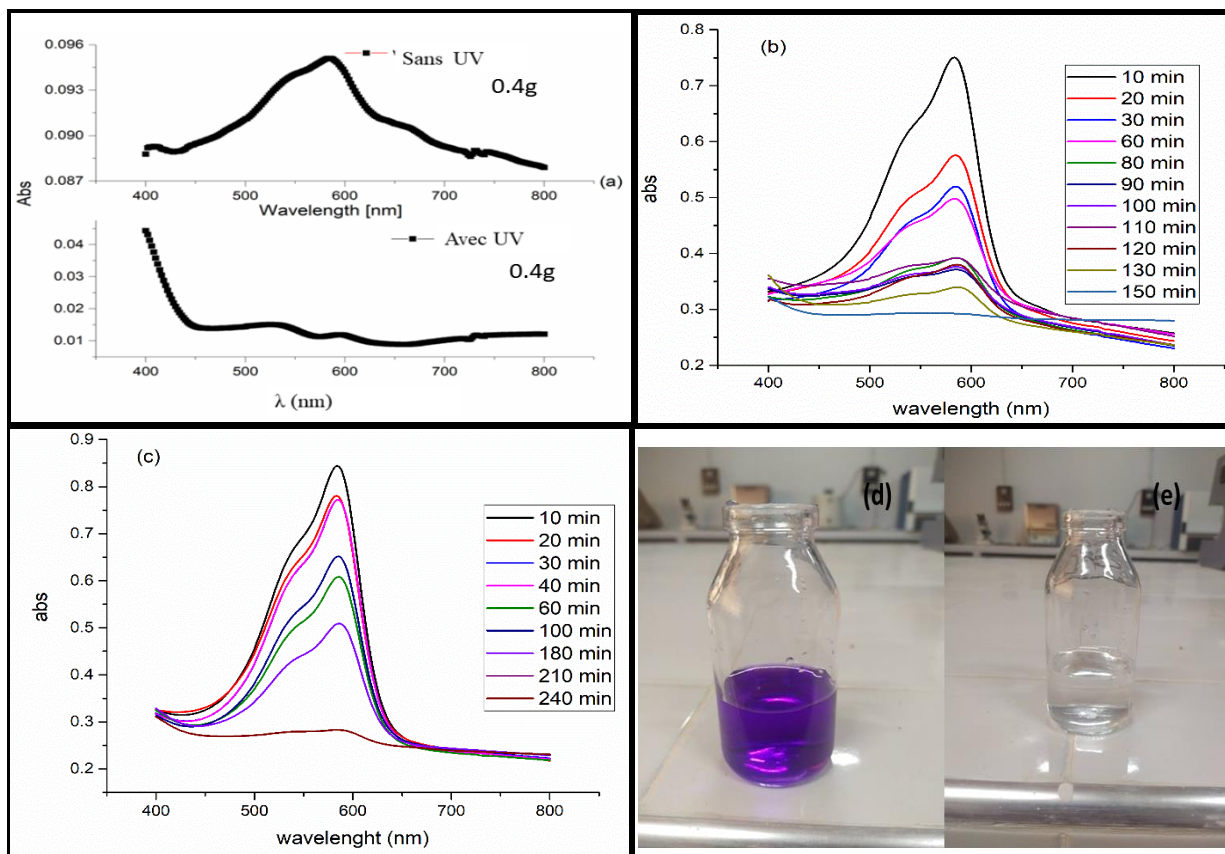


Figure IV- 3 : Spectres d'absorption UV-vis en fonction du temps pour l'adsorption et la dégradation photocatalytique de CV, (a) en utilisant 0.4g de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ avec et sans UV, (b) et (c) en utilisant 0.2 g et 0.1 g de borate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$, (d) et (e) La solution de colorant CV sans et avec le catalyseur $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$.

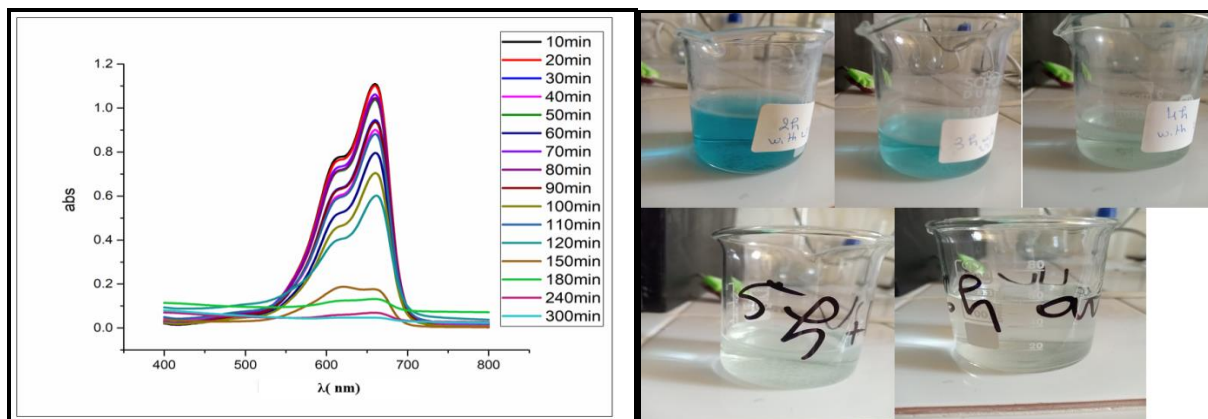


Figure IV- 4: Absorbance du colorant BM par le catalyseur $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ à différents temps d'exposition.

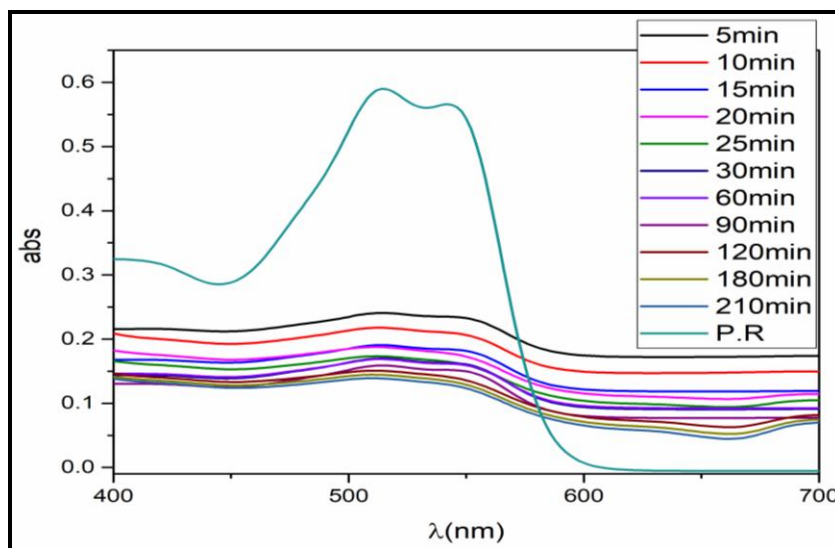


Figure IV- 5: Absorption du colorant PR avec $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ à différents temps d'exposition.

IV-2.3. Optimisation des paramètres de la d'adsorption

Les méthodes d'analyse utilisées ont permis de suivre les cinétiques de disparition du colorant étudié et de déterminer la concentration résiduelle. Dans le cas des études cinétiques, des prélèvements à intervalles de temps réguliers sont effectués. La concentration résiduelle en colorant est déterminée par spectroscopie d'absorption UV-visible. La quantité d'adsorption instantanée par unité de masse d'adsorbant à un moment t , (q_t , mg/g) est déterminée à l'aide d'un bilan de matière selon l'équation suivante (IV- 1)

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V \quad (\text{IV-1})$$

Où C_0 et C_t sont les concentrations du colorant (CV ou BM ou PR) initiale et à l'instant t (mg/L) dans la phase liquide, m est la masse de l'adsorbant utilisé (g) dans la solution et V est le volume de l'adsorbat (taille de la molécule, solubilité dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, etc.)

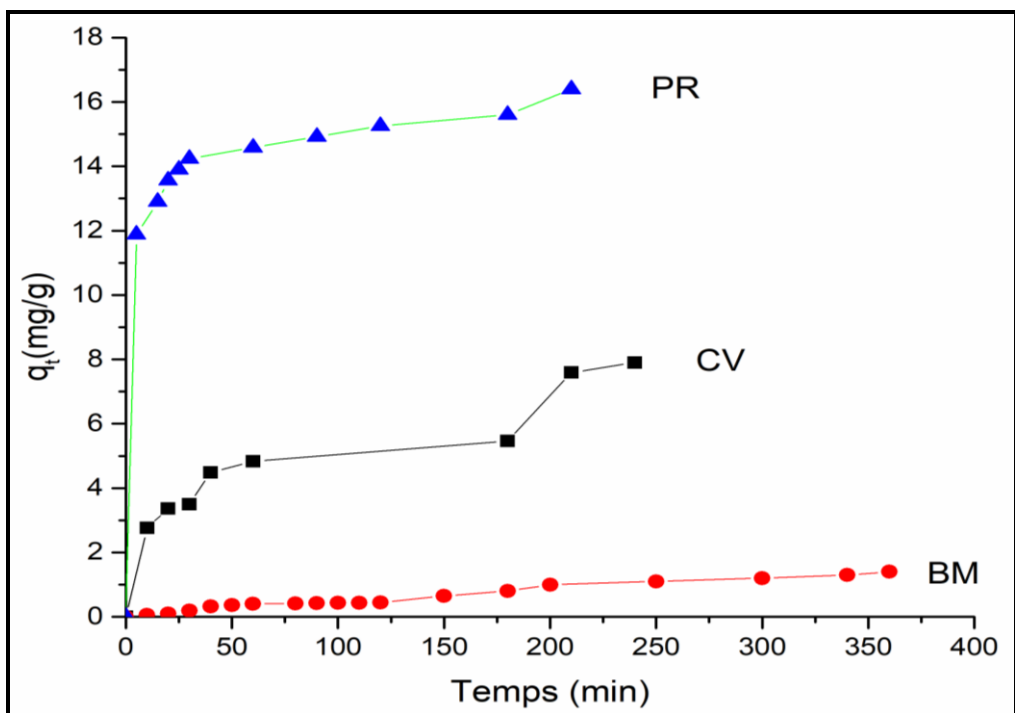


Figure IV- 6: Evolution de la quantité adsorbé des colorant CV, BM et PR en fonction du temps de contact sur le borate $Sr_2Ni(BO_3)_2$.

A partir des données présentées sur la figure IV- 6, il a été constaté qu'avec l'augmentation du temps de contact, les différentes courbes présentent presque la même allure caractérisée par une vitesse d'adsorption rapide et de temps d'équilibre variant entre 40 et 50 min selon le type de colorant.

Au-delà de ce temps, l'équilibre d'adsorption/ désorption est atteint la vitesse d'adsorption devient plus lente après 50 min de contact, Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible à la mesure que le temps avance.

Tableau IV- II: Surface d'adsorption maximale des colorants CV, BM et PR sur le borate $Sr_2Ni(BO_3)_2$

	CV	BM	PR
$q_{(max, exp)} (mg/g)$	5	1	15

IV-3. Cinétique de l'adsorption des colorants CV, BM et PR par l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$

A l'équilibre, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. La modélisation des données cinétiques expérimentales permet de connaître le mécanisme d'adsorption et en déduire l'étape limitante [93]. À cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques qui dépendent de la nature et de la complexité du matériau adsorbant.

Dans ce travail, deux modèles ont été testés : modèle du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Par ailleurs, ces modèles mathématiques ont été choisis pour leur simplicité, et pour leur application dans le domaine de l'adsorption des composés organiques les différents adsorbants naturels et synthétiques.

IV-3.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Lagergren [94] a supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité adsorbée q_t à l'instant t et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse est donnée par l'équation (IV-6) :

$$dq_t/dt = k_1 (q_{e,1} - q_t) \quad (\text{IV-2})$$

Avec q_t et q_0 sont les quantités d'adsorbant adsorbé sur l'adsorbant (mg/g) au temps t et à l'équilibre pour une concentration initiale choisie et k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre.

L'intégration de l'équation (IV-6) donne :

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \log (q_{e,1}) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{IV-3})$$

Le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps permet de déduire la constante k_1 . L'application de ce modèle est contrôlée en réalisant un graphique $\log(C_0 - C_t)$ en fonction du temps qui devrait donner une droite. Les valeurs de k_1 et $q_{e,1}$ sont obtenues de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement. Dans de nombreux cas, le modèle du pseudo-premier ordre ne représente pas bien l'ensemble du temps du contact [95].

IV-3.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-ordre ou modèle de Ho et McKay [96] suggère l'existence d'une chimisorption. Il est souvent utilisé avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. L'équation (IV-4) de ce modèle est de la forme :

$$dq_t/dt = k_2 (q_{e,2}-qt)^2 \quad (IV-4)$$

Les constantes k_2 et $q_{e,2}$ sont déterminées respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite $1/q_t = f(t)$. Ainsi, afin de vérifier l'ordre quelconque d'une cinétique d'adsorption, il suffit de rapporter sur des graphiques les allures représentatives de l'équation (IV-5):

$$t/q_t = 1/k_2 q_{e,2}^2 + 1/q_{e,2} t \quad (IV-5)$$

Les paramètres cinétiques calculés et les coefficients de corrélation, qui découlent des deux modèles, pseudo 1^{er} et 2^{ème} ordre, des colorants sur l'orthoborate $Sr_2Ni(BO_3)_2$ sont rassemblés dans le tableau IV-III.

D'après les résultats présentés dans le tableau IV-III, nous remarquons que le modèle du pseudo-second ordre décrit les cinétiques d'adsorption des colorants CV, BM et PR sur l'adsorbant car les valeurs des coefficients de corrélation sont proches de l'unité ($R^2 > 0.99$) par rapport à ceux du modèle cinétique du pseudo-premier ordre. Les valeurs théoriques de la capacité de rétention à l'équilibre (q_e), calculées par le modèle du pseudo seconde ordre, sont très proches de celles déterminées expérimentalement pour une concentration initiale de 10 mg/L en colorant. On peut conclure donc que le modèle du 2^{ème} ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption.

Tableau IV- III: Paramètres obtenus par la simulation des données de l'adsorption des colorants étudiés sur le borate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ selon les deux modèles cinétiques proposés.

Modèle cinétique	Paramètres	CV	BM	PR
Pseudo-première-ordre	k_1 (min^{-1})	0.0233	0.003	0.0175
	$q_{e,1}$ (mg/g)	0.6810	0.011	0.5331
	R^2	0.9194	0.925	0.915
Pseudo-seconde-ordre	k_2 (min^{-1})	0.1222	0.0614	1.9524
	$q_{e,2}$ (mg/g)	4.2352	0.2963	15.20
	R^2	0.9236	0.9955	0.9979

IV-4. Photodegradation des colorants CV, BM et PR

La dépendance de la vitesse de réaction photocatalytique et des concentrations des colorants CV, BM et PR peut être expliquée sur la base du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood [97].

$$V = dC/d_t = K_{app} C_t \quad (\text{VI- 6})$$

V : vitesse de dégradation photocatalytique (mol/L.min)

K_{app} : constante apparente de dégradation (min^{-1})

C : concentration en solution du colorant (mg/L)

t : temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation (avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$) aboutit à l'équation suivante (IV- 7)

$$\text{Ln}(C_0/C_t) = K_{app} t \quad (\text{IV- 7})$$

La représentation linéaire de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ en fonction du temps donne une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permet de déterminer les valeurs de la constante de vitesse K_{app} pour une concentration initiale du polluant choisie.

Les courbes cinétiques peuvent refléter l'ordre de la réaction de dégradation. Les constantes cinétiques ajustées sont indiquées à la figure IV-16. La représentation graphique du modèle de la cinétique présente deux pentes, indiquant que la photodégradation du colorant CV peut être décrite par deux étapes. La première étape présente une constante de vitesse d'ordre ($k_1 = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) et la seconde est d'environ ($k_2 = 4.93 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$). La première étape est plus rapide que la seconde ce qui indique que dans la première étape, les catalyseurs adsorbent le polluant de manière rapide puis la dégradation pendant la deuxième étape.

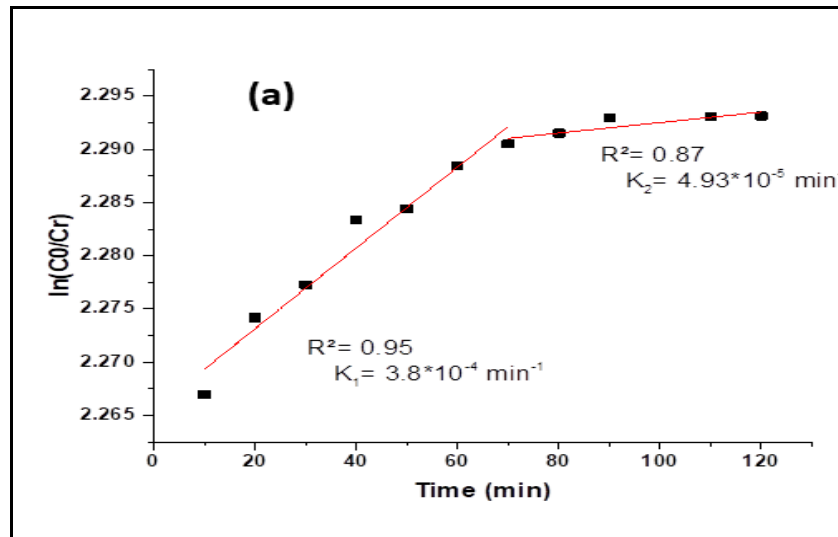


Figure IV- 7 : Représentation de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation pour la dégradation de colorant crystal violet.

Les résultats expérimentaux de l'adsorption du BM par 0.4g $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ avec l'irradiation UV sont représentés sur la figure IV-8. Nous pouvons noter que la photodegradation se fait en une seule étape sous l'irradiation UV avec $k = 0.0032 \text{ min}^{-1}$. La première étape est la plus rapide où le catalyseur adsorbe rapidement le colorant. Nous pouvons expliquer ces phénomènes par les différentes réactions qui ont lieu au cours de l'adsorption et la dégradation des colorants.

La figure VI-9 représente les courbes cinétiques du colorant PR en utilisant 0.1g de $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$. La valeur du coefficient de corrélation est relative à la linéarité de droite issue de l'équation de Langmuir-Hinshelwood comme le montre la figure IV-9. La valeur du coefficient de corrélation (R^2) pour ce modèle est de 0,92 et la valeur de k est de $3.2 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

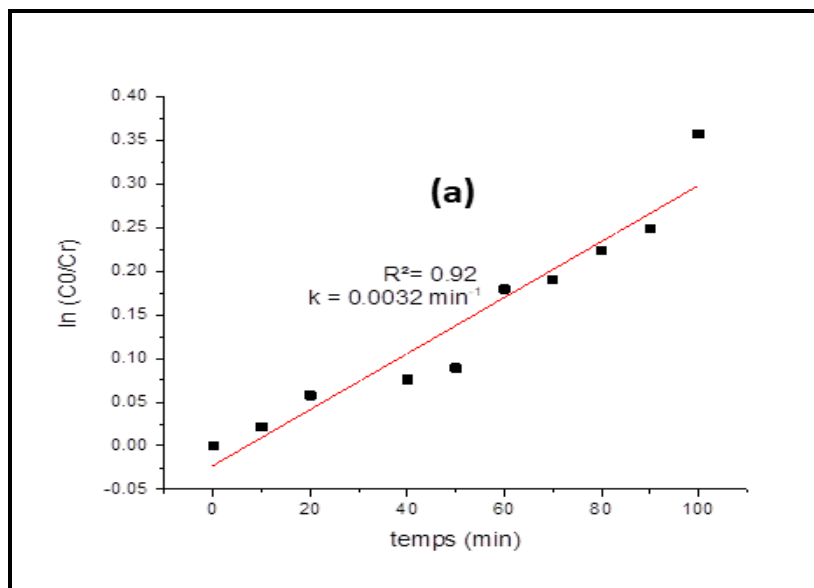


Figure IV- 8: Représentation de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation pour la dégradation de colorant bleu de méthylène.

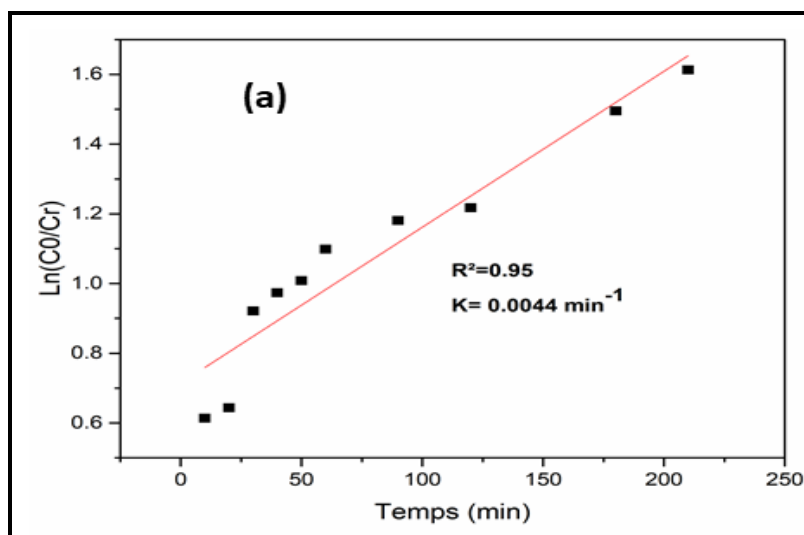


Figure IV- 9: Représentation de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation pour la dégradation de colorant procion rouge.

Nous avons pu suivre le pH pour des solutions du catalyseur seul et avec les colorants. Nous avons noté la même valeur de pH (9.88). La concentration des ions OH^- est élevée dans les solutions, on peut conclure que l'orthoborate peut améliorer la photoproduction des ions OH^- dans les solutions étudiées. Les résultats des spectres d'absorption UV-Vis des trois colorants

montrent que l'orthoborate absorbe plus en utilisant l'irradiation UV par rapport aux solutions sans irradiation UV.

IV-5. Analyse spectroscopique infrarouge de l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ après l'adsorption et la photodégradation des colorants

La figure IV-10 montre les différents spectres avant et après l'adsorption. Les résultats montrent des variations remarquables dans la région comprise entre 1500 et 500 cm^{-1} . La raie enregistrée à 1770 cm^{-1} , est attribuée à l'élongation de la liaison C=C, correspondant à dégradation du cycle aromatique. Le domaine 1434-1007 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation asymétrique B-O dans les groupes BO_3 . La bande enregistrée dans la région de 884 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation C-H. La raie observée à 700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation de B-O-B dans BO_3 . Nous pouvons conclure qu'il y a une disparition de la bande à 2356 cm^{-1} qui confirme que les amines tertiaires ont été transformées.

La figure IV-11 montre le spectre d'infrarouge du $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ après adsorption du BM. Les bandes d'absorption à 2906 cm^{-1} (vibration d'élongation de O-H), 1450 cm^{-1} (vibration de déformation de O-H), peuvent être clairement identifiées. La présence de la bande correspondant à l'élongation de O-H (2365 cm^{-1}), peut indiquer la présence d'hydroxyle "libre". En outre, le pic autour de 700 cm^{-1} est attribué aux vibrations de déformation de B-O-B dans BO_3 .

La figure IV-12 (1) présente le spectre infrarouge du borate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ (2) avant et (1) après l'adsorption du colorant PR. L'apparition de pic à 1450 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison S=O. La bande d'absorption à 1183 cm^{-1} est attribuée à déformation aliphatique C-H et de l'élongation asymétrique du groupe COO. Les bandes observées à 855 et 753 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation B-O-B du groupement BO_3 . L'absence des bandes vers 1548, 1028, 979 et 617 cm^{-1} notées dans le spectre infrarouge du colorant PR avant la dégradation, confirme clairement la décomposition du colorant PR.

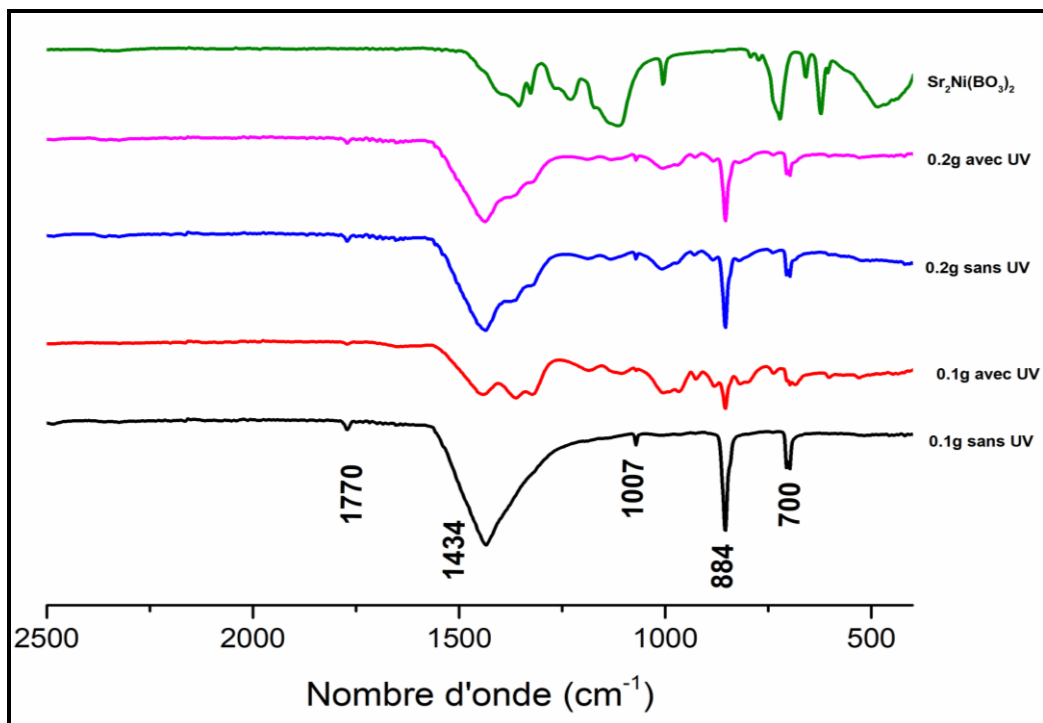


Figure IV- 10 : Spectre IR de la poudre $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ (0.1g et 0.2g) après l'adsorption du colorant et avant.

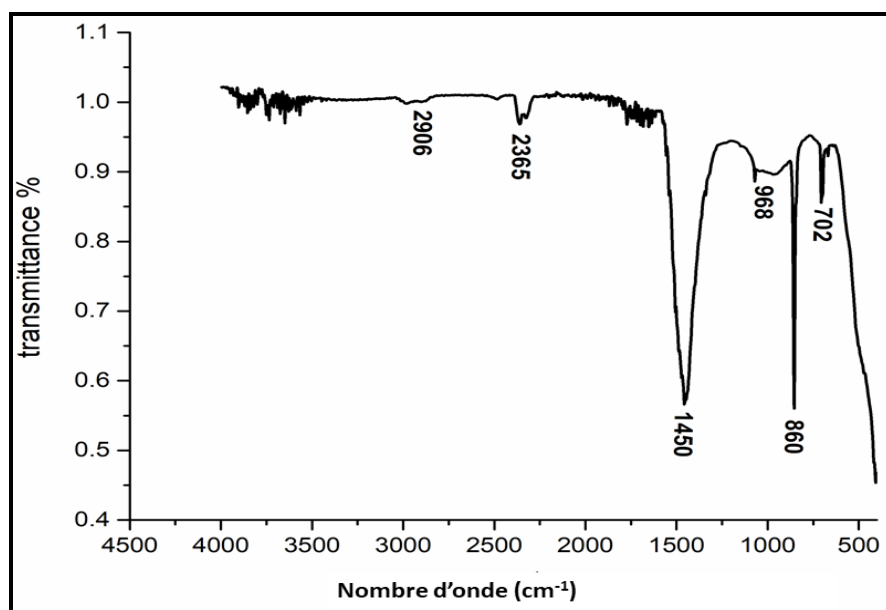


Figure IV- 11: Spectre IR de la poudre $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ après l'adsorption le colorant BM en solution avec irradiation UV après adsorption.

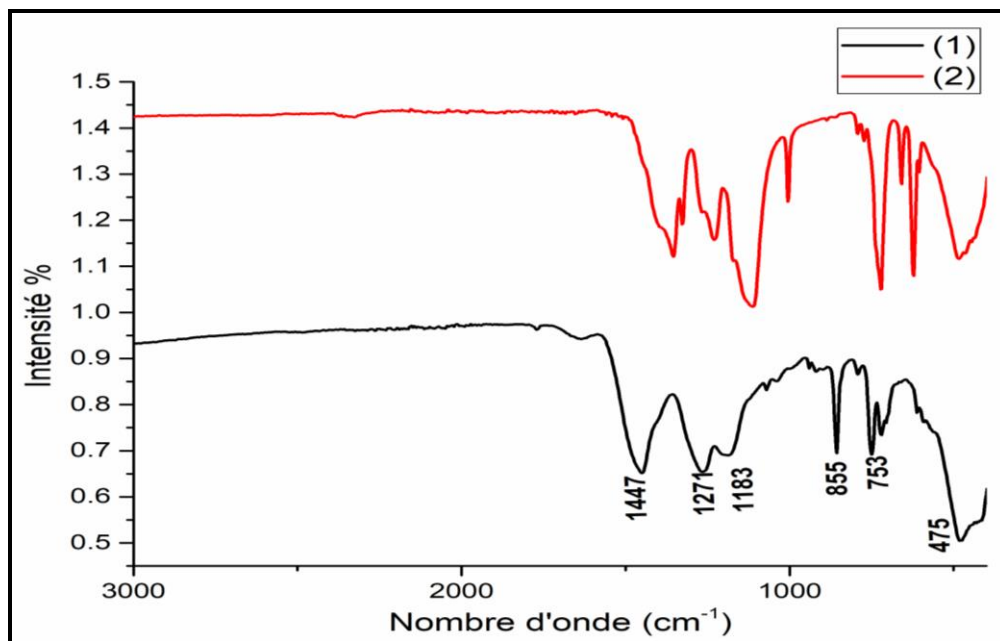


Figure IV- 12: Spectre d’infrarouge du $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ (1) après et (2) avant l’adsorption du colorant PR sous irradiation UV pendant 210min.

IV-6. Conclusion du chapitre

L’étude de de l’influence de la masse du catalyseur $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$, et le temps pour la dégradation des colorants crystal violet, bleu de méthylène et procion rouge a montré la dégradation des trois colorants, avec un pourcentage d’élimination qui dépasse 90%.

La modélisation cinétique de l’adsorption des trois colorants montre que le processus suit une cinétique de pseudo-second-ordre pour CV et BM et PR. La cinétique a montré que la vitesse d’adsorption est rapide au début du processus jusqu’à 50 min, elle devient de plus en plus lente au cours du temps d’agitation pour atteindre l’équilibre.

L’analyse par spectroscopie IR du catalyseur avant et après l’adsorption des trois colorants, a permis d’analyser la disparition de plusieurs bandes correspondant aux liaisons C-H du groupement CH_3 et C-N de l’amine tertiaire $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ du colorant crystal violet. L’absence de plusieurs bandes a été observé sur le spectre IR du colorant bleu de méthylène tel que les liaisons O-H, la vibration d’élongation et les vibrations symétriques et asymétriques des groupements carboxyliques. Pour le procion rouge nous avons noté la disparition des pics spécifiques à la

présence des liaisons -N=N- et la liaison C-H des amines. Ce que confirme la dégradation des colorants.

Chapitre V : Synthèse, caractérisation physico-chimique des nouveaux verres $2AO-CoO-B_2O_3$, $(A_2Co(BO_3)_2)$ et étude de leurs propriétés inhibitrices sur l'acier XC35 en milieu HCl (1M).

Ce chapitre est consacré à l'exploitation de nouveaux verres $2AO-CoO-B_2O_3$ (Ba, Sr). En premier temps, nous nous intéresserons à la synthèse de ces verres, A cette fin, différentes techniques de caractérisations sont utilisées, à savoir les températures caractéristiques : la température de transition vitreuse T_g , la température de cristallisation maximale T_c , et la densité. Nous nous intéresserons à présenter l'étude structurales par spectroscopie IR et les résultats des propriétés optique et magnétiques des verres. Au terme de ce chapitre, nous étudierons les propriétés inhibitrices de ces verres sur l'acier XC35 dans un milieu HCl (1M).

V-1. Synthèse des verres $2AO-CoO-B_2O_3$ ($A_2Co(BO_3)_2$)

Les deux verres $2AO-CoO-B_2O_3$ ($A_2Co(BO_3)_2$) (Ba, Sr) ont été synthétisés par la méthode conventionnelle de trempe, en utilisant comme précurseurs : les carbonates ($BaCO_3$, $SrCO_3$, $CoCO_3 \cdot 6H_2O$) et l'acide borique H_3BO_3 .

Le mélange réactionnel est dans un premier temps chauffé dans un four pendant 24h à la température de $200^\circ C$ afin d'évaporer l'eau. Un deuxième traitement à $600^\circ C$ est nécessaire pour assurer la décomposition de dioxyde de carbone, enfin la température du four est augmentée progressivement pour atteindre la fusion du mélange à $1200^\circ C$.

Après l'obtention d'un mélange homogène, il existe deux voies pour obtenir un échantillon vitreux :

- Si on veut seulement vérifier que la composition étudiée est vitrifiable on fait une coulée en petites gouttelettes de 2 à 3mm de diamètre sur la plaque en laiton à température ambiante.
- Par contre, si on veut obtenir un échantillon vitreux massif (pastilles), on coule les mélanges dans des moules préchauffés au-dessous de la température de transition vitreuse, afin d'éliminer ou tout au moins minimiser les tensions internes dues au choc thermique. Les échantillons du verre ont été conservés dans des dessiccateurs pour prévenir une éventuelle attaque par l'humidité jusqu'à leur utilisation.

Les mesures optiques nécessitent d'avoir des échantillons très bien polis et surtout avoir des surfaces bien parallèles. Tous les verres ont été polis manuellement à l'aide de papiers abrasifs.

V-2. Etude structurale par la diffraction des rayons X

Afin de confirmer l'état amorphe des échantillons vitreux nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés pour les échantillons de verre de formule $2\text{SrO-CoO-B}_2\text{O}_3$ et $2\text{BaO-CoO-B}_2\text{O}_3$, ils sont représentés sur la figure V-1. Les deux compositions correspondent à celles cristallisées $\text{A}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$.

les spectres de DRX présentent de larges bandes (halos) créés par des distributions de raies liées au désordre structural, avec l'absence de raies discrètes caractérisant une substance cristallisée [101,102]. Sur les spectres des verres élaborés, nous n'observons pas de pics de diffraction ce qui confirme la nature amorphe des verres synthétisés.

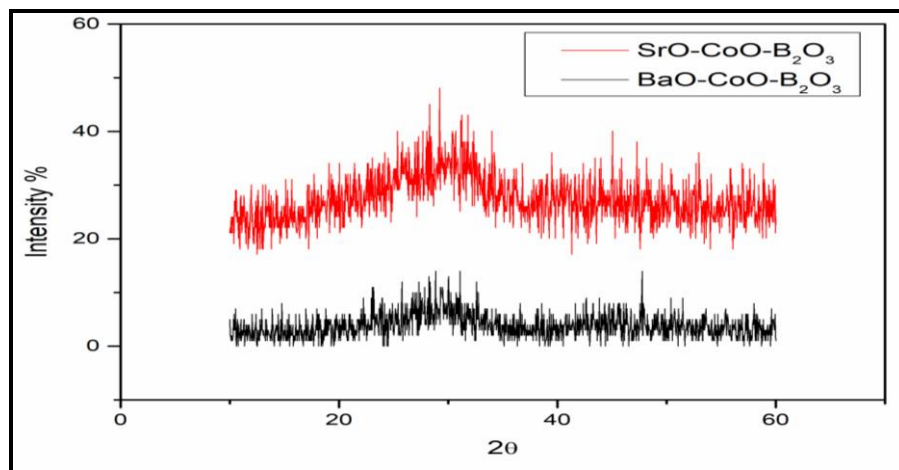


Figure V- 1: DRX des verres $2\text{AO-CoO-B}_2\text{O}_3$ (A = Ba, Sr).

V-3. Propriétés thermiques

Les températures caractéristiques et le critère de stabilité thermique des échantillons des verres élaborés $2\text{AO-CoO-B}_2\text{O}_3$ (A= Ba, Sr), ont été déterminées systématiquement par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les mesures ont été réalisées depuis la température ambiante jusqu'à 750°C avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les résultats sont représentés sur la figure V-2.

Le but principal de l'analyse thermique est double : déterminer les températures caractéristiques des échantillons vitreux et évaluer les critères de stabilité vis-à-vis de la dévitrification. A partir des thermogrammes de DSC, le pic de cristallisation du verre à base de strontium n'apparaît pas, dans la partie haute température (figure V-2). La température de cristallisation de ce verre est plus élevée que la température maximale atteinte lors de l'analyse DSC.

L'analyse thermique relative au verre à base du baryum révèle l'existence d'un phénomène exothermique caractéristique de la cristallisation d'une phase et changement de ligne de base dû à la température de transition vitreuse. La température de cristallisation se situe à 590°C.

Lorsqu'on parle de la stabilité d'un matériau, on doit préciser le genre de stabilité dont il est question (stabilité thermique, chimique, mécanique,...). Par contre lorsqu'on parle de la stabilité des verres, il s'agit généralement de la stabilité vis-à-vis de la dévitrification (cristallisation). C'est ainsi qu'on la définit comme étant la résistance des verres à la dévitrification au cours d'un recuit (en particulier à proximité ou légèrement au-dessus de T_g) [103]. La détermination de la stabilité des verres est d'une importance capitale pour les applications technologiques. Par exemple, si les verres ne sont pas stables, il sera difficile de fabriquer des fibres sans qu'il ait dévitrification, ceci constitue un désavantage à long terme [104]. En effet, les verres possédant de larges intervalles de températures entre la transition vitreuse et la cristallisation, permettent la conception de préformes pour le fibrage sans avoir le risque de provoquer une recristallisation.

Cependant, on remarque que le verre à base de baryum possède un intervalle de 150°C entre la température de cristallisation (590°C) et de vitrification (440°C), ce qui traduit que ce verre est stable vis-à-vis de la cristallisation. Cet échantillon stable peut se révéler d'une importance capitale pour de futures applications. Pour le verre à base de strontium, le pic exothermique correspond à la température de vitrification à 580 °C et le pic de cristallisation n'apparaît pas sur le graphique dans le domaine de température étudié (figure V-2). La stabilité thermique de ce verre n'a pas pu être évaluée mais elle est probablement très élevée.

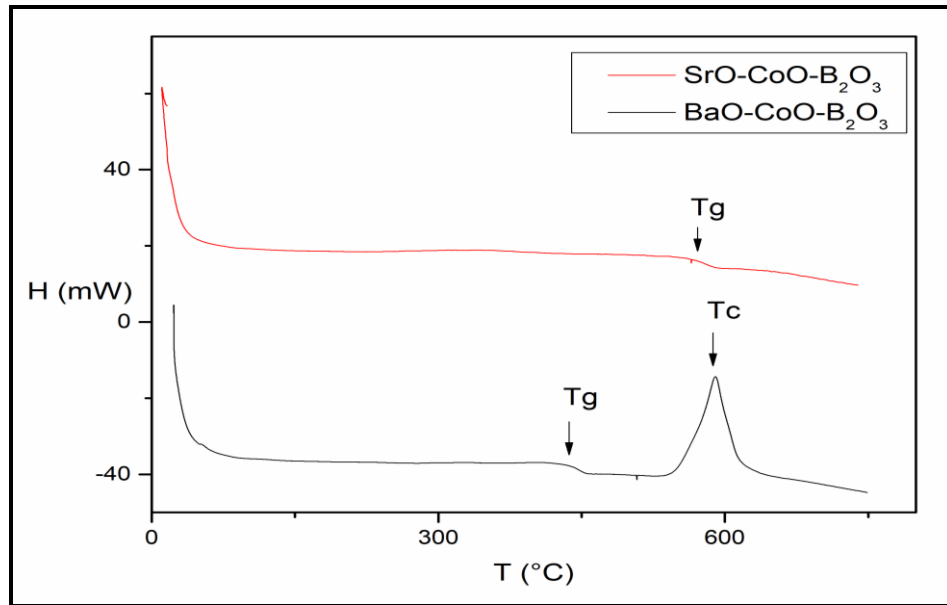


Figure V- 2: Analyse thermique des verres $2AO-Co-B_2O_3$ ($A = Ba, Sr$).

V-4. Etude de la densité des verres $2AO-CoO-B_2O_3$

La densité des verres a été mesurée en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans l'eau distillé. Cette méthode consiste à peser l'échantillon dans l'air puis dans le solvant de densité connue. La densité des verres étudiés a été mesurée, à l'aide de la balance analytique RADWAG AS-X2, sur la base de l'équation (V-1), où m_{air} est la masse des verres dans l'air, m_{liq} est la masse des verres lorsqu'ils sont immergés dans le solvant, et (ρ) est la densité du solvant. Les densités sont alors calculées selon l'équation :

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{m_{air}}{m_{air}-m_{liq}} \rho_{liq} \quad \text{(V-1)}$$

Les densités mesurées sont de $4,614 \text{ g/cm}^3$ et $3,659 \text{ g/cm}^3$ pour les verres $2BaO-CoO-B_2O_3$ et $2SrO-CoO-B_2O_3$ respectivement. On remarque que le verre a base du baryum plus dense que celui à base de strontium.

V-5. Etude spectroscopique des verres 2AO-CoO-B₂O₃

La figure V-3 montre les spectres infrarouges des verres étudiés 2AO-CoO-B₂O₃ (A= Ba, Sr). L'attribution des bandes relevées sur les divers spectres IR est effectuée en s'appuyant sur les données de la littérature est consignée dans le tableau V-I.

Les spectres présentent plusieurs bandes d'absorption localisés autour de 1337, 1163, 1072, 725 et 607 cm⁻¹ pour le verre à base de baryum, on note 1329, 1187, 900 et 709 cm⁻¹ respectivement pour le verre à base de strontium. Toutefois, comme dans le cas de tout réseau non ordonné, et notamment celui des verres, on observe un élargissement caractéristique des bandes.

On note la bande d'absorption qui regroupe deux bandes autour de 1337, 1163 cm⁻¹, qui sont dues à l'élongation antisymétrique et symétrique du groupement BO₃. La bande d'absorption à 1072 cm⁻¹ est attribué aux modes d'élongation de la liaison B-O des groupes BO₄ pour le verre 2BaO-CoO-B₂O₃. Ces trois bandes sont décalées pour le verre 2SrO-CoO-B₂O₃ et apparaissent autour de 1329, 1187 et 900 cm⁻¹ respectivement. Les bandes observées à 725 et 607 cm⁻¹, sont attribuées à l'élongation asymétrique de B-O-B dans les groupes BO₃ pour le verre 2BaO-CoO-B₂O₃, et apparaissent autour de 709 cm⁻¹ pour le verre 2SrO-CoO-B₂O₃. Le spectre infrarouge des verres étudiés confirme l'existence des coordinences triangulaires et tétraédriques des atomes de bore [61,105,106].

Tableau V- I : Observation et attribution des bandes d'absorption IR pour les verres 2AO-CoO-B₂O₃ (A = Ba, Sr).

Verres	ν_{as} B-O (BO ₄)	δ B-O-B (BO ₃)	ν_a B-O (BO ₃)	ν_{as} B-O (BO ₃)
2BaO-CoO-B ₂ O ₃	1072	725 607	1163	1337
2SrO-CoO-B ₂ O ₃	900	709	1187	1329

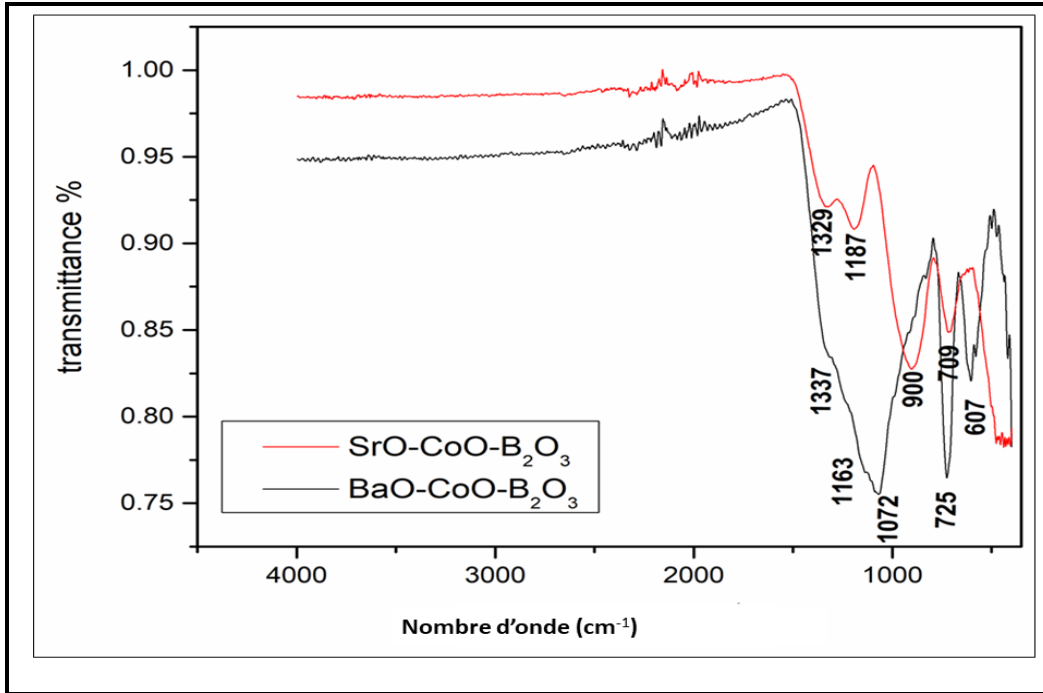


Figure V- 3: Spectroscopie infrarouge des verres $2AO-Co-B_2O_3$ (A= Ba, Sr).

V-6. Propriétés optiques des verres $2AO-Co-B_2O_3$

L'étude de l'absorption fondamentale dans le domaine UV-Vis est une méthode utile pour étudier les transitions optiques, dans les verres et de nombreux autres matériaux, qui dépendent de la bande d'énergie interdite entre la bande de valence et la bande de conduction. Le spectre d'absorption optique est important pour comprendre la structure de bande et la bande d'énergie interdite (E_g) de diverses structures des matériaux.

La figure V-4 représente le spectre de transmission des verres à température ambiante. L'intensité de transmission de 300 nm à 850 nm est d'environ 13 % pour le verre $2BaO-CoO-B_2O_3$ et d'environ 12 % pour le système $2SrO-CoO-B_2O_3$. La configuration électronique des ions Co^{2+} est $3d^7$, la coordinence octaédrique des ions Co^{2+} présente trois bandes d'absorption associées aux transitions ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_2(H)$, ${}^4T_1(4F) \rightarrow {}^4A_2(4F)$, et ${}^4T_1(4F) \rightarrow {}^4T_1(4P)$ [61] observées à 350 nm, 394 nm et 676 nm respectivement pour le verre à base de baryum. Ces transitions sont décalées pour le verre à base de strontium vers 370 nm, 400 nm et 676 nm.

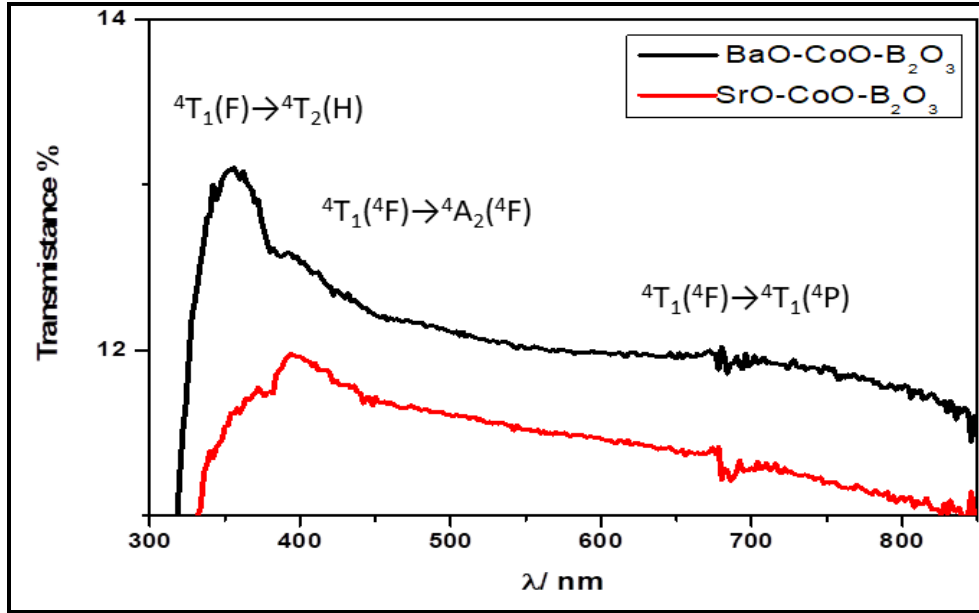


Figure V- 4: Transmittance des verres 2AO-Co-B₂O₃ (A= Ba, Sr).

A partir des spectres de transmission, nous avons déduit deux paramètres importants à savoir le gap optique E_{opt} et le paramètre E_e (énergie d'Urbach). Le coefficient d'absorption optique (α) peut être déterminé à différentes longueurs d'onde selon la relation qui a été présentée précédemment l'équation (V-2) [107].

$$\alpha(\nu) = C \exp(h\nu / \Delta E) \quad (V-2)$$

Où, C , est une constante, ΔE , correspond à la largeur de la pente pour les états localisés dans la bande interdite. Dans la région exponentielle, le coefficient d'absorption est décrit par la relation d'Urbach. L'énergie d'Urbach E_e est un paramètre qui représente la largeur de bande des états localisés dans la bande interdite, et dépend de la température, du désordre induit, du désordre statique, et des énergies moyennes des photons, donnant ainsi une idée du degré d'ordre de la structure[108,109]. Les calculs d'énergie à large bande interdite indiquent que les systèmes vitreux sont des semi-conducteurs directs [58].

Dans la région de forte absorption, le gap optique pour la phase vitreuse est obtenu en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, comme le montre la figure V-5 . En extrapolant la partie linéaire des courbes, on obtient la valeur du gap optique. A partir des spectres de transmission, nous avons déduit deux paramètres importants à savoir le gap optique E_{opt} et le paramètre E_e .

(énergie d'Urbach) qui donne une évaluation de la largeur de bandes des états localisés dans le gap.

Pour déterminer l'indice de réfraction, à partir de la valeur de E_{opt} nous avons appliqué la formule proposée par Dimitrov et Sakka comme suit [110]:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = 1 - \sqrt{\frac{E_{opt}}{20}} \quad (V-3)$$

L'indice de réfraction est supposé être étroitement lié au poids atomique et à la coordinence du cation [111]. Les énergies de bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction obtenus sont résumés dans le tableau V-II.

Le tableau V-II regroupe toutes les énergies calculées des verres $2AO-CoO-B_2O_3$ ($A = Ba, Sr$). Nous notons que les énergies correspondant au verre à base de strontium sont faibles à celle du verre à base de baryum. Cette différence de l'énergie du gap optique est probablement liée à l'augmentation progressive de la concentration d'oxygène non pontant (B-O-B). En plus ce changement est attribué aux changements structuraux de la chaîne de borates, par la substitution des ions Ba^{2+} et Sr^{2+} et modifient le réseau des borates. La valeur de l'énergie du gap optique dépend donc surtout de l'énergie de l'état non liant de départ : tout facteur de déstabilisation de ce dernier a pour effet d'abaisser l'énergie nécessaire au transfert de charge.

Deux facteurs de déstabilisation seront pris en compte :

- La transformation d'un oxygène pontant en un oxygène non-pontant.
- La substitution d'un ion modificateur par un autre, plus gros et/ou moins fortement chargé.

Tous deux affaiblissent la localisation des densités électroniques autour de l'oxygène, le rendant ainsi plus apte à donner un électron lors du transfert de charge.

Tableau V- II : Energie d'Urbach, énergies de gap directe et indirecte, et indice de réfraction en eV pour les verres. $2AO-CoO-B_2O_3$ (A = Ba, Sr).

	$2BaO-CoO-B_2O_3$	$2SrO-CoO-B_2O_3$
Ee	3.76	3.66
$Eg^{1/2}$(indirect)	3.43	3.5
n (indirect)	2.29	2.27
Eg^2(direct)	3.9	3.86
n (direct)	2.18	2.19

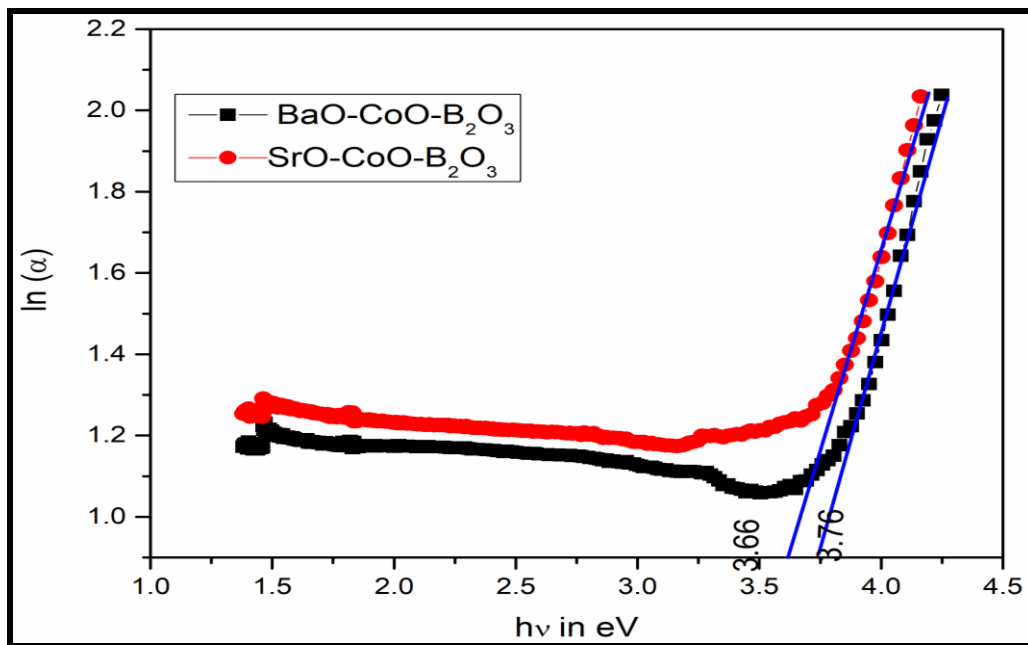


Figure V- 5: Energie de Urbach des verres $2AO-Co-B_2O_3$ (A= Ba, Sr).

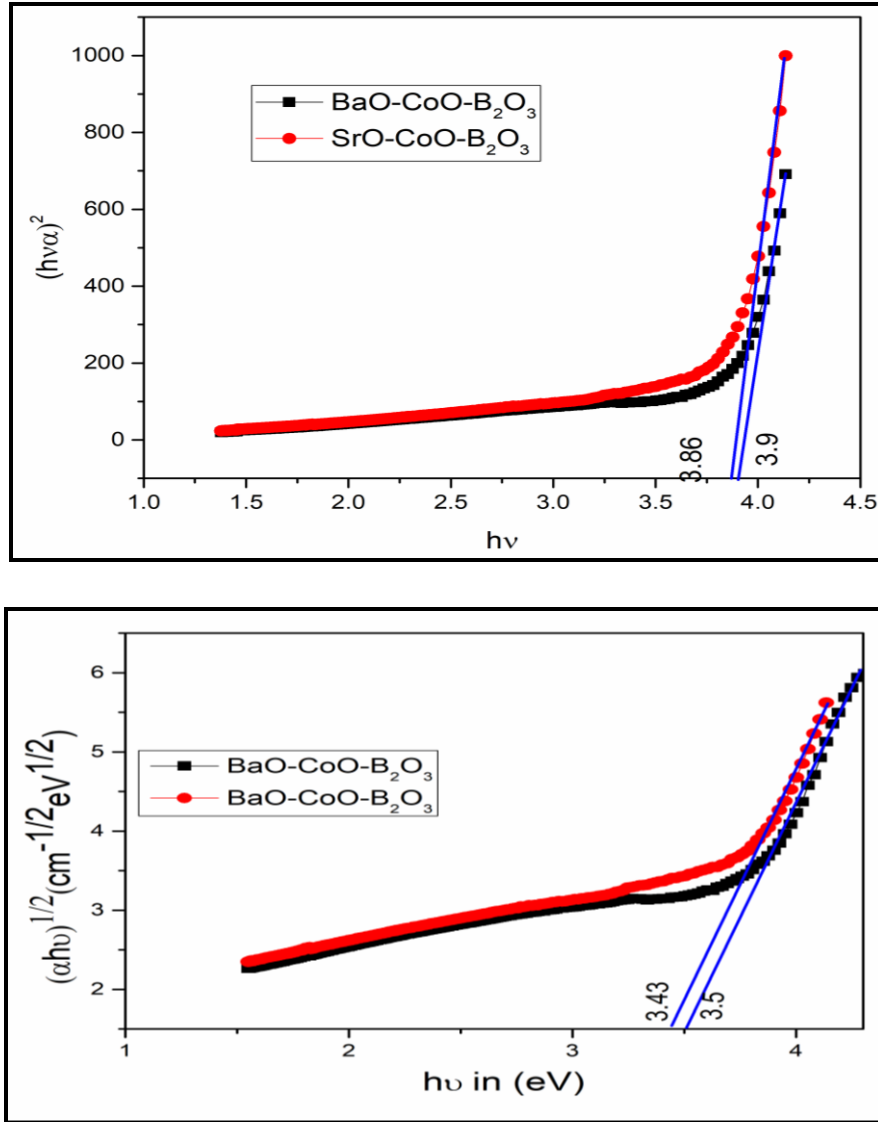


Figure V- 6: Energies de gap directes et indirectes des verres 2AO-Co-B₂O₃ (A= Ba, Sr).

V-7. Propriétés magnétiques des verres 2AO-Co-B₂O₃

La figure V-7 représente la dépendance de l'aimantation (M) du champ magnétique (H) aux isothermes (1,9, 3, 5 et 8 K) et à haute température (100 K), (a, b) pour 2BaO-CoO-B₂O₃ (c, d) et pour 2SrO-CoO-B₂O₃. Les courbes représentent une augmentation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué et montrent que l'aimantation varie d'une manière proportionnelle avec le champ magnétique appliqué à T= 100 K, indiquant un comportement paramagnétique. A basse température (1,9, 3, 5, et 8K), ces courbes montrent que la dépendance de l'aimantation au champ magnétique n'atteint aucune saturation, et varie d'une manière

parabolique et identique pour les deux verres, ce qui confirme l'état superparamagnétique des verres étudiés aux différentes températures.

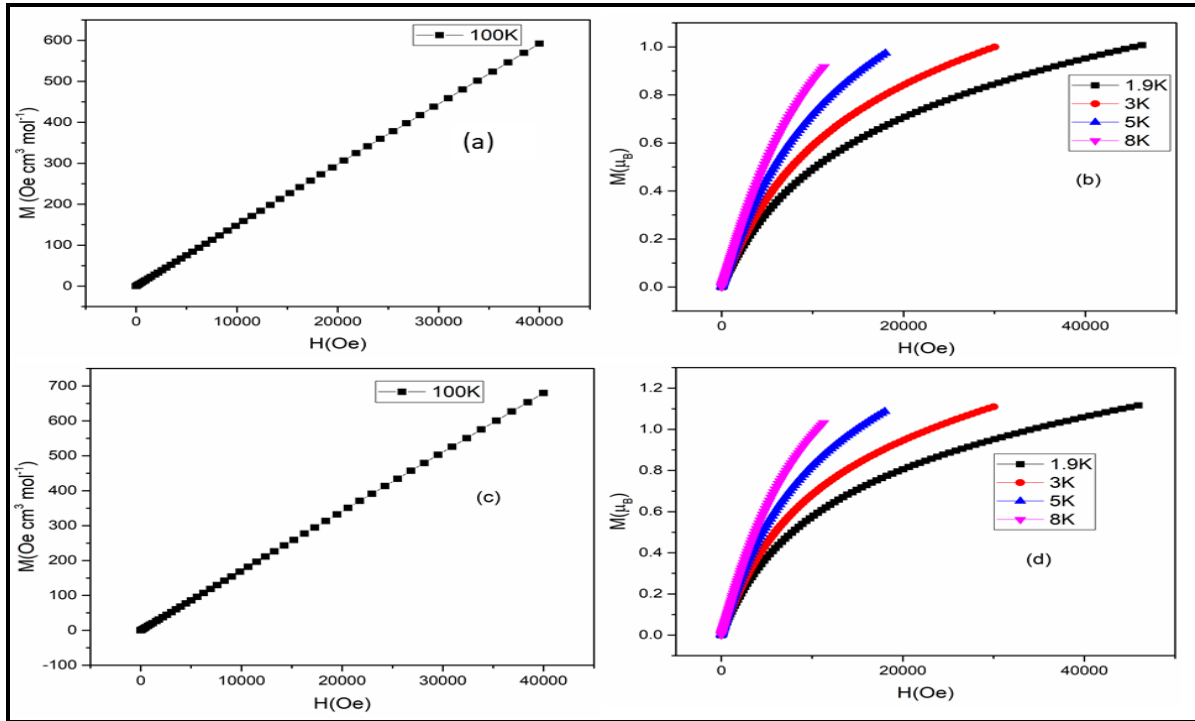


Figure V- 7: Aimantation en fonction du champ magnétique à différentes températures (a), (b) pour 2BaO-CoO-B₂O₃, (c), (d) pour 2SrO-CoO-B₂O₃.

La variation de la susceptibilité magnétique (a) (χ) et son inverse (b) (χ^{-1}) en fonction de la température est donnée sur les figures V-8 et 9. L'allure, à haute température de (χ^{-1}) peut être décrite, par la loi de Curie-Weiss avec des constantes de Curie $C = 2,08 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ et $C = 2,15 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ et les températures de Weiss négative $\theta = -38 \text{ K}$ et $\theta = -26 \text{ K}$ pour les verres 2BaO-CoO-B₂O₃ et 2SrO-CoO-B₂O₃ respectivement.

Les moments magnétiques effectifs expérimentaux déterminés sont $4,08 \mu\text{B}$ et $4,15 \mu\text{B}$ pour les verres 2BaO-CoO-B₂O₃ et 2SrO-CoO-B₂O₃, respectivement. Ces valeurs confirment que les ions cobalt dans les verres élaborés sont bivalents, localisés dans des sites octaédriques en configuration haut spin ($S=3/2$). Les valeurs négatives de la constante de Curie indiquent que les interactions prédominantes entre les ions Co^{2+} voisins sont antiferromagnétiques.

La variation du produit χT pour les verres $2\text{BaO-CoO-B}_2\text{O}_3$ et $2\text{SrO-CoO-B}_2\text{O}_3$, en fonction de la température et à champ magnétique ($H = 1000$ et 10000 Oe), est représentée sur les figures V-10 (a), (b).

La diminution de la susceptibilité magnétique et du produit de température (χT) aux basses températures, avec un maximum de $\chi T = 1.89 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (fig.10) et $\chi T = 1.99 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (figure V-10) pour les deux verres à base de baryum et à base de strontium sont proches de la constante de Curie calculée précédemment (figure V-8, 9), ce qui confirme la présence de fortes interactions antiferromagnétiques dans ces matériaux.

Les moments magnétiques effectifs déduits de l'ajustement de Curie-Weiss sont respectivement égaux à $\mu_{\text{eff}} = 4,08 \mu\text{B}$ et $\mu_{\text{eff}} = 4,15 \mu\text{B}$ pour les verres à base de baryum et de strontium. Cependant, le moment magnétique théorique calculé pour ces composés est $\mu_{\text{eff}} = 3.75 \mu\text{B}$. Cette différence des valeurs des moments magnétiques effectifs expérimentaux et théoriques témoigne de l'écart à la loi de Curie-Weiss et la complexité du comportement magnétique de ces matériaux vitreux.

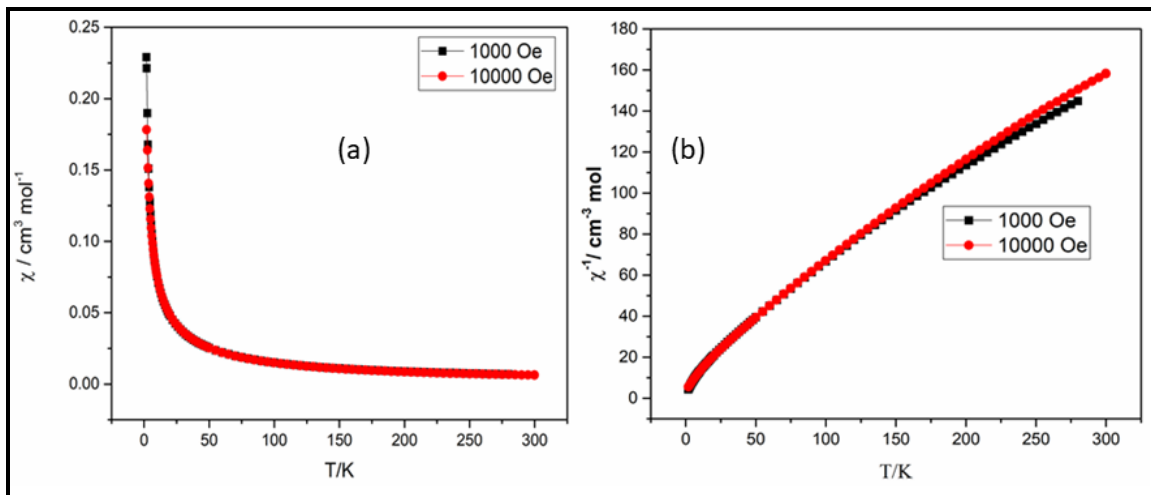


Figure V- 8 : Successibilité (a) (χ), l'inverse de successibilité (b) (χ^{-1}) et produit χT en fonction de la température du verre $2\text{BaO-CoO-B}_2\text{O}_3$.

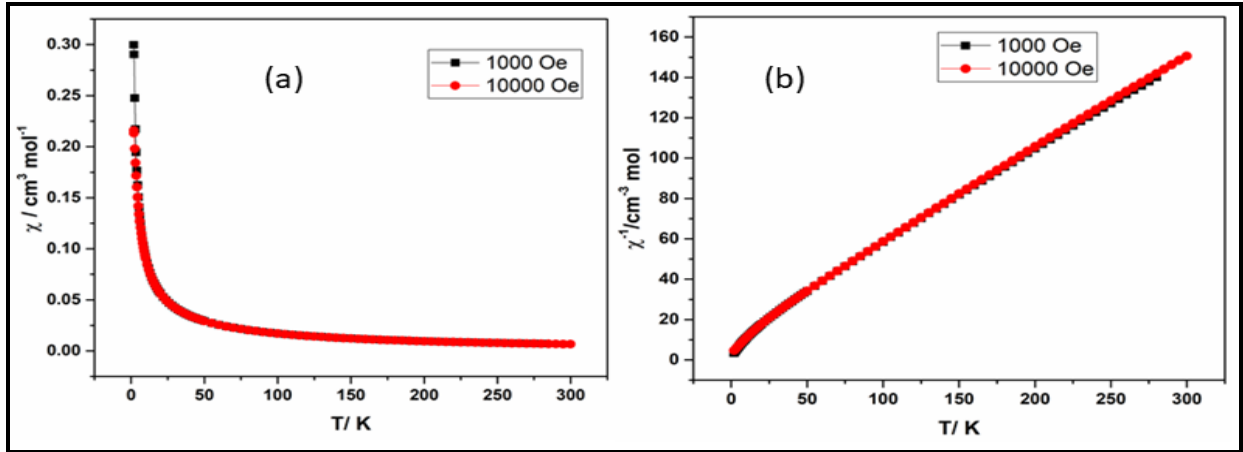


Figure V- 9: Successibilité (a) (χ), l'inverse de successibilité (b) (χ^{-1}) en fonction de la température du verre $2\text{BaO-CoO-B}_2\text{O}_3$.

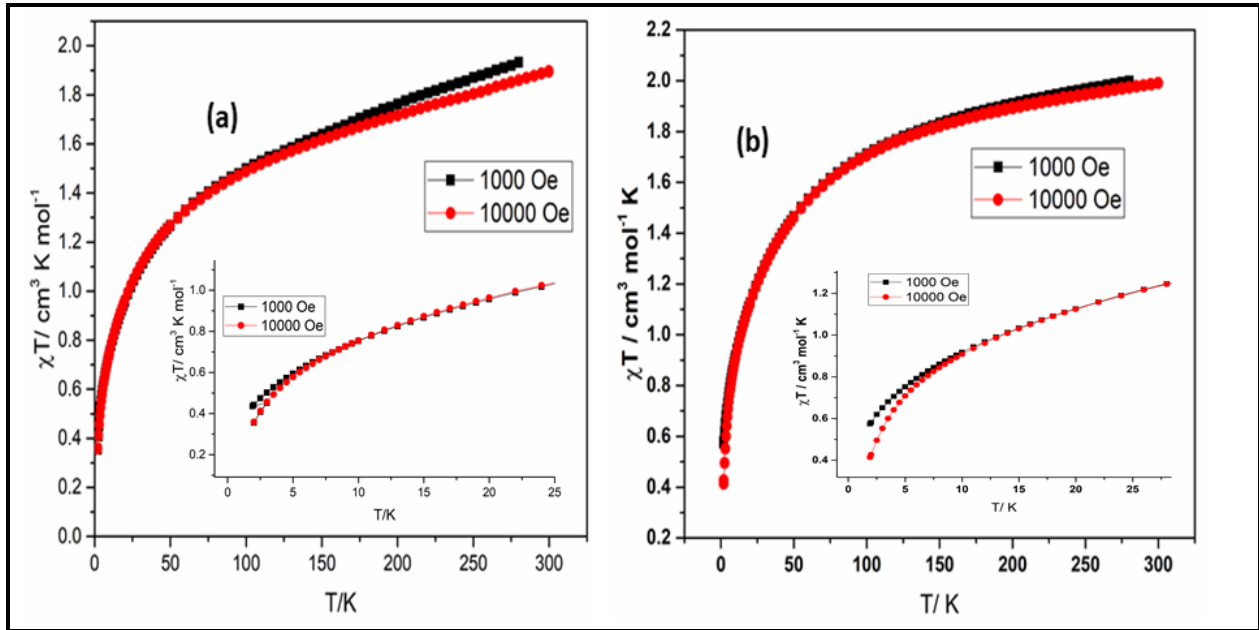


Figure V- 10: Variation du produit χT en fonction de la température du verre (a) $2\text{BaO-CoO-B}_2\text{O}_3$, (b) $2\text{SrO-CoO-B}_2\text{O}_3$.

V-8. Propriétés inhibitrices de corrosion des verres $2\text{AO-CoO-B}_2\text{O}_3$

Dans cette partie du travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition par les deux verres $2\text{AO-CoO-B}_2\text{O}_3$ ($\text{A}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$), de la corrosion de l'acier XC35 en milieu HCl 1M. La compréhension des différents phénomènes intervenant au cours de ce processus fait également partie de nos intérêts.

L'acier XC35 est un alliage populaire de fer avec de nombreuses applications industrielles. Il se caractérise par une grande résistance mécanique et un coût relativement faible par rapport à d'autres alliages métalliques. Cependant, l'acier XC35 est très sensible à la corrosion, un problème de grande préoccupation pour les industriels.

Dans les procédés industriels, l'utilisation de l'acide chlorhydrique, est très fréquente. Cet acide est un produit très corrosif pour l'acier XC35, et par conséquent l'étude de la prévention contre la corrosion de l'acier en milieu acide est toujours un sujet d'intérêt théorique et pratique [112].

L'utilisation d'inhibiteurs est un moyen pratique pour la lutte contre la corrosion d'acier [113]. Ainsi, les inhibiteurs influent sur la cinétique des réactions électrochimiques qui constituent le processus de corrosion, que ce soit en réduisant le taux du métal en dissolution dans le milieu corrosif et / ou la réaction de réduction cathodique. Les inhibiteurs de corrosion sont adsorbés sur la surface du métal et changent, ainsi, la structure de la double couche électrique du métal.

V-8.1. Conditions expérimentales

Les solutions d'essai ont été préparées par la dilution de HCl 37% de qualité analytique avec de l'eau distillée. Les solutions d'essai ont été fraîchement préparées avant chaque expérience en ajoutant des concentrations désirées des verres 2AO-CoO-B₂O₃ directement à la solution corrosive. Les expériences ont été réalisées à plusieurs reprises pour assurer la reproductibilité. Les concentrations de chaque verre est de 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20ppm et 30 ppm.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule conventionnelle à trois électrodes. Une électrode en platine, une électrode (ECS) et de l'acier XC35 comme électrode de travail. La surface de contact avec la solution corrosive est de 0,5 cm². Les trois électrodes sont connectées au potentiostat / galvanostat (PGZ 100) relié à un ordinateur avec un modèle de logiciel d'analyse (Volta master 4). Avant de commencer les expériences, l'électrode de travail a été immergée dans la solution de test pendant 30 minutes pour atteindre un potentiel de circuit ouvert stable (E_{pco}).

Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été enregistrées en balayant automatiquement le potentiel de l'électrode de valeurs négatives à des valeurs plus élevées en fonction de E_{corr} (de -900 à -100 mV). La solution d'essai a été contrôlée thermostatiquement à une température ambiante dans une atmosphère d'air.

Les courbes de polarisation sont utilisées pour suivre le comportement électrochimique de l'échantillon en solution en présence et en l'absence de l'inhibiteur. Les vitesses de corrosion (densités de courant de corrosion) ont été obtenues à partir des courbes de polarisation par extrapolation linéaire des branches anodiques et cathodiques des tracés de Tafel. L'efficacité d'inhibition est évaluée à partir des valeurs de densité de courant de corrosion en utilisant la relation (V-4) :

$$E_p \% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{inh}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{V-4})$$

Où I_{corr} et I_{inh} sont les vitesses de corrosion respectivement en absence et en présence d'inhibiteur.

D'autre part, l'efficacité inhibitrice peut être déterminée à partir de la relation (V-5):

$$\eta_s \% = \frac{R_{\text{inh}} - R_{\text{corr}}}{R_{\text{inh}}} \times 100 \quad (\text{V-5})$$

Où R_{corr} et R_{inh} sont respectivement les valeurs des résistances de polarisation tirées des diagrammes de Nyquist aux basses fréquences, en absence et en présence de l'inhibiteur. Les résultats de cette étude sont regroupés sur le tableau V-III.

V-8.2. Courbes de Polarisation

La figure V-11 montre les courbes de polarisation dans un milieu 1 M de HCl à la température ambiante en absence et en présence des différentes concentrations des inhibiteurs $2\text{BaO-CoO-B}_2\text{O}_3$ et $2\text{SrO-CoO-B}_2\text{O}_3$. Une réduction remarquable des densités de courant cathodique et anodiques est observée. Ce résultat montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique et le déplacement du potentiel de la réaction de l'hydrogène. Les courbes de Tafel cathodiques donnent lieu à des lignes parallèles avec la concentration en inhibiteurs, ce qui montre que l'addition des inhibiteurs ne modifie pas le mécanisme d'évolution de l'hydrogène. La

réduction des ions H^+ à la surface de l'acier doux se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge.

Les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation à différentes concentrations des composés étudiés sont rapportées au tableau V-III.

Le tableau V-III montre que les composés étudiés ont un bon effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier XC35 dans un milieu HCl 1M. Le résultat obtenu révèle une diminution de la densité de courant de corrosion conduisant à une efficacité inhibitrice très élevée $E_p\%$ en présence de ces composés pour une concentration de 30 ppm. Les densités de courant de la cathode ont considérablement augmentées à 30 ppm de l'inhibiteur. L'ajout d'inhibiteurs à 1 M HCl s'accompagne d'un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs négatives. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de 74.95% et 83.97 % à 30 ppm pour $2BaO-CoO-B_2O_3$ et $2SrO-CoO-B_2O_3$ respectivement. Ces résultats indiquent que les deux inhibiteurs étudiés agissent dans les deux domaines. Ils peuvent être considérés comme des inhibiteurs de type cathodique qu'anodique. Les composés vitreux étudiés peuvent être classés comme des inhibiteurs cathodiques en milieu HCl 1M, et le composé $2SrO-CoO-B_2O_3$ est celui qui présente une efficacité inhibitrice $E_p(\%)$ la plus élevée.

L'examen des résultats du tableau et des courbes de polarisation nous a permis de constater que :

- Les branches cathodiques et anodiques des courbes de polarisation ont été déplacées vers les densités des courants les plus faibles ainsi que les valeurs du potentiel de corrosion sont décalées vers des valeurs plus élevées pour chaque concentration en inhibiteur.
- La forme des branches cathodiques montre que la réduction des protons H^+ à la surface de l'acier, s'effectue selon un mécanisme d'activation pure [114].

Tableau V- III : Paramètres électrochimiques des deux verres 2AO-CoO-B₂O₃ à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC35 dans HCl 1M.

Inhibiteur	C (ppm)	-E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA.Cm⁻²)	-βc (mV.dec⁻¹)	βa (mV.dec⁻¹)	Ep (%)
HCl (1M)		376	10.74	0.00574	0.00391	---
2BaO-CoO-B₂O₃	5	381	8.37	0.00569	0.00956	22.06
	10	405	8.13	0.0048	0.00925	24.20
	15	410	7.58	0.0047	0.00833	29.42
	20	413	6.69	0.00322	0.00791	37.70
	30	416	2.69	0.00237	0.00553	74.95
2BaO-CoO-B₂O₃	5	381	5.82	0.0040	0.00571	45.81
	10	398	5.26	0.0033	0.00526	51.02
	15	400	4.09	0.00318	0.0049	61.91
	20	408	3.76	0.00309	0.00522	64.99
	30	425	1.74	0.00274	0.00526	83.79

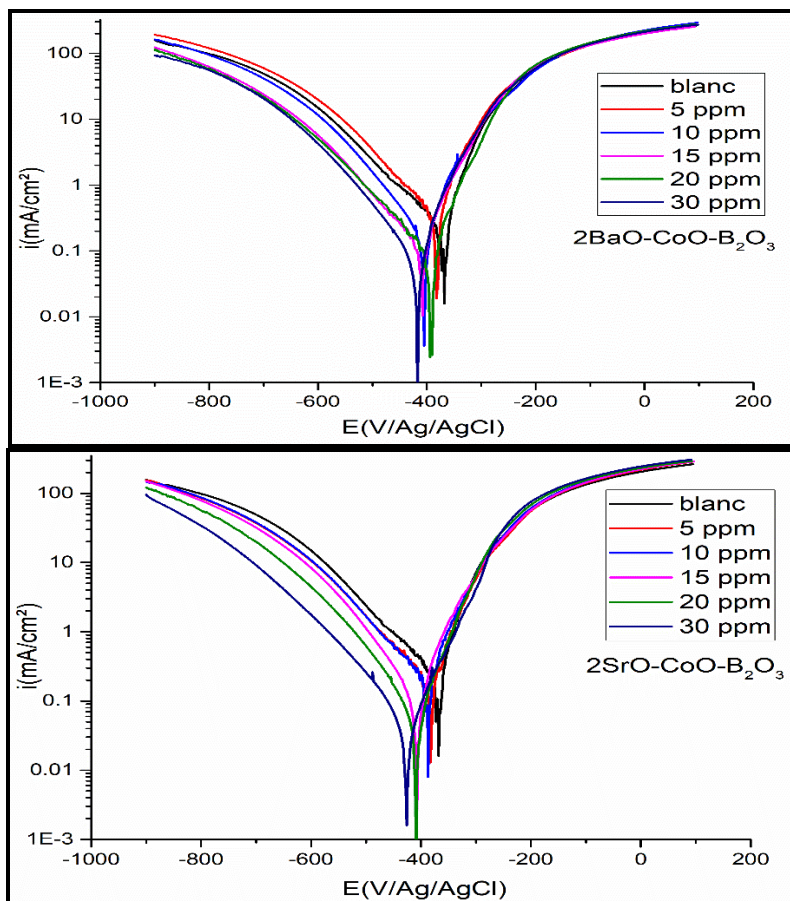


Figure V- 11: Courbe de polarisation de HCl (1M) sans et avec les inhibiteurs 2AO-CoO-B₂O₃ ; A= Ba, Sr à différentes concentrations.

V-8.3.Impédances

La figure V-12 représente les diagrammes d'impédance électrochimique du XC35 dans le milieu HCl 1 M seul et additionné de différentes concentrations des verres 2AO-CoO-B₂O₃. Les mesures sont effectuées au potentiel d'abandon, après 3h d'immersion dans l'électrolyte.

Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle. L'addition des verres à base de baryum et à base de strontium conduit à un élargissement de la taille du spectre d'impédance. Ceci est dû à la formation d'une couche protectrice suite à l'adsorption de l'inhibiteur (verre) à la surface du métal. Un faible décalage vers les basses fréquences est observé. Il y a également une tendance à un comportement résistifs. On peut conclure que les valeurs de la résistance augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ce comportement indique l'adsorption des inhibiteurs à la surface de l'électrode, ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité d'inhibition dans le milieu agressif étudié pour

atteindre les valeurs de 77% et 87% pour les verres à base de baryum et de strontium respectivement.

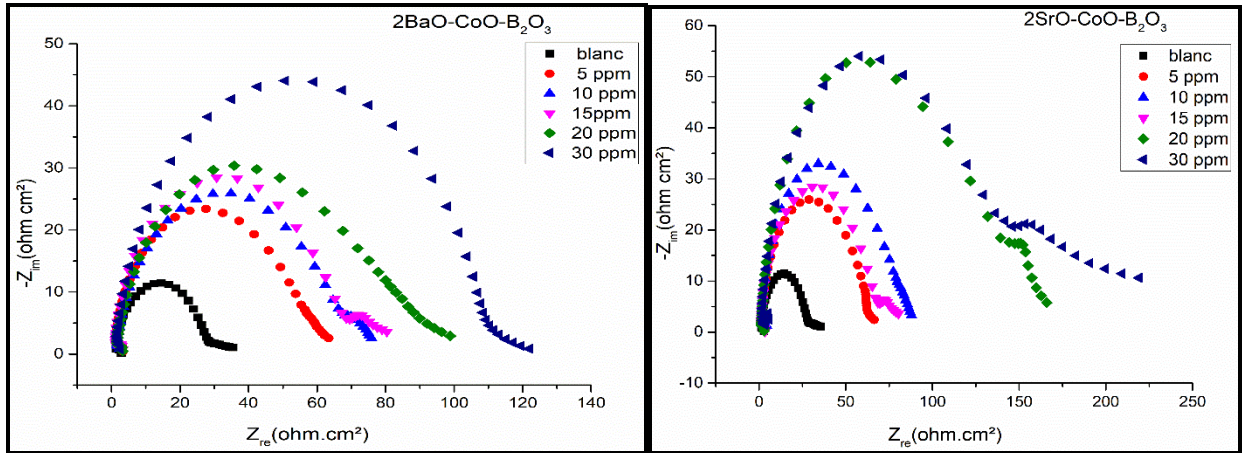


Figure V- 12: Courbes de l'impédance de l'acier XC35 en présence et en l'absence des inhibiteurs à différentes concentrations dans le milieu HCl (1M).

Tableau V- IV : Paramètres obtenus par mesure de l'impédance électrochimique lors de la corrosion du l'acier XC35 en solution HCl (1M) en présence des inhibiteurs 2AO-CoO-B₂O₃.

Composé	Concentration (ppm)	η_s (%)
2BaO-CoO-B₂O₃	5	55
	10	62
	15	65
	20	72
	30	77
2SrO-CoO-B₂O₃	5	5
	10	65
	15	68
	20	83
	30	87

V-9. Conclusion du chapitre

Les verres de compositions $2AO-CoO-B_2O_3$; A = Ba, Sr ont été synthétisés avec succès par la méthode conventionnelle de trempe. L'analyse thermique par DSC nous a permis de déterminer les températures caractéristiques des verres synthétisés, les températures de vitrification notées à 440 °C et 580 °C pour les verres à base de baryum et de strontium respectivement. Pour les températures de cristallisations nous avons noté une température de 590 °C pour le verre $2BaO-CoO-B_2O_3$ et l'absence de celle correspondant au verre $2SrO-CoO-B_2O_3$ dans l'intervalle de température étudié, impliquant la grande stabilité thermique de ce dernier.

L'étude structurale des verres a été caractérisée par spectroscopie IR indiquant la présence des groupements BO_3^{3-} et BO_4^{5-} . Nous avons étudié les propriétés optiques de ces verres synthétisés. Les transitions ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_2(H)$, ${}^4T_1(4F) \rightarrow {}^4A_2(4F)$, et ${}^4T_1(4F) \rightarrow {}^4T_1(4P)$ ont été observées au spectre de transmittance, correspondant aux ions Co^{2+} dans la coordination octaédrique.

Les propriétés magnétiques ont été effectuées aux différentes températures. L'évolution de l'aimantation en fonction du champ a montré que les verres $2AO-CoO-B_2O_3$; A = Ba, Sr ont un comportement paramagnétique à haute température et un comportement superparamagnétique aux basses températures. La susceptibilité et son inverse en fonction de la température ont permis de déterminer les moments effectifs 4.08 et 4.15 μ_B de ces verres. Il apparaît donc que dans ces verres il y a une prédominance des interactions antiferromagnétiques entre les ions Co^{2+} à basse température.

Les verres synthétisés sont utilisés comme des inhibiteurs de la corrosion de l'acier XC35 en milieu acide (HCl 1M). Les courbes de polarisation ont montré une diminution de la densité de courant de corrosion conduisant à une efficacité inhibitrice très élevée de 75 % et 84 % pour les verres à base de baryum et de strontium respectivement, pour la concentration 30ppm d'inhibiteur. Un déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs négatives a montré le comportement cathodique des inhibiteurs. L'impédance électrochimique a été mesurée pour différentes concentrations des inhibiteurs. Les résultats obtenus ont montré la forme des boucles capacitatives sur les diagrammes de Nyquist, indiquant un comportement résistif des verres à la surface du métal.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation et l'étude physico-chimique des matériaux borates cristallins de formule $A_2M(BO_3)_2$ ($A= Ba, Sr$) et ($M= Co, Ni$) et vitreux $2AO-CoO-B_2O_3$ ($A= Ba, Sr$).

Dans un premier temps nous nous sommes focalisés sur l'étude des composés $A_2M(BO_3)_2$ ($A= Ba, Sr$) et ($M= Co, Ni$) synthétisés par voie solide. Les caractérisations physico-chimiques de ces composés ont révélé un ensemble de résultats intéressants.

L'analyse structurale des monocristaux de $Ba_2Co(BO_3)_2$ et $Sr_2Co(BO_3)_2$ a montré qu'ils cristallisent dans une maille monoclinique avec un groupe d'espace $C2/m$. L'analyse par la diffraction des rayons X des poudres $A_2M(BO_3)_2$ a montré que les phases $Sr_2Co(BO_3)_2$ et $Sr_2Ni(BO_3)_2$ sont isostructuraux.

La spectroscopie infrarouge a mis en évidence l'existence des différentes vibrations des groupements BO_3^{3-} dans les phases cristallisées $A_2M(BO_3)_2$ ($A= Ba, Sr$) et ($M= Co, Ni$).

L'étude morphologique des orthoborates $A_2M(BO_3)_2$ ($A= Ba, Sr ; M= Co, Ni$) a confirmé que la taille moyenne des cristallites est à l'échelle nanométrique. La pureté et la composition des échantillons $A_2M(BO_3)_2$ sont vérifiées par la spectroscopie dispersive en énergie.

L'étude de la transmittance optique a permis d'enregistrer l'ensemble de transitions optiques caractéristiques des ions Co^{2+} et Ni^{2+} dans la coordinence octaédrique dans les borates $Sr_2Co(BO_3)_2$ et $Sr_2Ni(BO_3)_2$ et la coordinence pyramidale à base carrée des ions Co^{2+} dans le borate $Ba_2Co(BO_3)_2$. L'étude des énergies de gap appuie la nature semi-conductrice de ces matériaux ainsi que leur potentiel en tenue d'application dans divers dispositifs électroniques et optiques.

Les mesures magnétiques ont montré que les orthoborates étudiés présentent un comportement magnétique s'étalant sur un large domaine de températures. L'étude des propriétés magnétiques du borate $Ba_2Co(BO_3)_2$ a mis en évidence des interactions

antiferromagnétiques prédominantes et une transition ferro-antiferromagnétique résultant d'un basculement de spin à environ 30 K. L'étude magnétique a permis de constater que $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ présente un comportement paramagnétique à haute température.

Les spins des atomes de cobalt commencent à s'ordonner antiferromagnétiquement avec spin canting à 30 K. Notons que les ions Co^{2+} sont localisés dans un champ cristallin faible dans la structure de $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, avec un haut spin $S=3/2$, et dans un champ cristallin élevé avec un bas spin $S=1/2$ pour le matériau $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$. Pour le borate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ l'étude des propriétés magnétique montre que les nanoparticules sont superparamagnétiques et la prédominance de fortes interactions antiferromagnétiques entre les ions Ni^{2+} .

Les études diélectriques du composé $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ fait apparaître des transitions de nature diélectriques à des températures élevées, Nous avons détecté une transition ferro-paraélectrique à 450°C .

L'étude thermique DSC et DRX à haute température pour les isostructures $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ ont montré des phénomènes reproductible, ce qui confirme leur comportement identique en fonction de la température. Les phénomènes observés par l'analyse thermique (DSC) du borate $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ sont confirmés par l'étude des propriétés diélectriques.

Nous avons choisis l'orthoborate $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ comme catalyseur pour évaluer la capacité de la photodegradation des polluants sous l'irradiation UV et sans UV. Nous avons testé trois colorants (crystal violet, bleu de méthylène et procion rouge). Les résultats ont montré la dégradation totale des colorants avec différentes teneur du catalyseur. La modélisation cinétique des trois colorants montre que le processus suit une cinétique du pseudo-première-ordre pour les trois colorants.

La synthèse des verres $2\text{AO}-\text{CoO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) a été réalisée avec succès par la méthode conventionnelle de trempe. L'analyse structurale par DRX a montré la nature amorphe de ces verres. L'analyse thermique (DSC) a permis de déterminer les températures caractéristiques des verres. L'étude thermique a montré que le verre $2\text{SrO}-\text{CoO}-\text{B}_2\text{O}_3$ est plus stable que $2\text{BaO}-\text{CoO}-\text{B}_2\text{O}_3$. L'existence des groupements BO_3 et BO_4 a été confirmé par l'étude spectroscopique infrarouge. Les spectres de transmission indiquent que les ions Co^{2+} occupent des sites octaédriques dans la matrice des verres étudiés. Les énergies du gap optique se situent

entre 3.43 et 3.5 eV ce qui indique que les verres étudiés ont un comportement semi-conducteur. Les études de susceptibilité magnétique ont révélé que les interactions locales entre les ions Co^{2+} sont antiferromagnétiques avec des moments magnétiques effectifs de 4,08 et 4,15 μB .

L'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier XC35 en milieu HCl 1M par les verres $2\text{AO}-\text{CoO}-\text{B}_2\text{O}_3$ (A= Ba, Sr) a été effectuée par différentes techniques électrochimiques : mesure de E_{corr} , polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique pour les différentes concentrations d'inhibiteur. Dans le cadre de l'inhibition du processus de corrosion, ils agissent comme inhibiteurs de corrosion cathodique. Le meilleur rendement a été atteint avec le verre à base de strontium qui offre des conditions chimiques intéressantes à l'interface de l'acier XC35.

Nous projetons de conduire une étude qui consiste à synthétiser et étudier les propriétés physico-chimiques de nouvelles familles de borates $\text{AMRE}(\text{BO}_3)_2$ avec (RE : les terre rares). Nous envisageons d'étudier le potentiel photocatalytique des matériaux borates vitreux.

Les résultats de ce travail montrent le potentiel d'utilisation des verres boratés en tant que inhibiteurs de corrosion en milieu acide (HCl 1M), en raison des propriétés d'échange cationique. Cette étude ouvre des perspectives d'approfondissement de l'étude de ces matériaux borates sous forme cristalline et vitreuse pour leur application comme inhibiteur de la corrosion en fonction de la température.

Références bibliographiques

- [1] C.J. Rainey, L.A. Nyquist, R.E. Christensen, Daily boron intake from the American diet, *J. Am. Diet. Assoc.* 99 (1999) 3.
- [2] J. Takano, K. Miwa, T. Fujiwara, Boron transport mechanisms : collaboration of channels and transporters, *Trends Plant Sci.* (2008). doi:10.1016/j.tplants.2008.05.007.
- [3] C. Sensogut, M. Ozalp, H. Yesil, *International Journal of Adhesion & Adhesives* The effect of borax pentahydrate addition to urea formaldehyde on the mechanical characteristics and free formaldehyde content of plywood, *Adhes. Adhes.* 29 (2009) 589–592. doi:10.1016/j.ijadhadh.2009.02.002.
- [4] L. Eindhoven, the structure of borate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 18 (1975) 307–331.
- [5] S. La, L. Bgeo, C. Glasses, *Ferroelectric Properties and Second Harmonic Intensities Crystallized Glasses of Stillwellite-Type (La , Ln) BGeO5 Ferroelectric Properties and Second Harmonic Intensities*, *J. Appl. Phys.* 3771 (2002). doi:10.1143/JJAP.41.3771.
- [6] H.M. Membetsi, Croissance par la méthode Czochralski de cristaux non linéaires de borate : premières caractérisations Hermance Moussambi Membetsi To cite this version : HAL Id : tel-01750240 (2018).
- [7] S.M. Rhim, S. Hong, H. Bak, O.K. Kim, Effects of B₂O₃ Addition on the Dielectric and Ferroelectric, *J. Am. Ceram.* 48 (2000) 1145–1148.
- [8] D.B. Drr, R. Knocnn, S.L. Wnnn, The effect of B₂O₃ on the viscosity of haplogranitic liquids, *Am. Mineral.* 77 (1992) 457–461.
- [9] M. Mutailipu, K.R. Poepelmeier, S. Pan, Borates : A Rich Source for Optical Materials, *Chem. Rev.* (2020). doi:10.1021/acs.chemrev.0c00796.
- [10] B. Ashok, G. Ramadevudu, M.N. Chary, EPR and Optical absorption studies of Na₂O-Al₂O₃ - B₂O₃ -CuO glasses, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 26883–26888. doi:10.1016/j.matpr.2018.08.172.
- [11] R.B. Kistler, C. Helvaci, Boron and borates, Cahit Helvaci. (2017).

- [12] W.G. Woods, An Introduction to Boron : History , Sources , Uses , and Chemistry, Environ. Health Perspect. (1994) 5–11.
- [13] F. alber. Cotton, W. Goeffrey, Advanced inorganic chemistry, 1980.
- [14] B.Y.J. Krogh-moe, Refinement of the crystal structure of Caesium triborate, $\text{Cs}_2\text{OB}_2\text{O}_3$, Acta Cryst C. B30 (1972) 1960–1962.
- [15] N. Penin, M. Touboul, G. Nowogrocki, New form of the $\text{Cs}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ phase diagram, J. Cryst. Growth. 256 (2003) 334–340. doi:10.1016/S0022-0248(03)01383-6.
- [16] B.E. Prieur, Étude de l ' activité prébiotique potentielle de l ' acide borique, C. R. Acad. Sci. Paris, T. 4 (2001) 667–670.
- [17] G.A. Taylor, B-CATION ARRANGEMENTS IN DOUBLE PEROVSKITES, Solid State Chem. 22 (1993) 197–233.
- [18] M. Patrick, research papers Structure determination of $\text{A}_2\text{M}^{3+}\text{TaO}_6$ and $\text{A}_2\text{M}^{3+}\text{NbO}_6$ ordered perovskites : octahedral tilting and pseudosymmetry, Acta Crystallogr. Sect. B. (2006) 384–396. doi:10.1107/S0108768106002448.
- [19] K.I. Schaffers, L.D. Deloach, S.A. Payne, Crystal Growth , Frequency Doubling , and Infrared Laser Performance of $\text{Yb}^{3+} : \text{BaCaBO}_3\text{F}$, J. Quantum Electron. 32 (1996).
- [20] M. Hill, Hydrothermal crystal growth, in: Hydrothermal Cryst. Growth, n.d.: pp. 156–222.
- [21] M. Passaret, R. De Trdgastel, H95 en grommes/titre, J. Cryst. Growth. 11114 (1972) 519–523.
- [22] A. Akella, D.A. Keszler, Crystal Structure of the Borate $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$, Main Gr. Met. Chem. 18 (1995) 35–42. doi:doi:10.1515/MGMC.1995.18.1.35.
- [23] B.C. Bo, M. Zhang, S. Pan, J. Han, Y. Yang, L. Cui, Z. Zhou, Growth , crystal structure and optical properties of layered dibarium cadmium, J. Alloys Compd. 509 (2011) 6696–6699. doi:10.1016/j.jallcom.2011.03.141.
- [24] A.B. Gawande, R.P. Sonekar, S.K. Omanwar, Luminescence improvement in Pr^{3+} and

- Gd³⁺ activated Sr₂Mg(BO₃)₂ inorganic phosphor, *Mater. Res. Bull.* 60 (2014) 285–291.
doi:10.1016/j.materresbull.2014.08.053.
- [25] R.S. W, A. Keszler, D.A. KESZLER, Syntheses and Crystal Structures of the a and b forms of the orthoborate Sr₂Cu(BO₃)₂, *J. Solid State Chem.* 81 (1989) 305–313.
doi:10.1016/0022-4596(89)90019-4.
- [26] S. Pan, J.P. Smit, M.R. Marvel, C.L. Stern, B. Watkins, K.R. Poeppelmeier, Synthesis , structure and properties of Pb₂CuB₂O₆, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 916–924.
doi:10.1016/j.materresbull.2005.12.012.
- [27] R.W. Smith, D.A. Keszler, structure of Ba₂Cu(BO₃)₂, *Acta Cryst C.* 52232 (1990) 370–372. doi:10.1107/S0108270189005950.
- [28] B.M. Bo, X. Lv, Y. Yang, B. Liu, Y. Zhang, L. Wei, X. Zhao, X. Wang, Vibrational Spectroscopy Electronic structure and Raman spectroscopy study of dibarium, Ba₂Mg(BO₃)₂, *Vib. Spectrosc.* 80 (2015) 53–58. doi:10.1016/j.vibspec.2015.07.001.
- [29] A. Franken, A.F. Hill, A. Peters, C. W, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 118–120.
- [30] M. Wegener, D. Steinbach, W. Hu, Generation and detection of blue 10.0-fs pulses "", *Gener. Detction Blue 10.0fs Pulses.* 15 (1998) 1231–1234.
- [31] K.L. Cheng, W. Bosenberg, F.W. Wise, I.A. Walmsley, C.L. Tang, Measurement of ultrashort optical pulses with βBaB₂O₄, *Appl. Phys. Lett.* 519 (1988) 13–16.
doi:10.1063/1.99648.
- [32] J. Godard, L. De Physique, U. Paris-sud, O. Cedex, A Raman study of both phases of barium metaborate, *Solid State Commun.* 82 (1992) 287–293.
- [33] N. Lib, C. Chen, New nonlinear-optical crystal: LiB₃O₅, *J. Opt. Soc. Am. B.* 6 (1989) 616–621.
- [34] I. Journal, O.F. Quantum, Tunable UV Generation to 0.2325 μm in LiB₃O₅, *J. Quantum Electron.* 26 (1990) 1173–1175.

- [35] R.T. Hodgson, J.J. Wynne, Frequency doubling in $\text{KB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to 217.3 nm, *Appl. Phys. Lett.* 714 (2000) 5–8. doi:10.1063/1.88047.
- [36] O. Lib, Y.F. Shepelev, R.S. Bubnova, S.K. Filatov, N.A. Sennova, N.A. Pilneva, LiB_3O_5 crystal structure at 20, 227 and 377°C, *178* (2005) 2987–2997. doi:10.1016/j.jssc.2005.06.017.
- [37] A. Majchrowski, I. V Kityk, E. Mandowska, A. Mandowski, J. Ebothé, T. Lukasiewicz, Several features of emission spectra of Pr^{3+} ions incorporated into $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glass matrices, *053101* (2010) 4–8. doi:10.1063/1.2337101.
- [38] D. Laumann, S. Heusler, D. Laumann, S. Heusler, balance Determining magnetic susceptibilities of everyday materials using an electronic balance, *Am. Assoc. Phys. Teach.* 327 (2017). doi:10.1119/1.4975588.
- [39] N. Perakis, A. Serres, T. Karantassis, N. Perakis, A. Serres, T.K. Déviations, D. Curie-weiss, Déviations à la loi de Curie-Weiss dans les composés cuivriques, *Le J. Phys. Le Radium.* (1956) 134.
- [40] P. Box, The electron paramagnetic resonance of metalloproteins, *Biochim. Soc. Trans.* (1985).
- [41] S. Arrangement, Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 1970–1972.
- [42] T.A. Taha, A.A. Azab, Comprehensive Study of Structural , Magnetic and Dielectric Properties of Borate / Fe_3O_4 Glass Nanocomposites, *J. Electron. Mater.* 3 (2019). doi:10.1007/s11664-019-07825-z.
- [43] O. Hamadouche, L. Omar, *Matériaux dans les diélectriques soumis à un champ électrique extérieur*, 2006.
- [44] J. Ryu, S. Kim, Improved Intrinsic Nonlinear Characteristics of $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Based Resistive Random-Access Memory for High-Density Memory Applications, *Materials* (Basel). 13 (2020) 4201.

- [45] M. Kalidasan, R.A. Kumar, K. Asokan, R. Dhanasekaran, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B Effect of 120 MeV Au⁹⁺ ion irradiation on structural, optical and dielectric properties of YCa₄O(BO₃)₃ nonlinear optical crystal, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B. 280 (2012) 134–139. doi:10.1016/j.nimb.2012.03.002.
- [46] W. Li, D. Li, Y. Lin, P. Wang, W. Chen, X. Fu, Y. Shao, Evidence for the Active Species Involved in the Photodegradation Process of Methyl Orange on TiO₂, J. Phys. Chem. 2 (2012) 3552–3560.
- [47] L.J. Boya, M. Planck, The Thermal Radiation Formula of Planck (1900), 1900.
- [48] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 108 (2000) 1–35.
- [49] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye : comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, Sol. Energy Materials. 77 (2003) 65–82.
- [50] A. V Emeline, V. Ryabchuk, N. Serpone, Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions Prospect of distinguishing between two kinetic models, J. Pf Photochem. Photobiol. 133 (2000) 89–97.
- [51] J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal. Today. 53 (1999) 115–129.
- [52] Y. Li, Y. Diao, X. Wang, X. Tian, Y. Hu, B. Zhang, D. Yang, Zn₄B₆O₁₃ : Efficient Borate Photocatalyst with Fast Carrier Separation for Photodegradation of Tetracycline, Inorg. Chem. (2020) 4–11. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c01425.
- [53] J. Liebertz, Struktur und Kristallchemie von Ba₂M(B₃O₆) mit M = Ca , Cd , Mg , Co und Ni, Zeitschrift Für Krist. 7 (1984) 2–7.
- [54] A.W. Addison, T.N. Rao, Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands ; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)- 2,6-dithiaheptane]copper(ii) Perchlorate t, J. Chem. Soc. Dalt. Trans. (1984) 1349–1356.

- [55] G. Chen, Y. Wu, P. Fu, Strontium magnesium borate, $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$, *Acta Cryst E*. 63 (2007) 1631–1633. doi:10.1107/S1600536807037099.
- [56] M.A. Marzouk, I.S. Ali, H.A. Elbatal, Optical , FT infrared and photoluminescence spectra of CeO_2 – doped $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ host glass and effects of gamma irradiation, *J. Non. Cryst. Solids*. 485 (2018) 14–23. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2018.01.045.
- [57] A.B. Kuznetsov, K.A. Kokh, N.G. Kononova, V.S. Shevchenko, E. V Kaneva, B. Uralbekov, V.A. Svetlichnyi, A.E. Kokh, Journal of Solid State Chemistry Synthesis and growth of new rare earth borates $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{La}$, Pr and Nd), *J. Solid State Chem.* 282 (2020) 121091. doi:10.1016/j.jssc.2019.121091.
- [58] G.K. Kumari, S. Muntaz, C. Rama, D. V Sathish, P.N. Murthy, P.S. Rao, R.V.S.S.N. Ravikumar, Physical and optical properties of Co^{2+} , Ni^{2+} doped $20\text{ZnO} + x\text{Li}_2\text{O} + (30-x)\text{K}_2\text{O} + 5\text{B}_2\text{O}_3$ glasses: Observation of mixed alkali effect, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 2646–2654. doi:10.1016/j.materresbull.2012.04.075.
- [59] X. Lv, L. Wei, X. Wang, J. Xu, H. Yu, Y. Hu, H. Zhang, J. Wang, Q. Li, Crystal growth electronic structure and optical properties of $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$, *J. Solid State Chem.* 258 (2018) 283–288. doi:10.1016/j.jssc.2017.10.032.
- [60] A. Bishnoi, S. Kumar, N. Joshi, Chapter 9 - Wide-Angle X-ray Diffraction (WXR): Technique for characterization of nanomaterials and polymer nanocomposites, Elsevier Inc., 2017. doi:10.1016/B978-0-323-46141-2.00009-2.
- [61] M. Farouk, Effect of Co^{2+} ions on the ligand field , optical , and structural properties of ZnLiB glasses, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* (2017). doi:10.1016/j.ijleo.2017.04.042.
- [62] C.F. Song, D. Xu, S.F. Wang, F. Gu, M.K. L, Photoluminescence of sol – gel derived $\text{ZnTiO}_3 : \text{Ni}^{2+}$ nanocrystals, *Chem. Phys. Lett.* 373 (2003) 223–227. doi:10.1016/S0009-2614(03)00620-1.
- [63] O.A. Zamyatin, M.F. Churbanov, V.G. Plotnichenko, E. V Zamyatina, Optical properties of the $\text{MoO}_3 - \text{TeO}_2$ glasses doped with Ni^{2+} – ions, *J. Non. Cryst. Solids*. 480 (2018) 74–

80. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.016.
- [64] E. Zannoni, E. Cavalli, A. Toncelli, M. Tonelli, M. Bettinelli, Optical spectroscopy of $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Ni}^{2+}$, *J. Phys. Chem. Solids.* 60 (1999) 449–455.
- [65] I.D. et A. Grotsch, Nouvelle etude du système alpha de la molécule SO_2 application du principe de Franck-Condon, *Bull. Soc. R. Sci. Liège.* (1964) 833–843.
- [66] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Opt. Propr. Electron. Structue Amorph. Ger.* 627 (1966) 627–637.
- [67] I.S. Yahia, K.A. Aly, Y.B. Saddeek, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, L. Kilanski, Optical constants and magnetic susceptibility of $x\text{La}_2\text{O}_3$ - 30PbO -($70-x$) B_2O_3 glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 375 (2013) 69–73. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.015.
- [68] E. Suard, J. Voiron, M. Leblanc, L.L. N, Hydrothermal synthesis and magnetic studies of transition metal nocerites $\text{M}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), *J. Magn. Magn. Mater.* 234 (2001) 423–430.
- [69] J.T. Richardson, D.I. Yiagas, B. Turk, K. Forster, M. V Twigg, J.T. Richardson, D.I. Yiagas, B. Turk, K. Forster, Origin of superparamagnetism in nickel oxide Origin of superparamagnetism, *J. Appl. Phys.* 6977 (1991). doi:10.1063/1.349826.
- [70] C. Friedrich, M. Chemie, A. Freiburg, Relaxation and retardation fonctions of the Maxwell model with fractional derivatives, *Rheol Acta.* 158 (1991) 151–158.
- [71] M. Trainer, Ferroelectrics and the Curie – Weiss law, *IOP Sci.* (2000) 459–464.
- [72] Y.J. Wu, S.P. Gu, N. Wang, X.M. Chen, J. Li, Crystal structure , dielectric relaxation and magnetic properties of $\text{Ba}_5\text{NdNiNb}_9\text{O}_{30}$ ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 476–480. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.11.056.
- [73] L. Boudad, M. Taibi, A. Belayachi, M. Abd-lefdil, Structural, morphological, spectroscopic, and dielectric properties of $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, *Mater. Today Proc.* 13 (2019) 646–653. doi:10.1016/j.matpr.2019.04.024.

- [74] M.D. Anderson, T. Institute, Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro, *Mutat. Reseach.* 58 (1978) 269–276.
- [75] K. Sen, P.S. Dash, Quantum chemical perspective of coal molecular modeling : A review, *Fuel.* 279 (2020) 118539. doi:10.1016/j.fuel.2020.118539.
- [76] B. Tu, Quantum chemical study of thiazole derivatives as corrosion inhibitors based on density functional theory, *Arab. J. Chem.* 14 (2021) 102927. doi:10.1016/j.arabjc.2020.102927.
- [77] K. Bouayad, Y.K. Rodi, E.H. El Ghadraoui, H. Elmsellem, Y. Ouzidan, B. El, E.M. Essassi, A. Chetouani, B. Hammouti, Corrosion Protection of Mild Steel in Hydrochloric Acid at 308 K using Benzimidazole Derivatives : Weight Loss , Adsorption and Quantum Chemical Studies, *Moroccan J. Chem.* 2 (2017) 285–296.
- [78] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652. doi:10.1063/1.464913.
- [79] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 83 (1986) 8440–8441. doi:10.1073/pnas.83.22.8440.
- [80] A. Kumar, K. Kumari, I. Bahadur, P. Singh, Temperature dependent DFT studies to understand the physiochemical interaction of lithium chloride cluster ions in presence of syringic acid, *J. Chem. Thermodyn.* 152 (2021) 106277. doi:10.1016/j.jct.2020.106277.
- [81] R. Kleingeld, TD - DFT : An Exploration of the Energies and Structures of Crystal Violet and a Variety of Cr (III) Complex Ions, (2013).
- [82] R.G. Pearson, Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740. doi:10.1021/ic00277a030.
- [83] P. Vaidya, and Anticorrosive Activity of Some Cr (III) Complexes of Schiff Bases Derived from Isoniazid Synthesis , Characterization , In Vitro Anti-diabetic , Antibacterial and Anticorrosive Activity of Some Cr (III) Complexes of Schiff Bases Derived from, *Chem. Sci. Trans.* 7 (2018). doi:10.7598/cst2018.1509.

- [84] N.O. Obi-egbedi, I.B. Obot, Inhibitive properties , thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H₂SO₄, *Corros. Sci.* 53 (2011) 263–275. doi:10.1016/j.corsci.2010.09.020.
- [85] Z. Li, C. Wang, Intercalation of Methylene Blue in a High-charge Calcium Montmorillonite, *Adsorpt. Science Technol.* 3 (2010) 297–312.
- [86] P.R. Somani, R. Marimuthu, A.K. Viswanath, S. Radhakrishnan, Thermal degradation properties of solid polymer electrolyte (poly (vinyl alcohol) + phosphoric acid)/ methylene blue composites, *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 77–83.
- [87] C. V Di, L.F. Marsal, M.P. Callao, I. Ruisánchez, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) and multivariate analysis as a screening tool for detecting Sudan I dye in culinary spices*, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 87 (2012) 135–141. doi:10.1016/j.saa.2011.11.027.
- [88] C. Li, Y. Huang, K. Lai, B.A. Rasco, Y. Fan, Analysis of trace methylene blue in fish muscles using ultra-sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy, *Food Control.* 65 (2016) 99–105. doi:10.1016/j.foodcont.2016.01.017.
- [89] J. Cheriaa, M. Khairredine, M. Rouabhia, A. Bakhrouf, Removal of Triphenylmethane Dyes by Bacterial Consortium The scientific WorldJOURNAL Research Article Removal of Triphenylmethane Dyes by Bacterial Consortium, *Sci. World J.* (2012) 9. doi:10.1100/2012/512454.
- [90] J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra , A Practical Approach*, *Encycl. Anal. Chem.* (2006) 1–23. doi:10.1002/9780470027318.a5606.
- [91] D. Zhang, L. Fu, L. Liao, N. Liu, B. Dai, C. Zhang, Preparation , Characterization , and Application of Electrochemically Functional Graphene Nanocomposites by One-Step Liquid-Phase Exfoliation of Natural Flake Graphite with Methylene Blue, *Nano Res.* 3 (2010) 676–684. doi:10.1007/s12274-012-0271-9.
- [92] Z. Yu, S.S.C. Chuang, Probing Methylene Blue Photocatalytic Degradation by Adsorbed

- Ethanol with In Situ IR, *J. Phys. Chem.* 111 (2007) 13813–13820.
- [93] D.B. D.Sauvant, Michelle Dorleans, Catherine Delacour, la modélisation des cinétiques de dégradation des constituants pariétaux des aliments dans le rumen, *Repeod. Nutr. Dévelop.* (1986) 303–304.
- [94] F. CASTELLA, B. PERTHAME, ESTIMATIONS DE STRICHARTZ POUR LES EQUATIONS DE TRANSPORT CINETIQUE, *C. R. Acad. Sci. Paris, T.* (1996) 535–540.
- [95] A. VIMOND-LABOUDIGUE, J.-C.M. t E.R.P. M-H. BARON, PROCESSUS D'ADSORPTION DU DINOSEB SUR L'HECTORITE- ET LA VERMICULITE-DECYLAMMONIUM, *Clay Miner.* 31 (1996) 95–111.
- [96] K.Y. Ho, G. Mckay, K.L. Yeung, C.W. Bay, H. Kong, Selective Adsorbents from Ordered Mesoporous Silica, *Langmuir.* (2003) 3019–3024.
- [97] Y.S. Ho, G. Mckay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [98] S. Kossar, I.B.S. Banu, N. Aman, R. Amiruddin, Investigation on photocatalytic degradation of crystal violet dye using bismuth ferrite nanoparticles, *J. Dispers. Sci. Technol.* 0 (2020) 1–10. doi:10.1080/01932691.2020.1806861.
- [99] C. Weyermann, D. Kirsch, C.C. Vera, D. Ph, Evaluation of the Photodegradation of Crystal Violet upon Light Exposure by Mass Spectrometric and Spectroscopic Methods, *J. Foren.* 54 (2009) 339–345. doi:10.1111/j.1556-4029.2008.00975.x.
- [100] X. Liu, T. Zhang, D. Xu, L. Zhang, Microwave-assisted catalytic degradation of crystal violet with barium ferrite nano-material barium ferrite nano-material, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2016) 1–25. doi:10.1021/acs.iecr.6b01762.
- [101] J. KROGH-MOE, The structure of vitrous and liquid boron oxide, *J. Non. Cryst. Solids.* 1 (1969) 269–284.
- [102] P. Taylor, M.A. Marzouk, A.M. Abdelghany, H.A. Elbatal, Bismuth silicate glass as host

- media for some selected rare-earth ions and effects of gamma irradiation, (n.d.) 37–41.
doi:10.1080/14786435.2013.777817.
- [103] M.C. Weinberg, Glass-forming ability and glass stability in simple systems, *J. Non. Cryst. Solids*. 167 (1994) 81–88.
- [104] R. Duan, K. Liang, S. Gu, A new criterion for the stability of glasses, *J. Eur. Ceram. Society*. 18 (1998) 1131–1137.
- [105] F.-E. N’faoui, M. Taibi, J. Aride, A. Boukhari, H. Saadaoui, M. Rouzières, Spectroscopic, optical, magnetic and dielectric investigation of the orthoborate - Ba₂Co(BO₃)₂ nanopowder, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 19 (2020) 16678–16687. doi:10.1007/s10854-020-04222-9.
- [106] F.-E. N’faoui, J. Aride, A. Boukhari, M. Taibi, H. Saadaoui, M. Rouzi, M. Saadi, L. El Ammari, Crystal structure, spectroscopic, optical, thermal and magnetic studies of new orthoborate Sr₂Co(BO₃)₂, *J. Solid State Chem*. 283 (2020) 121167.
doi:10.1016/j.jssc.2019.121167.
- [107] E.A. Davis, N.F. Mott, Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philos. Mag.* 8086 (2006). doi:10.1080/14786437008221061.
- [108] M. Fred, The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids, *Phys. Rev.* (1953) 61.
- [109] I.A. Weinstein, A.F. Zatsépin, V.S. Kortov, Effects of structural disorder and Urbach’s rule in binary lead silicate glasses, *Non-Crystalline Solids*. 279 (2001) 77–87.
- [110] A.H. Reshak, high laser damage thresholds Lead nitrate hydroxide: A strong second-order optical nonlinearity acentric crystal with high laser damage thresholds, *J. Appl. Phys.* 105706 (2016) 105706-1-105706–8. doi:10.1063/1.4943650.
- [111] A.M. Babu, B.C. Jamalajah, J.S. Kumar, T. Sasikala, L.R. Moorthy, Spectroscopic and photoluminescence properties of Dy³⁺-doped lead tungsten tellurite glasses for laser materials, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 457–462. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.058.

- [112] I. Chakib, N.K. Sebbar, H. Elmsellem, E.M. Essassi, TROIS COMPOSES HETEROCYCLIQUES RENFERMANT LE MOTIF OXO-PYRAZOLYLIDENE, J.MAR.CHIM.HETEROCYCL. 15 (2016) 135–144.
- [113] C. Monticelli, Corrosion Inhibitors, Elsevier, 2018. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.13443-2.
- [114] J. Diard, R. Michel, Comportement inductif de la reaction de volmer-tafel, 14eme Forum Sur Les Impedences Electrochim. (2019) 253–262.