

S
N° d'ordre

Jan 20 10 24 15

50 376
1996
182

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Saïd NADIR



**COMPLEXES DE L'ACIDE 3, 5-PYRAZOLE DICARBOXYLIQUE :
SYNTHESES, ETUDES STRUCTURALES, UTILISATION POUR
LA PREPARATION DE CERAMIQUES CONDUCTRICES**

Soutenu le 8 juillet 1996 devant la commission d'examen :

Président : Jean-Pierre WIGNACOURT

Rapporteurs : Jean-Claude CHAMPARNAUD-MESJARD

Brahim ELOUADI

Examineurs : Pierre CONFLANT

André MORTREUX

Michel LAGRENEE

A mes parents

A ma Femme

A mes frères et soeurs

et à tous ceux que j'aime

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (URA CNRS 452) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, dirigé par Monsieur Jean-Claude BOIVIN, Professeur à l'ENSCL, à qui j'exprime mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Jean-Pierre WIGNACOURT, Professeur à l'Université de Lille, qui a dirigé ce travail et pour la confiance qu'il m'a accordée pendant ces années de recherche. Je le remercie d'autant plus d'avoir accepté de présider ce jury.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Michel LAGRENEE, Maître de conférences à Lille, pour les conseils qu'il m'a prodigués dans la partie organique, je lui suis d'autant plus reconnaissant d'avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur Jean-Claude CHAMPARNAUD, Professeur à l'Université de Limoges, a accepté la lourde tâche d'être rapporteur de ce travail. Qu'il veuille trouver ici l'expression de mes vifs remerciements.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur Brahim ELOUADI, Professeur de l'Université de la Rochelle, qui a bien voulu être rapporteur de cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Pierre CONFLANT, Professeur à l'ENSCL, qui a largement contribué à l'accomplissement de ce travail, et qui a aimablement accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur André MORTREUX, Professeur de l'Université de Lille, d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Je ne saurais oublier tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont collaboré au bon déroulement de mon travail de recherche. En particulier, merci à Monsieur Michel Drache, Chargé de recherche au CNRS de Lille et Monsieur Saïd OBBADE, Maître de conférences, à l'Université de Lille, qui m'ont aidé à mener à bien ce travail.

J'adresse ma gratitude à tous mes enseignants de l'école AI MOUKAOUAMA, du lycée BIR ANZARANE et de l'Université CHOUAIB DOUKKALI d'EL JADIDA qui ont contribué à ma formation, qu'ils trouvent ici l'expression de ma considération et de mon profond respect.

J'adresse ma gratitude à tout le personnel de l'ENSCL, aux techniciens et camarades du Laboratoire qui sont trop nombreux pour que je puisse tous les citer, c'est pourquoi je leur adresse globalement un grand merci pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont fait régner pendant ces années passées parmi eux.

SOMMAIRE

Pages

Introduction générale	1
------------------------------------	---

CHAPITRE I

Complexes de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique

Synthèses et études structurales

I. 1. Etude de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique	5
I. 1. a. Détermination des pKa de l'acide A.P.D.	5
I. 1. b. Caractéristiques thermiques	7
I. 2. Etude des complexes	9
I. 2. a. Complexe de cuivre	10
I. 2. b. Complexe du vanadyle	12
I. 2. c. Complexe de bismuth	15
I. 2. d. Complexes de cobalt et de nickel	17
I. 2. e. Complexe de plomb	19
I. 3. Etude structurale de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre	21
I. 3. a. Détermination de la structure	21
I. 3. c. Description de la structure et discussion	25
I. 4. Etude structurale de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté	30
I. 4. a. Description de la structure	34
I. 5. Synthèse et étude structurale du complexe de baryum	40
I. 6. Synthèse et étude structurale du complexe de nickel	43
I. 6. a. Données cristallographiques	43
I. 6. b. Collecte des intensités	44

I. 6. c. Détermination de la structure.....	44
I. 6. d. Description de la structure	48

CHAPITRE II

Elaboration de matériaux oxydes par voie douce

II. 1. Introduction	57
II. 2. Oxyde mixte Bi_2CuO_4	59
II. 2. a. Rappel bibliographique.....	59
II. 3. Synthèse d'oxyde par voie organique	59
II. 3. a. Synthèse du complexe organique Bi_2CuO_4	59
II. 3. b. Analyse thermique par A.T.G, D.S.C et D.X.H.T	60
II. 3. c. Etude granulométrique.....	62
II. 4. Oxyde mixte $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	64
II. 4. a. Rappel bibliographique	64
II. 5. Synthèse du complexe organique $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	66
II. 5. a. Par coprécipitation	66
II. 5. b. Par mélange de complexes	66
II. 5. c. Analyse thermique par A.T.G, D.X.H.T et D.S.C	67
II. 5. d. Etude granulométrique	70
II. 5. e. Mesure de conductivité.....	71
II. 5. f. Mesure de conductivité de $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$	72
II. 6. Supraconductivité des oxydes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	73
II. 6. 1. Introduction.....	73
II. 6. a. Synthèse d'oxydes supraconducteurs par coprécipitation.....	74
II. 2. b. Analyses thermiques	74

II. 6. c. Mesure de la résistivité en fonction de la température	
deYBa ₂ Cu ₃ O ₇	79
II. 7. Synthèse du précurseur (Bi,Pb) ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	79
II. 7. a. Elaboration et dégradation thermique.....	81
II. 7. b. Mesure de la résistivité en fonction de la température	83
II. 8. Conclusion	84

CHAPITRE III

Etude du diagramme BaO - SrO - Bi₂O₃

Synthèse et étude de nouvelles phases

Bi^{III} - Bi^V - Sr - Ba - O

III. 1. Introduction	86
III. 2. Rappels bibliographiques.....	89
III. 3. Synthèses et étude préliminaire du ternaire Bi ₂ O ₃ - BaO - SrO	90
III. 4. Synthèse et identification de Ba ₂ BiO _{4+δ}	96
III. 4. a. Analyses thermiques (A.T.G et D.X.H.T).....	97
III. 4. b. Etude de la conductivité.....	99
III. 5. Etude du composé BaSrBiO _{4,25}	100
III. 5. a. Synthèse par voie solide.....	100
III. 5. b. Synthèse par chimie douce	103
III. 5. c. Etude de la granulométrie.....	104
III. 6. Etude de la solution solide Ba _{2-x} Sr _x BiO _{4,25}	105
III. 7. Etude thermique du composé Ba _{1,5} Sr _{0,5} BiO _{4,25}	107
III. 8. Etude de la conductivité de la série Ba _{2-x} Sr _x BiO _{4,25}	109
III. 9. Affinement des structures par la méthode de Rietveld.....	112
III. 9. a. Généralités sur la méthode de Rietveld.....	112

III. 9. b. Principe de la méthode.....	112
III. 9. c. Les paramètres de l'affinement structural.....	113
III. 9. d. Version modifiée du programme Rietveld : Fullprof.....	114
III. 9. e. Les critères de convergence.....	114
III. 10. Détermination et affinement des paramètres de maille des composés	
x = 0.425, et 0.66	115
III. 10. a. Conditions expérimentales	115
III. 10. b. Détermination de la structure	118
III. 10. c. Description de la structure	125
CONCLUSION GENERALE	129

ANNEXE

Techniques expérimentales

1. Synthèses	132
1. a. Par mélange d'oxydes	132
1. b. Par décomposition de précurseurs.....	132
2. Analyses élémentaires	133
3. Diffraction des rayons X sur poudre	133
4. Analyses thermiques	133
5. Mesures de conductivité	134
5. a. Par la méthode des impédances complexes	134
5. b. Par la méthode à quatre points	134
6. Etude structurale.....	135
Références.....	144

Introduction générale

Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux à base de bismuth, il a été nécessaire de diversifier les voies de synthèse. En effet, la préparation des oxydes mixtes par réaction en phase solide présente plusieurs inconvénients :

- des temps de traitement thermique longs,
- des tailles de particules importantes, génératrices d'inhomogénéités dans les phases préparées,
- des températures de réaction élevées,
- la nécessité de nombreux cycles chauffage, broyage allongeant considérablement le temps nécessaire à l'achèvement de la synthèse.

Des études antérieures ont montré qu'il était possible de préparer des oxydes mixtes par dégradation thermique de précurseurs organométalliques, notamment en utilisant des complexes de l'acide oxalique, de l'acide citrique ou de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (E.D.T.A)

L'analyse thermogravimétrique de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique (A.P.D) de formule brute $C_5N_2O_4H_4$, montre que celui-ci a une température de décomposition voisine de celle de l'acide oxalique. L'A.P.D est un ligand porteur de deux fonctions acide carboxylique dissymétriques et d'un proton acide porté par un des deux azotes, et il a une taille légèrement différente par rapport aux autres ligands déjà élaborés. L'A.P.D est un diacide hétérocyclique potentiellement tétrachélatant; cependant, la présence d'un atome d'azote protoné fait qu'il se comporte en général comme un bidentate. Il nous a paru intéressant d'étudier sa complexation avec certains sels métalliques et d'explorer la préparation d'oxydes mixtes, étudiés par ailleurs au laboratoire, par dégradation thermique des complexes de l'A.P.D, afin d'étudier l'influence du cycle pyrazole lors de la synthèse de ces phases.

Le premier chapitre de cette étude est consacré à l'étude de ce ligand. L'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique est un bon agent chélatant : nous avons isolé de nombreux complexes sous forme de poudre et étudié leur décomposition thermique.

Les études structurales des complexes de l'A.P.D sont pratiquement inexistantes dans la littérature. Nous avons élucidé la structure d'un complexe du

Nickel et dégagé les éléments majeurs du complexe du Baryum par diffraction des rayons X sur monocristal.

Le deuxième chapitre est consacré à l'élaboration de matériaux oxydes par voie organique.

Les complexes de l'A.P.D perdent leur ligand lors du chauffage, ce qui diminue considérablement la température de synthèse, qui est alors proche de la température de décomposition. Les oxydes métalliques résultant de la dégradation, sont obtenus avec une taille de particules submicronique, ce qui les rend beaucoup plus réactifs. En outre, par décomposition de ces complexes, il est souvent possible d'obtenir directement des phases hors de leur domaine d'équilibre, voire des variétés polymorphes inédites.

Deux méthodes ont été explorées : tout d'abord les complexes sont préparés séparément. Leur stoechiométrie, donc la quantité d'oxyde obtenue à partir d'une masse donnée de complexe, est déterminée précisément par analyse thermogravimétrique. Lorsque celle-ci est connue, ces complexes peuvent être mélangés dans des proportions convenables, par broyage ou sonification, puis calcinés à une température préalablement définie.

Une autre méthode consiste à coprécipiter les complexes. Les étapes successives sont : la dissolution, en bonne stoechiométrie, des sels métalliques correspondants, ajout de la quantité d'A.P.D nécessaire à la complexation, précipitation, séparation du précipité du solvant, séchage sous vide puis traitement thermique. Cette méthode donne des mélanges plus intimes que la précédente et donc une meilleure réactivité. Cependant, dans ce cas, l'obtention d'un précurseur correspondant à une stoechiométrie parfaite est nettement plus délicate.

L'utilisation de l'A.P.D nous a permis de préparer des oxydes conducteurs ioniques du type BiMeVO_x , et des supraconducteurs tel que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Nous avons utilisé la méthode de synthèse par coprécipitation; l'analyse thermique du coprécipité montre que la décomposition est plus compliquée que la simple superposition des thermogrammes des complexes isolés. Le suivi de cette décomposition à l'aide d'une chambre de Guinier Lenné donne des informations sur les différentes étapes de la décomposition, et par conséquent sur son mécanisme. Cette méthode de synthèse réalisée avec un temps de traitement plus court et en une seule étape influe considérablement sur la taille des grains. Une étude par microscopie électronique montre l'évolution de celle-

ci en fonction de la température de traitement, et permet une comparaison avec les produits obtenus par réaction solide-solide.

Un troisième chapitre est consacré à l'étude par réaction à l'état solide du diagramme ternaire $\text{BiO}_{1.5}$ - SrO - BaO , et à la synthèse de nouvelles phases $\text{BaBiSrO}_{4+\delta}$ à la fois par réaction solide-solide, par méthode Sol / Gel et par décomposition de précurseurs organiques. Outre les mesures de conductivité dans la série $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{BiO}_{4.25}$, nous avons effectué l'affinement structural sur poudre pour certaines compositions de cette famille double pérovskite.

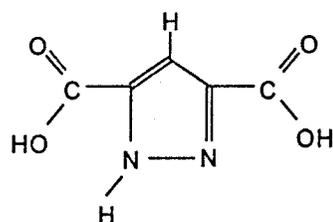
L'obtention de monocristaux pour cette famille de composé s'avère très difficile ou, lorsque leur synthèse est réalisable, les monocristaux obtenus ne sont pas toujours de qualité suffisante pour mener à bien une détermination de la structure. La mise en oeuvre au laboratoire de la méthode de résolution structurale sur poudre, dite méthode d'affinement de Rietveld, a été appliquée sur certaines compositions de la ligne $\text{Ba}_2\text{BiO}_{4.25}$ - $\text{BaBiSrO}_{4.25}$, ce qui nous a permis de déterminer l'arrangement structural des compositions étudiées, dont les structures sont isotypes de structures connues.

CHAPITRE I

**Complexes de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique
synthèses et études structurales**

I. 1 Etude de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique

Le ligand acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique (figure I. 1) est un produit commercial (ALDRICH) et est utilisé sans traitement préalable.



Formule brute $C_5N_2O_4H_4$

Figure I. 1 : Acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique

L'acide 3,5-pyrazole dicarboxylique a été peu utilisé comme agent complexant; le choix de ce ligand repose sur sa facilité de complexer de nombreux métaux. Le cycle polyazoté du pyrazole ainsi que les fonctions acide carboxylique permettent, de rassembler et de positionner des atomes métalliques dans une proximité immédiate, et dans un système délocalisé.

I. 1. a. Détermination des pKa de l'acide A.P.D

La détermination des constantes d'acidités du ligand a été réalisée par la méthode potentiométrique. Les paramètres expérimentaux sont :

- Température de l'expérience = 20°C
- Concentration de la solution d'A.P.D à doser = $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$
- Concentration de HNO_3 ajouté pour la dissolution de l'acide = $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$
- Volume de solution à doser = 7 cm^3
- Normalité de la soude = 0.1 mol.l^{-1}

Le traitement des données expérimentales a été effectué par le programme SUPERSQUAD (III). La figure I. 2 présente les courbes de titration (courbe directe théorique et expérimentale du dosage; pH en fonction du volume versé de la soude) de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique et la figure I. 3 présente la courbe de distribution des espèces.

Les pka obtenus sont :

$$pka_1 = 1.68(7)$$

$$pka_2 = 2.46(2)$$

$$pka_3 = 3.75(1)$$

Rappelons que le cycle pyrazole a une constante d'acidité qui est de l'ordre de $10^{-2.56}$ due au proton acide porté par un des atomes d'azote. Les valeurs des pka obtenues de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique nous permettent de conclure que ce ligand a un degré d'ionisation et une force d'acidité élevés.

Des essais d'analyses potentiométriques ont été réalisés sur les complexes de l'acide 3,5-pyrazole dicarboxylique afin de déterminer les conditions de complexation (constantes de stabilité et pH de formation des complexes). Nous avons remarqué que les complexes ne sont solubles ni dans l'eau ni dans l'alcool; la mise en solution dans l'acide nitrique concentré conduit à la destruction du complexe étudié. Nous n'avons donc pu étudier la complexation en solution.

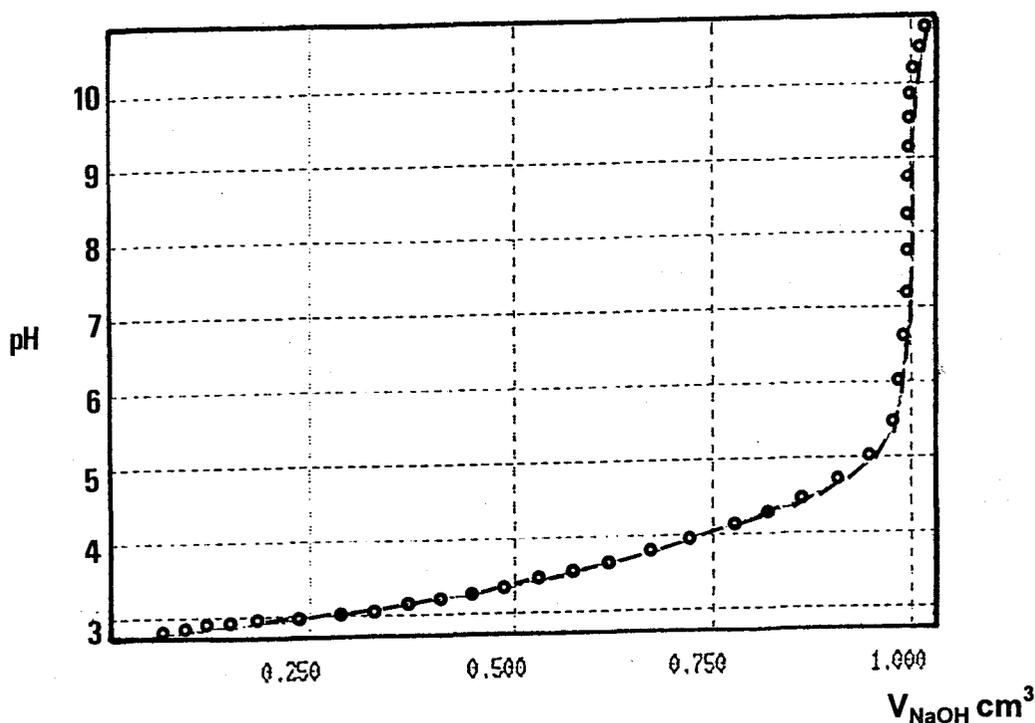


Figure I. 2 : Courbe de titration V_{NaOH} versé en fonction du pH

(— expérimental, ● calculé)

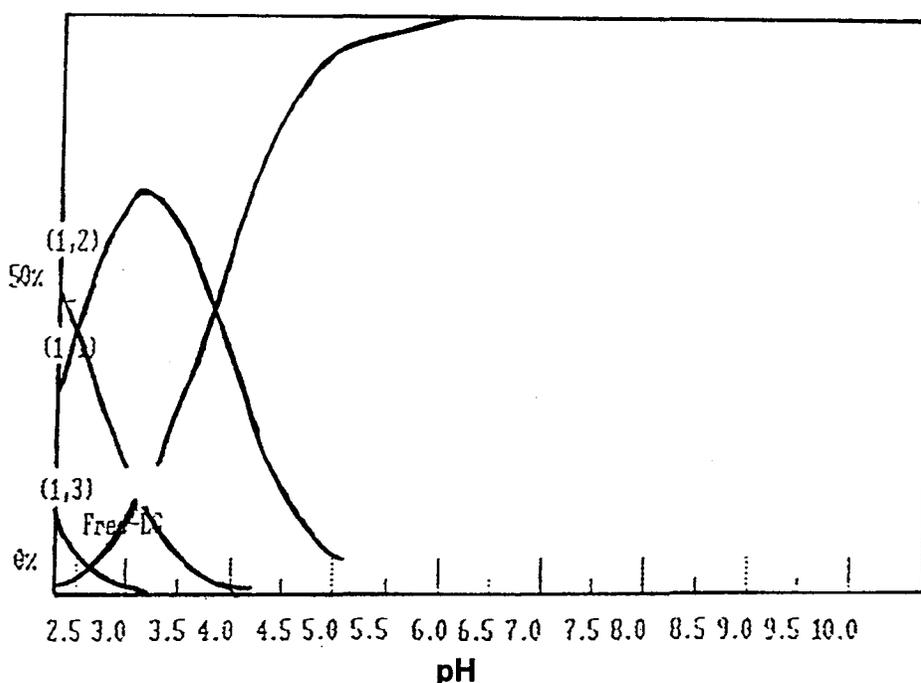


Figure I.3 : Courbe de distribution d'espèces

I. 1. b. Caractéristiques thermiques

* Analyse thermogravimétrique, et calorimétrique différentielle

La courbe d'analyse thermogravimétrique de l'acide 3,5-pyrazole dicarboxylique (figure I. 4 a) montre deux pertes de masse. La première perte, observée entre 80 et 100°C, correspond à 10,3% en masse, soit une molécule d'eau par mole d'A.P.D.

La deuxième perte s'étend de 220 à 300°C et rend compte de la décomposition de l'acide. A 300°C, la destruction de l'A.P.D est totale.

Par D.S.C, on observe deux pics endothermiques, tous deux dédoublés (figure I. 4 b). Le premier pic est observé dans la gamme de température de la perte d'eau.

Le deuxième pic plus intense est situé dans le domaine de la décomposition du ligand.

La valeur théorique de la perte d'une mole d'eau est de 10.34%, elle est en bon accord avec celle observée par l'A.T.G (10.3%).

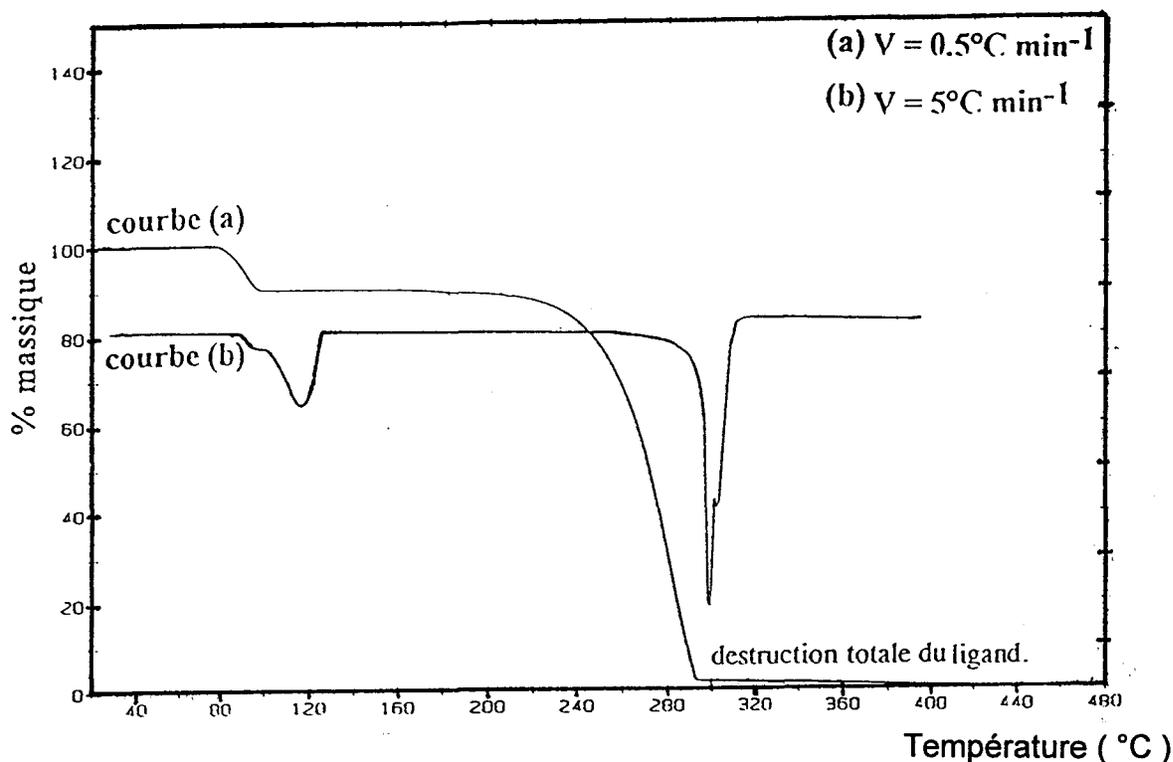


Figure I. 4 : Courbe d'A.T.G (a) et D.S.C (b) de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

* Analyse par diffraction des rayons X

Le cliché de diffraction des rayons X en fonction de la température, (figure I. 5), met en évidence trois étapes dans l'évolution thermique de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté.

- De l'ambiante jusqu'à 150°C, on observe l'acide monohydraté. L'identité de cette phase a été confirmée en traçant le spectre théorique à partir des données issues de l'étude sur monocristal, qui sera décrite ultérieurement. Après une transformation à 150°C, on observe, jusqu'à 240°C une nouvelle phase.

- Une seconde transformation permet d'obtenir entre 240 et 300°C la forme anhydre du ligand dont la structure sera également décrite plus loin.

- A 300°C, les raies ont totalement disparues impliquant la décomposition complète de l'acide.

La phase observée entre 150 et 240°C correspond à une nouvelle variété anhydre de l'acide.

Pour les différentes techniques d'analyses utilisées, les températures de transformations sont sensiblement différentes; ces décalages sont dus à des cinétiques de chauffage nettement différentes.

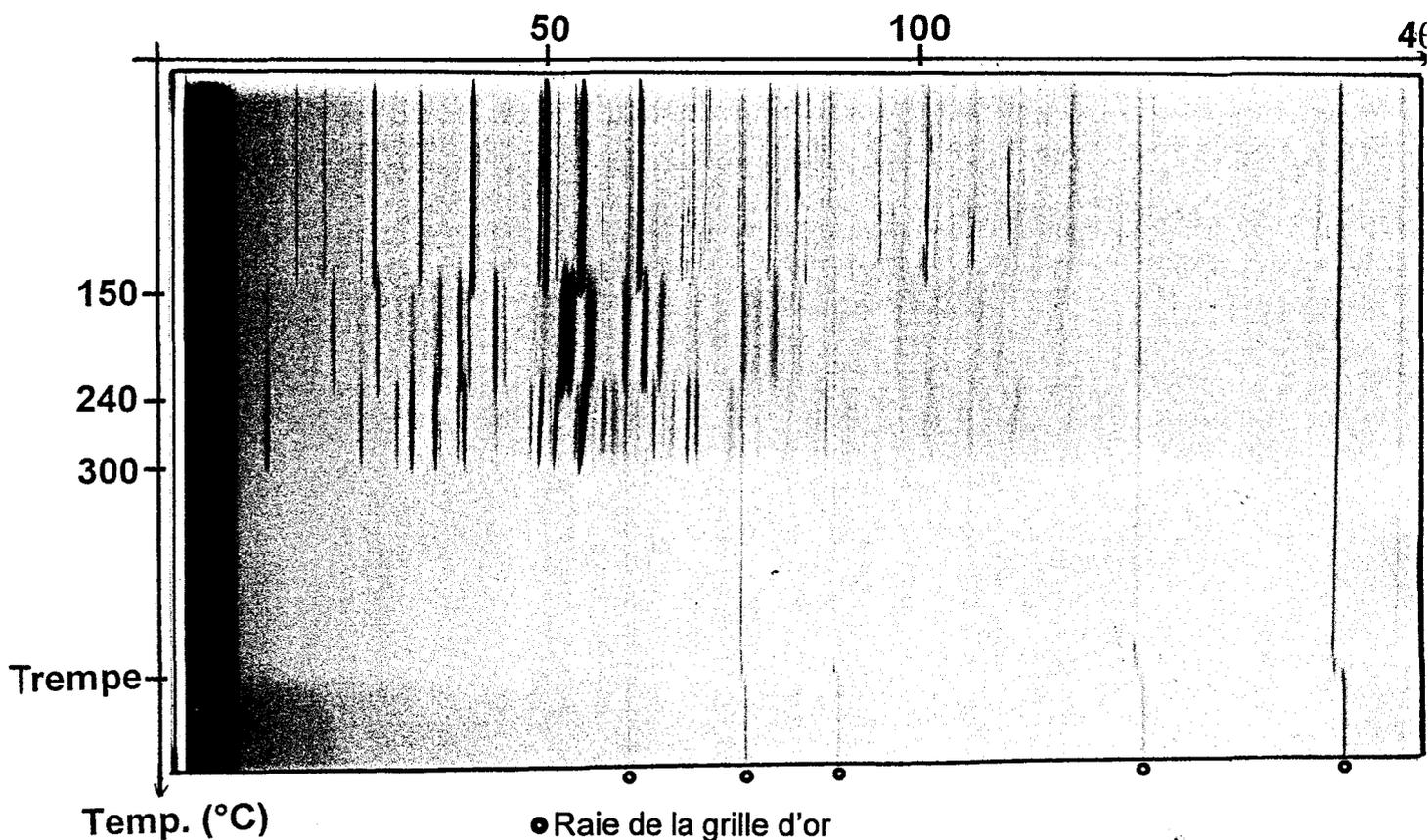


Figure I. 5 : Cliché D.X.H.T de l'Acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

I. 2 Etude des complexes

Les réactions de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique avec le nitrate métallique désiré, en solution aqueuse, ou en solution nitrique diluée, dans les proportions $M/1\text{Ligand}$ ou $M/x\text{Ligand}$ ($x > 1$), conduisent toutes à un précipité dont les clichés de diffraction X sont tous identiques. La quantité de ligand n'intervient donc pas sur la stoechiométrie du complexe obtenu.

La caractérisation analytique des complexes synthétisés a été réalisée par analyse élémentaire, analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons X en fonction de la température. Les oxydes ou carbonates métalliques ont été, dans tous les cas, identifiés par diffractométrie X comme phases pures en fin de traitements thermiques.

I. 2. a. Complexe de cuivre

La réaction dans une solution d'acide nitrique dilué de l'Acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique et du nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, qu'ils soient dans les proportions 1Cu / 1Ligand ou 1Cu / 2Ligands, conduisent toutes à un précipité de couleur bleue dont le cliché de diffraction des rayons X est identique. Les analyses élémentaires du complexe de cuivre conduisent à la stoechiométrie $\text{Cu}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ montrant la présence de 2 ligands pour un atome métallique.

* Analyse élémentaire

formule brute : $\text{CuC}_{10}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{H}_{14}$ (M = 445.78g)

	C	H	N	O	Cu
% calculé	26.92	3.14	12.56	43.07	14.25
% expérimental	27.33	2.97	12.33	40.45	13.81

* Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique du complexe de cuivre (figure I. 6) montre une perte globale en masse de 82 %; cette perte se fait en deux étapes :

- La première étape de 80 à 160°C correspond à la perte des quatre molécules d'eau du complexe (perte théorique 16.15%). La perte observée est de 16%.

- La seconde étape de 260 à 350°C, correspond à la décomposition du ligand Acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique, la perte observée est de 66%, elle est légèrement différente de la valeur de la perte théorique qui est de 69.17%.

- A partir de 350°C, on observe un palier; le cliché de diffraction X du résidu correspond à l'oxyde de cuivre CuO .

La formule du complexe déterminée à partir de l' A.T.G confirme les résultats obtenus par analyse élémentaire.

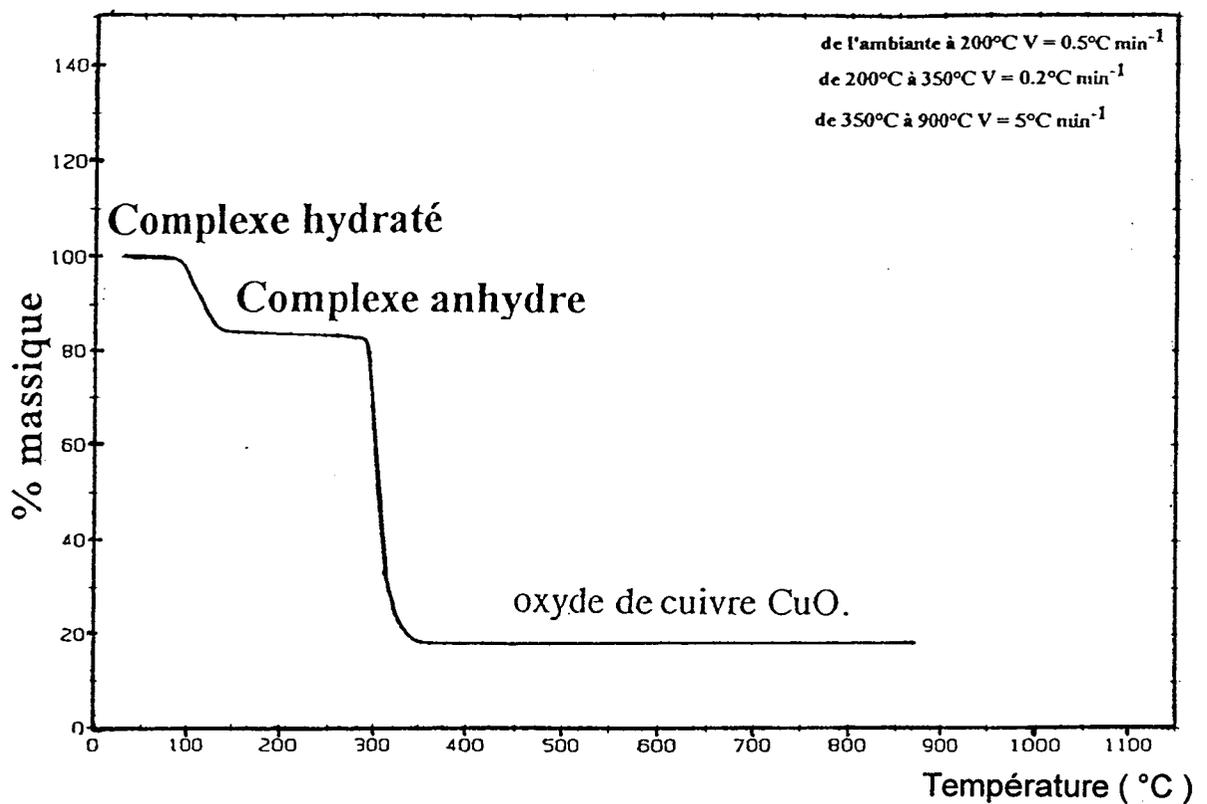


Figure I. 6 : A.T.G du complexe de cuivre

*** analyse par diffraction X en fonction de la température**

Les données cristallographiques d'un monocristal du complexe de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), nous ont permis de calculer le spectre théorique de poudre, et d'identifier la phase obtenue à température ambiante, comme étant le complexe de cuivre.

Les étapes observées par A.T.G sont confirmées par D.X.H.T (figure I. 7), trois phases distinctes sont mises en évidence :

- de l'ambiante à 160°C, on observe uniquement le complexe $\text{Cu}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- une transition à 160°C conduit au complexe anhydre $\text{Cu}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_3)_2$; celui-ci est stable jusqu'à 360°C.

- après 360°C, on obtient l'oxyde de cuivre CuO pur.

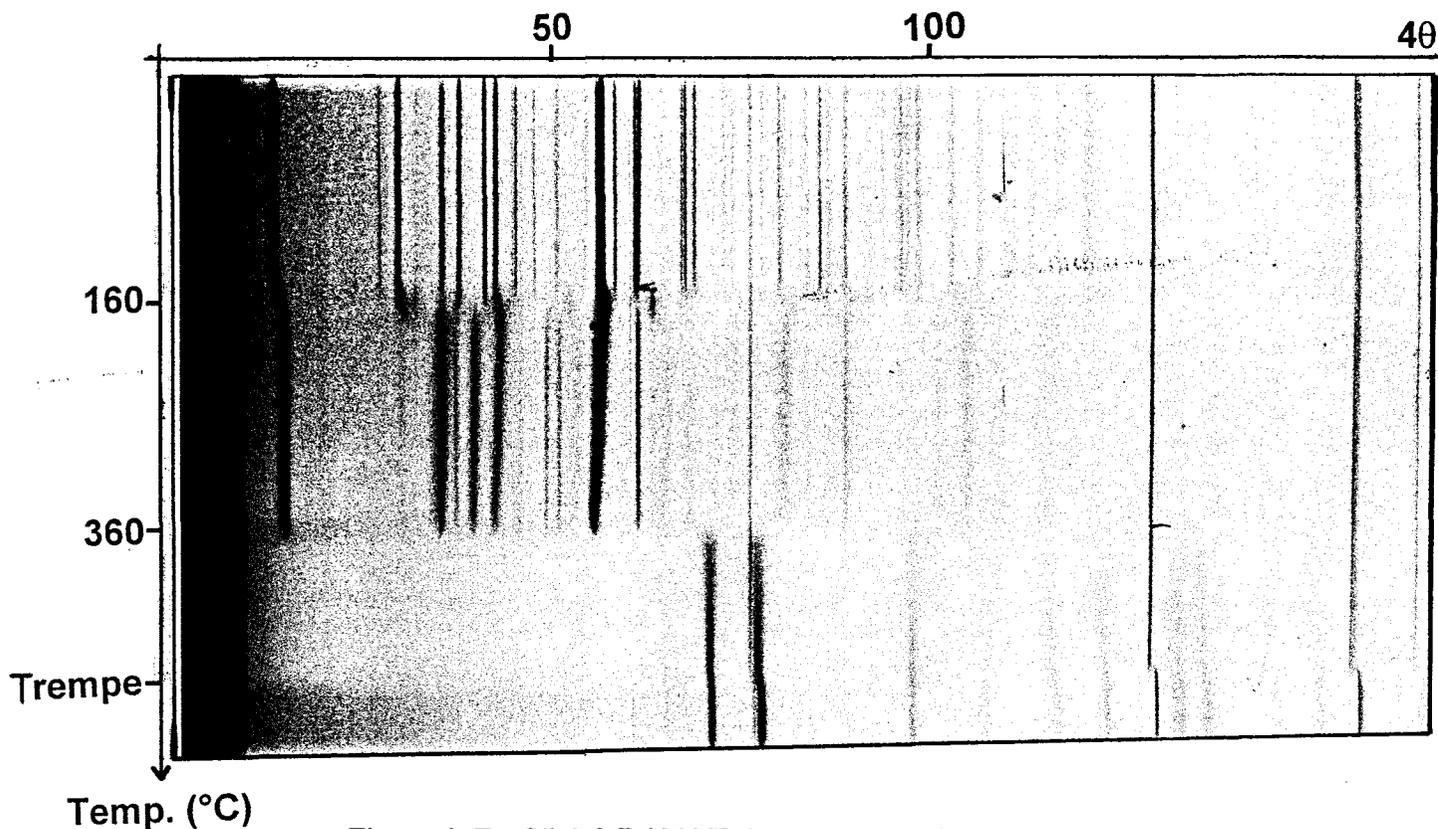


Figure I. 7 : Cliché D.X.H.T du complexe de cuivre

I. 2. b. Complexe du vanadyle

La réaction entre l'A.P.D et l'acétyl acétonate de vanadyle, dans une solution eau - méthanol sous agitation à 50°C, conduit à un précipité bleu; son analyse élémentaire correspond à la stoechiométrie $VO(C_5N_2O_4H_2)_4 \cdot 4H_2O$.

* analyse élémentaire

Formule brute : $VC_5N_2O_9H_{10}$ (M = 293.10g)

	C	H	N	O	V
% calculé	20.47	3.41	9.55	49.13	17.38
% expérimental	21.22	4.01	9.49	-	16.81

* analyse thermogravimétrique

Sur la courbe d'analyse thermogravimétrique (figure I. 8), deux pertes de masse sont observées :

- La première, de l'ambiante jusqu'à 150°C, correspond à la déshydratation du complexe. Elle est de l'ordre de 25%. (perte théorique : 24.56% pour quatre molécules d'eau).

- La deuxième, se produit entre 150 et 350°C, et traduit la dégradation du ligand. Les pertes observées et théoriques sont respectivement 45% et 44.40%.

La perte théorique globale du complexe de vanadyl est de 68.82%. Elle est proche de celle observée (70%).

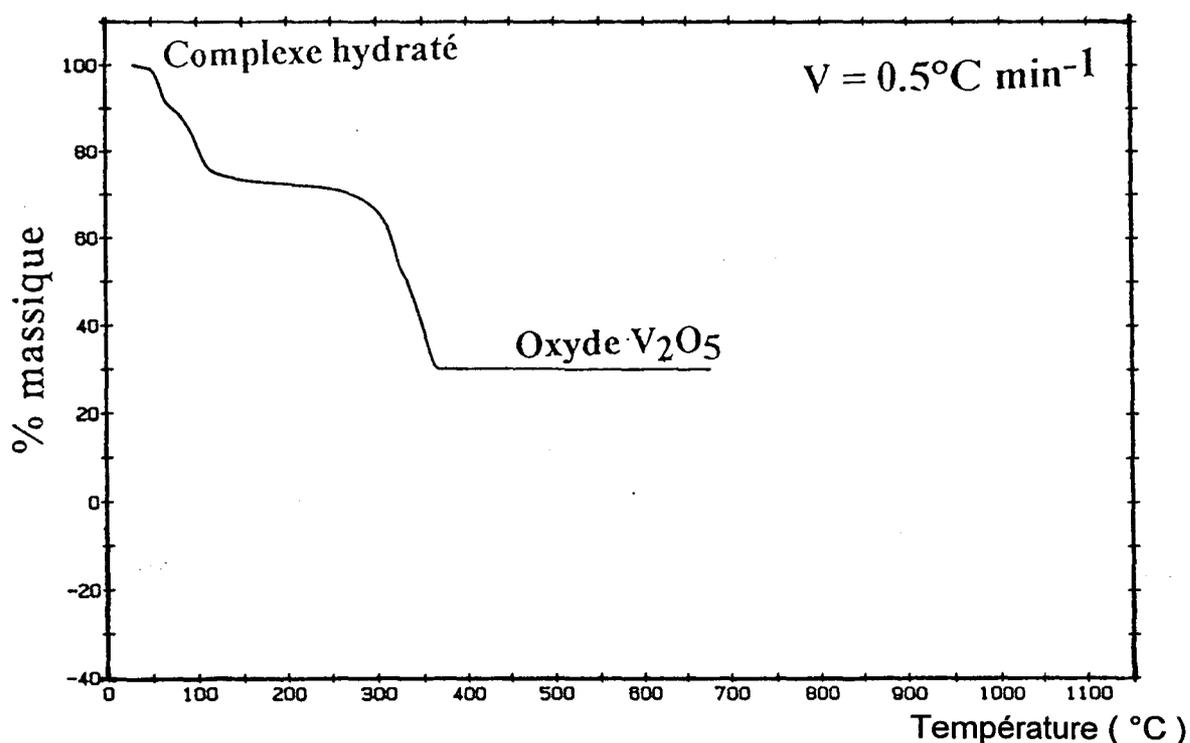


Figure I. 8 : A.T.G du complexe du vanadyle

* Analyse par diffraction X en fonction de la température

Le cliché de diffraction X en fonction de la température, (figure I. 9), montre que la transformation du complexe en oxyde V_2O_5 est progressive, et s'effectue en trois étapes :

- vers 150°C : il y a d'abord déshydratation du complexe. Le cliché X devient rapidement diffus.

- entre 200 et 400°C : le matériau devient amorphe; cet intervalle de température correspond à la dégradation du ligand organique.

- au delà de 400°C , on observe le diffractogramme X de l'oxyde V_2O_5 .

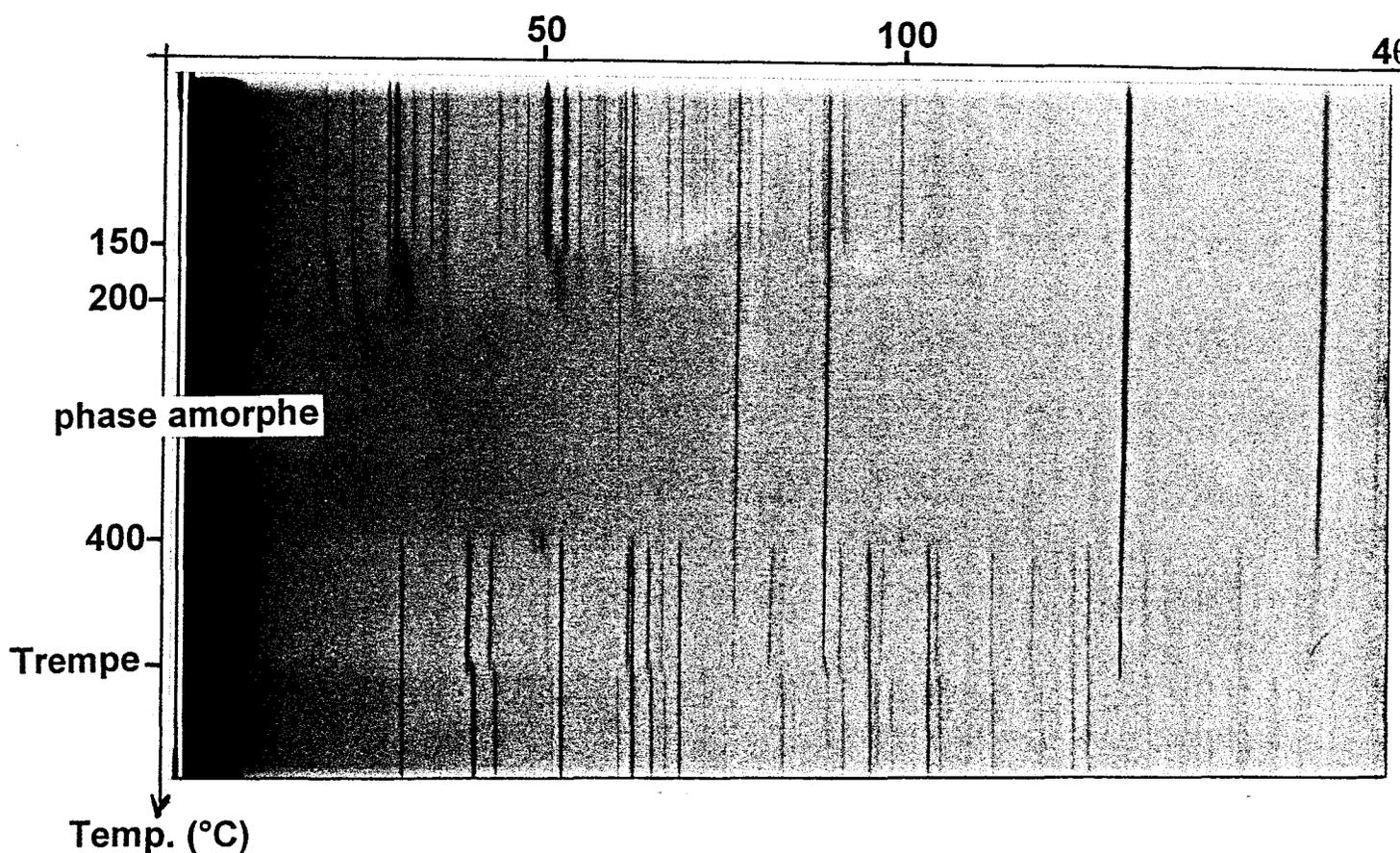


Figure I. 9 : Cliché D.X.H.T du complexe du vanadyle

I. 2. c. Complexe de bismuth

Le complexe de bismuth a été obtenu par action du nitrate de bismuth (Bi_2O_3 dans l'acide nitrique 1N), sur l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique en solution dans un mélange eau - méthanol. La stoechiométrie $\text{Bi}_2\text{C}_{15}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{H}_6,4\text{H}_2\text{O}$, soit $\text{Bi}_2(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)_3,4\text{H}_2\text{O}$ du précipité blanc obtenu, est précisée grâce à un dosage par absorption atomique.

L'A.T.G (figure I. 10 a) montre que la décomposition s'effectue en deux étapes :

- La première, entre l'ambiante et 200°C , correspond à la déshydratation du complexe, soit une perte de 4 molécules d'eau (perte théorique 7.65%, perte observée 7%).

- La deuxième, est observée entre 200 et 380°C . Elle correspond à la décomposition de trois molécules de ligand (perte théorique 43.87%, perte observée 43%).

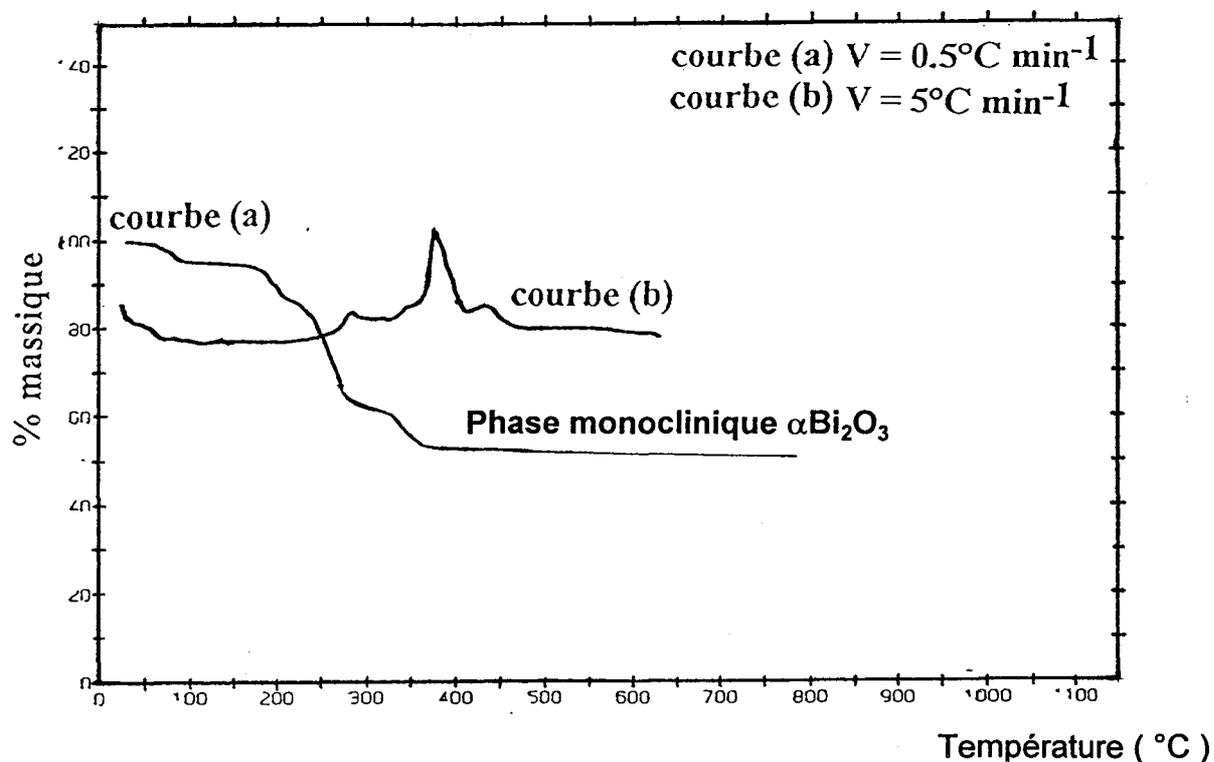


Figure I. 10 : A.T.G (a) et D.S.C (b) du complexe de Bismuth

Le cliché de diffraction X en fonction de la température (figure I. 11) permet d'identifier ces modifications :

- La première transformation, observée aux environs de 100°C conduit au complexe anhydre $\text{Bi}_2(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)_3$, celui-ci est stable jusqu'à 290°C. A cette température, on observe la disparition progressive des raies caractéristiques du complexe anhydre, et la fin de la transformation conduit à l'émergence d'une phase de type $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ quadratique.

- la transition à 380°C de la phase $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ quadratique vers la phase $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ monoclinique indique l'état métastable de la première. Cette transition s'accorde parfaitement avec l'existence d'un exotherme, observé lors de l'étude du complexe par D.S.C (figure I. 10 b), dans cette gamme de température.

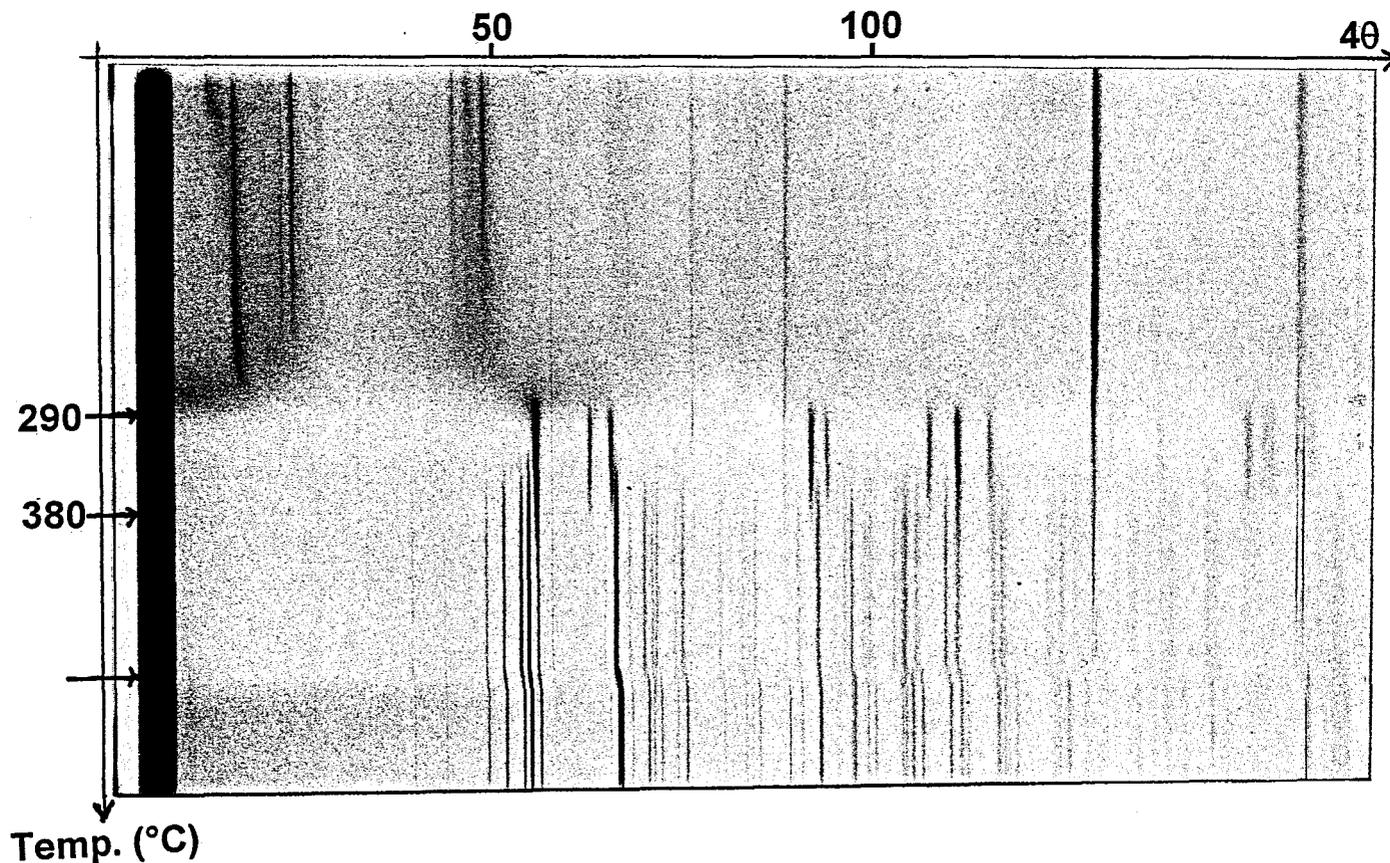
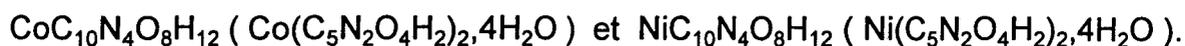


Figure I. 11 : Cliché D.X.H.T du complexe de bismuth

I. 2. d. Complexes de cobalt et de nickel

La réaction en solution aqueuse, entre l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique et le chlorure de cobalt d'une part, ou le chlorure de nickel d'autre part, conduit respectivement à un précipité rose ou bleu, dont les analyses élémentaires correspondent aux stoechiométries suivantes :



* Analyse élémentaire

formule brute : $\text{CoC}_{10}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{H}_{12}$ (M = 439.17g)

	C	Co	O	N	H
% calculé	27.32	11.82	43.72	12.75	2.73
% expérimental	29.19	10.70	44.50	13.27	3.03

formule brute : $\text{NiC}_{10}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{H}_{12}$ (M = 438.71g)

	C	Ni	O	N	H
% calculé	27.35	13.37	43.76	12.76	2.74
% expérimental	27.44	12.27	-	12.66	3.02

* Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermique du complexe de cobalt (figure I. 12) montre que la perte globale se fait en deux étapes (perte globale théorique 83.06%, perte globale obtenue par A.T.G 82.1%) :

- une première étape, de la température ambiante à 180°C, correspond à la déshydratation du complexe, soit une perte de quatre molécules d'eau (perte théorique = 16.32%); ce sont apparemment des molécules d'eau de coordination .

- la seconde étape, observée entre 200 et 320°C, caractérise la dégradation de deux moles du ligand.

- Au delà de 320°C, la décomposition est complète. La courbe est en palier et le résidu correspond à l'oxyde CoO pur.

L'analyse thermique du complexe de nickel (figure I.13) (perte globale théorique 83.14%) est légèrement différente de celle du complexe de cobalt. La

décomposition de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique se fait en deux étapes entre 250 et 400°C. Le cliché X du résidu final correspond à NiO.

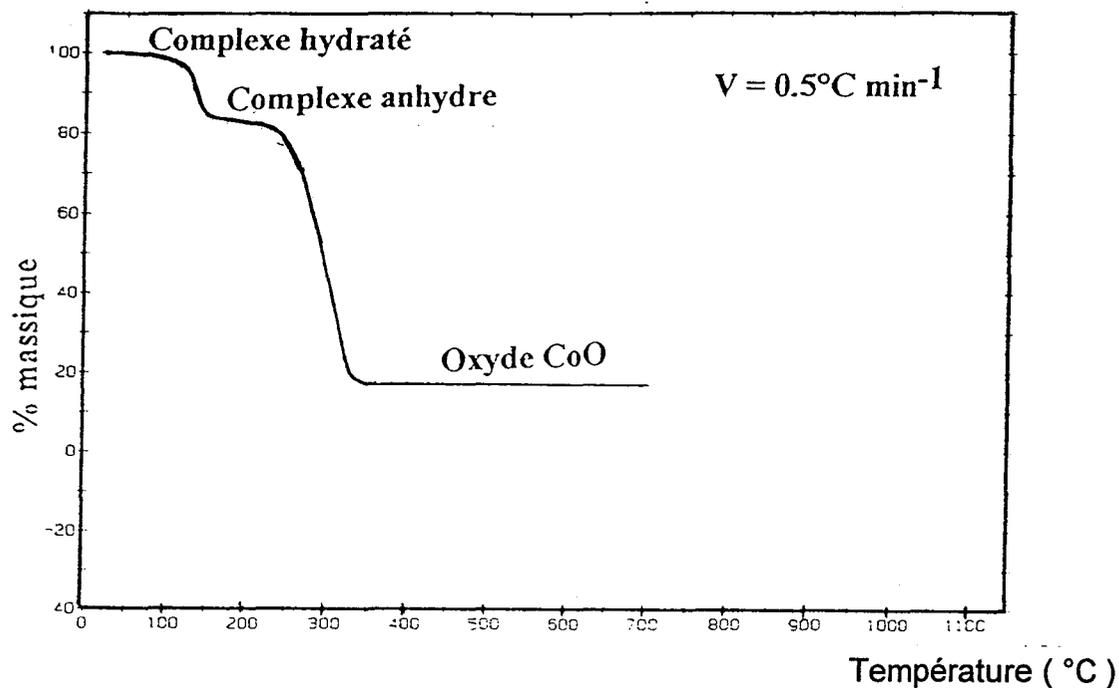


Figure I. 12 : A.T.G du complexe de cobalt

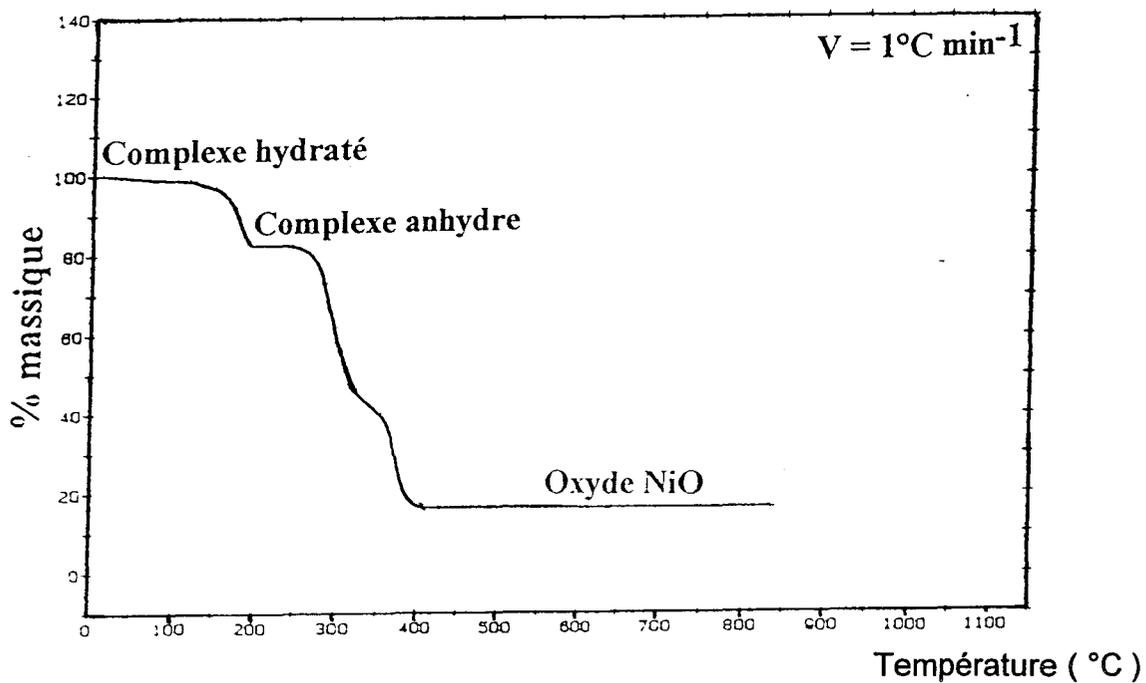


Figure I. 13 : A.T.G complexe de nickel

I. 2. e. Complexe de plomb

Le complexe de plomb a été obtenu par action de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté sur le nitrate de plomb en milieu eau - méthanol.

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur ce complexe présente une décomposition en deux étapes.

- La première étape, entre 200 et 270°C environ, correspond à la décomposition d'environ 3 moles du ligand. Vraisemblablement ce sont des ligands qui complètent la coordination du plomb, la température de décomposition coïncidant avec celle du ligand seul.

- La deuxième décomposition se produit dans l'intervalle 270 - 380°C et correspond à la destruction totale du ligand restant.

- Au delà de 380°C, on observe un palier. Le cliché X du résidu à 500°C correspond à Pb_3O_4 .

Les pourcentages massiques déduits de la courbe d'A.T.G (figure I. 14) nous permettent d'aboutir à un rapport Pb/4Ligands (perte théorique globale 71.98%, perte globale observée 69.9%).

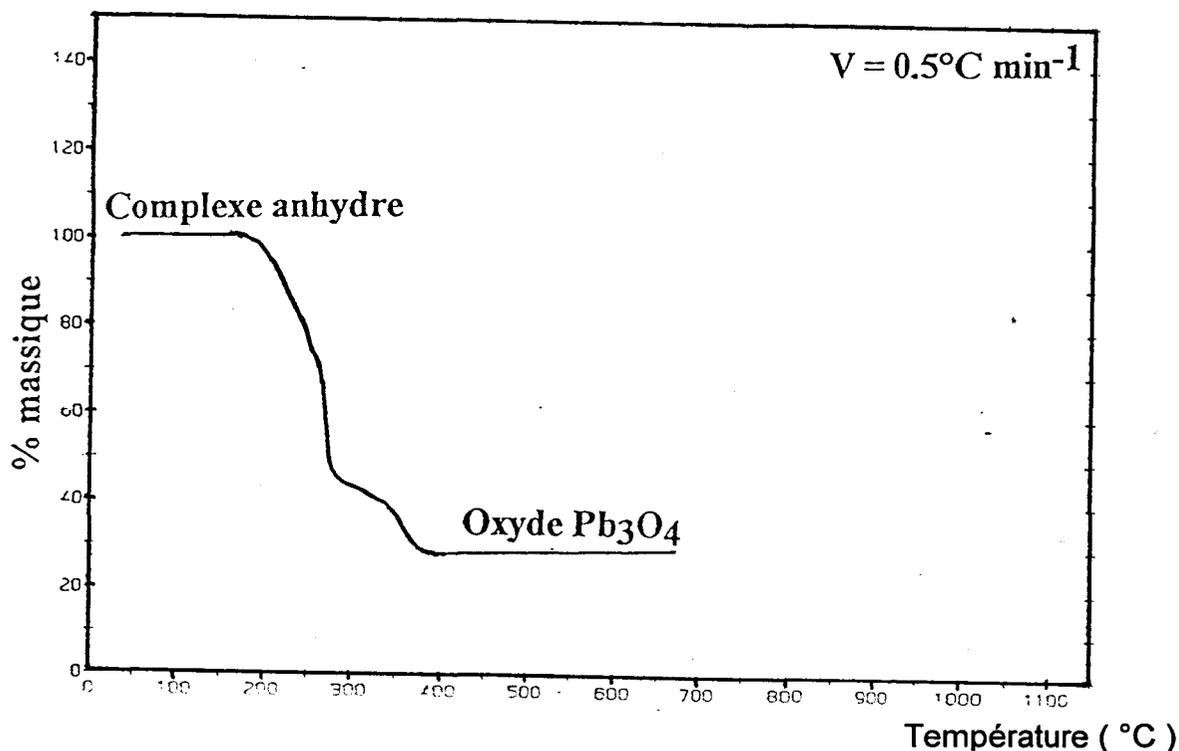


Figure I. 14 : A.T.G du complexe de plomb

Le cliché de diffraction X en fonction de la température du complexe de plomb, (figure I. 15) permet de mettre en évidence quatre transitions de phases.

En accord avec les résultats obtenus par A.T.G, le spectre du complexe ne subit aucune modification jusqu'à 200°C. A cette température, le départ d'une certaine quantité du ligand conduit à une modification de son environnement, ce qui se traduit par l'apparition d'une nouvelle forme cristalline qu'il n'a pas été possible de caractériser.

- vers 260°C, une nouvelle évolution est observée. Elle se manifeste par une disparition des raies de diffraction correspondant à une amorphisation provoquée par la dégradation du complexe.

- de 350 à 400°C, on observe un mélange des deux variétés polymorphes de l'oxyde de plomb PbO.

- Au delà de 400°C on observe le spectre de l'oxyde Pb_3O_4 .

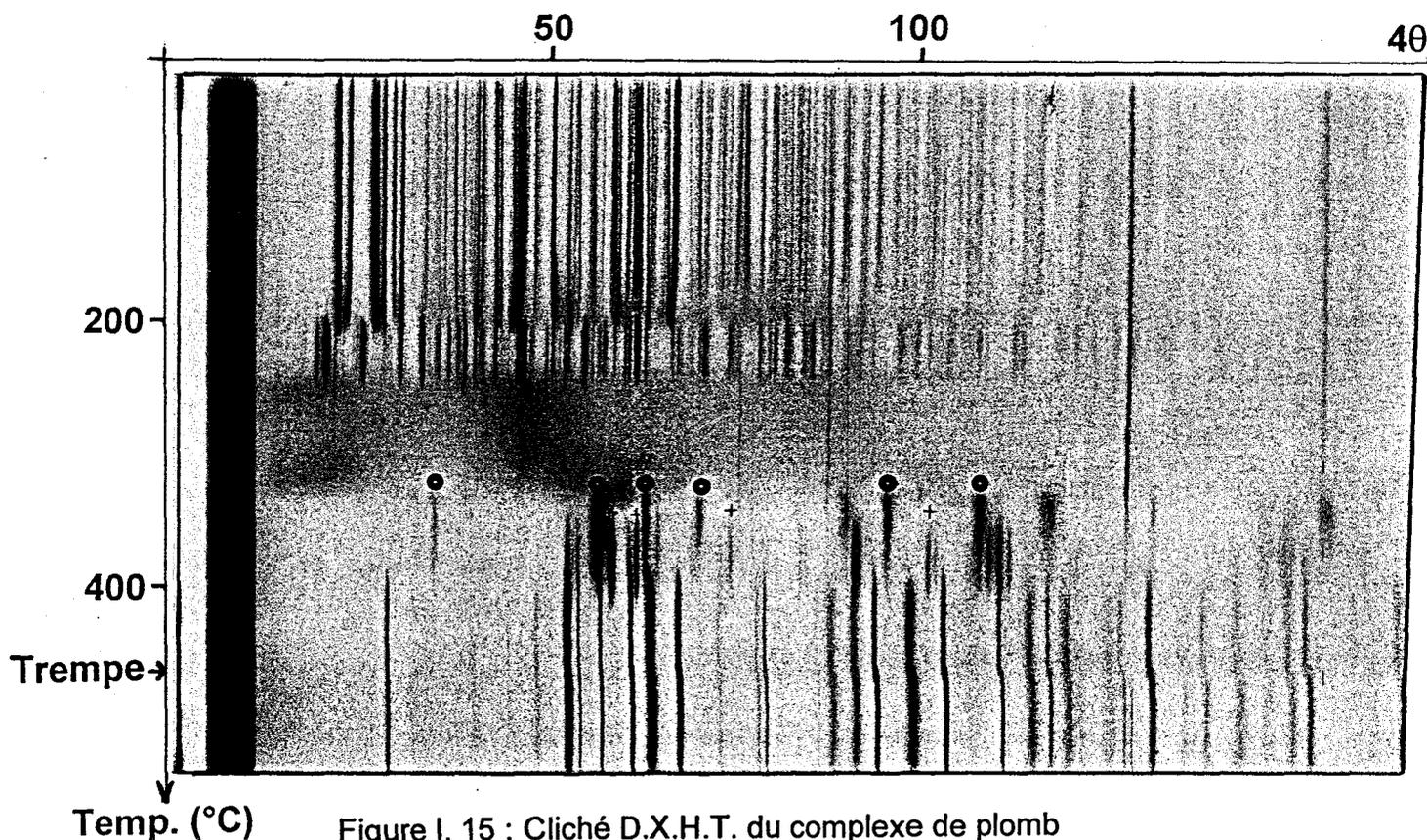


Figure I. 15 : Cliché D.X.H.T. du complexe de plomb

+ variété rouge

• variété jaune de PbO

Pb_3O_4 après 400°C

I. 3. Etude structurale de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre

Une solution de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté dans l'acide nitrique 2N est abandonnée à l'étuve (100°C) pendant deux jours. Des cristaux obtenus sous forme d'aiguilles blanches, sont directement utilisés pour une étude cristallographique, afin de déterminer la structure cristalline non signalée à ce jour.

I. 3. a. Détermination de la structure

Les conditions de mesure des intensités diffractées avec les caractéristiques cristallographiques de l'acide 3,5-pyrazole dicarboxylique anhydre sont rassemblées dans le tableau I. 1.

Nom	Acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique
Formule	$C_5N_2O_4H_4$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a	6.06(2)Å
b	28.26(9)Å
c	3.66(1)Å
β	91.78°
Volume de la maille	627.07(3)Å ³
$\theta_{min}, \theta_{max}$	2°, 30°
Réflexions de référence	0 3 $\bar{1}$ 0 $\bar{2}$ $\bar{2}$ $\bar{1}$ 1 0
SPE, SWD	0.03, 1.30
N mesurées	3930
N significatives	2336
Conditions d'extinction	h0l h + l = 2n + 1 0k0 k = 2n + 1
Z (motifs par maille)	4
ρ_{mes}	1.67(4)g/cm ³
ρ_{cal}	1.65(2)g/cm ³
R	0.057
Rw	0.058

Tableau I. 1 : Caractéristiques cristallographiques et conditions de mesure des intensités diffractées de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre.

Le tableau I. 2 rassemble les coordonnées fractionnaires des atomes en fin d'affinement. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes non-hydrogène sont reportés dans le tableau I. 3.

Atomes	X	Y	Z	Beq (Å ²)
O(1)	0.5375(4)	0.0575(1)	0.4705(7)	3.84(1)
O(2)	0.2525(4)	0.0195(1)	0.7382(7)	4.23(2)
O(3)	0.3590(6)	0.0575(1)	0.6370(9)	2.81(2)
O(4)	0.2472(5)	0.1019(1)	0.7373(7)	2.28(2)
C(1)	0.2196(4)	0.1802(1)	0.7558(7)	2.31(2)
C(2)	0.3438(5)	0.1437(1)	0.6495(7)	2.31(2)
C(3)	0.0495(5)	0.1117(1)	0.9085(8)	2.38(2)
C(4)	0.0394(5)	0.1610(1)	0.9166(8)	2.13(3)
C(5)	0.8654(6)	0.1919(1)	0.0788(8)	2.39(2)
N(1)	0.4029(4)	0.1764(1)	0.2328(6)	3.58(4)
N(2)	0.4126(4)	0.2632(1)	0.5346(7)	3.81(4)
H(1)	0.476(6)	0.149(1)	0.535(9)	1.21
H(2)	-0.059(5)	0.091(1)	1.000(7)	0.77
H(3)	0.291(8)	0.244(1)	0.635(2)	2.84
H(4)	0.373(8)	-0.001(7)	0.777(8)	2.63

Tableau I. 2 : Coordonnées fractionnaires des atomes et coefficients d'agitation thermique isotrope

$$(B_{eq} = 4/3 \sum \beta_{ij} a_i a_j)$$

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O(1)	48(1)	31(1)	68(2)	-3(1)	19(1)	6(1)
O(2)	60(2)	30(1)	72(2)	0(1)	24(1)	-3(1)
O(3)	35(1)	47(1)	55(1)	3(1)	19(1)	0(1)
O(4)	43(2)	28(1)	75(2)	-2(1)	24(1)	-5(1)
C(1)	42(1)	28(1)	75(2)	-2(1)	6(2)	5(2)
C(2)	33(1)	23(1)	31(2)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(3)	33(2)	23(2)	35(2)	1(1)	9(1)	-2(1)
C(4)	26(2)	29(2)	26(2)	1(1)	2(1)	0(1)
C(5)	30(1)	29(1)	32(1)	3(1)	3(1)	3(1)
N(1)	27(1)	22(1)	39(1)	0(1)	6(1)	1(1)
N(2)	25(1)	28(1)	35(1)	-3(1)	7(1)	3(1)

Tableau I. 3 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^3$) pour les atomes non-hydrogène de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre

I. 3. b. Description de la structure et discussion

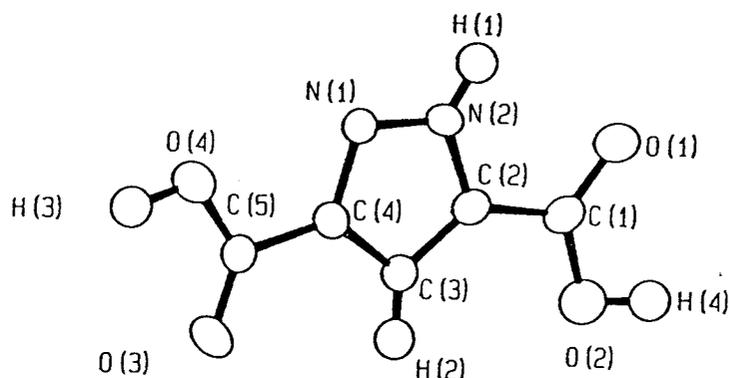


Figure I. 16 : Molécule de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre

La figure I. 16 représente une projection de la molécule acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre dans le plan xoy de la maille cristalline. La molécule ne possède aucun élément de symétrie. Les distances et angles interatomiques du cycle pyrazole sont très proches de ceux calculés à partir des résultats de diffraction électronique pour l'acide 3, 6-pyridazine dicarboxylique (2). Le tableau I. 4. rassemble les distances et angles interatomiques de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre.

C(4) - N (1)	1.369(4)	C(2) - N(2)	1.362(4)	C(5) - O(3)	1.231(4)
C(4) - C(3)	1.395(4)	C(2) - C(3)	1.397(4)	C(1) - O(1)	1.258(4)
N(1) - N(2)	1.342(4)	C(4) - C(5)	1.506(4)	C(1) - O(2)	1.313(4)
C(5) - O(4)	1.312(4)	C(1) - C(2)	1.478(4)	N(2) - H(1)	0.93(4)
O(2) - H(4)	0.99(5)	O(4) - H(3)	0.99(5)	C(3) - H(2)	0.95(3)

Tableau I. 4 : Distances (Å) dans l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre

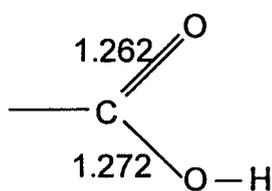
C(3) - C(4) - C(5) 128.3(6)	O(3) - C(5) - O(4) 125.6(6)	N(2) - C(2) - C(3) 108.4(5)
C(1) - O(2) - H(4) 99.9(4)	C(2) - N(2) - N(1) 110.5(4)	N(1) - C(4) - C(5) 121.2(6)
C(2) - N(2) - H(1) 129(5)	N(2) - C(2) - C(1) 118.3(5)	O(1) - C(1) - O(2) 125.1(6)
C(2) - C(3) - H(2) 131(5)	N(1) - C(4) - C(3) 110.5(4)	C(2) - C(3) - C(4) 104.3(4)
C(5) - O(4) - H(3) 115(4)	C(1) - C(2) - C(3) 133.3(7)	C(2) - C(1) - O(1) 121.9(6)

Tableau I. 4 : Angles interatomiques (en degrés) dans l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre

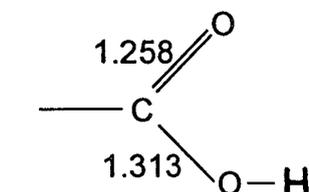
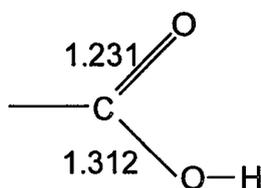
Le cycle pyrazole est plan (tableau I. 5). Cependant les atomes C(1) et C(5) s'écartent légèrement du plan moyen (respectivement $-0.010(3)\text{\AA}$ et $-0.371(3)\text{\AA}$).

L'écart entre le plan du noyau pyrazole et les plans des deux groupements carboxyliques C(4), C(5), O(3), et O(4) d'une part et C(2), C(1), O(1), et O(2) d'autre part, sont légèrement différents (1.56° , 1.84° respectivement). La molécule du diacide n'est pas plane, la légère différence entre les deux plans implique qu'une des fonctions acides est moins conjuguée que l'autre dans l'hétérocycle azoté. La légère dissymétrie observée au niveau des deux fonctions carboxyliques, entraîne une dissymétrie des interactions stériques de ces deux groupements avec le cycle pyrazole : L'ouverture de l'angle C(3) - C(4) - C(5) ($128.3(6)^\circ$) au détriment de l'angle N(1) - C(4) - C(5) ($121.2(6)^\circ$), est moins importante que l'ouverture de l'angle C(3) - C(2) - C(1) ($133.3(7)^\circ$) au détriment de l'angle N(2) - C(2) - C(1) ($118.3(5)^\circ$). L'écart au plan moyen des deux fonctions acides carboxyliques est différent de celui calculé dans le cas de l'acide 3, 6-pyridazine dicarboxylique (8).

La distance C = O pour l'une des deux fonctions acide carboxylique est nettement plus courte que la distance C - O : ces longueurs de liaisons sont nettement plus proches dans le cas de l'acide téréphtalique. Les auteurs ont cependant différencié les deux atomes d'oxygène uniquement au vu des distances C - O (3).

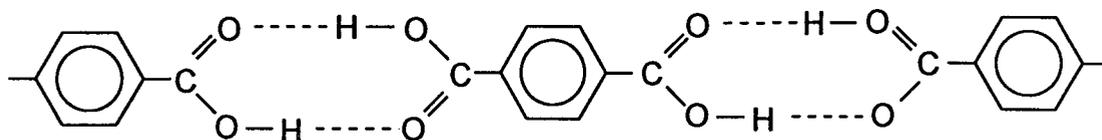


Acide téréphtalique



A.P.D

Dans le cas de l'acide téréphtalique, comme dans la plupart des acides, deux molécules sont reliées par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène. Des chaînes sont alors formées :



Pour l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre, le schéma de liaisons hydrogène assurant la cohésion de l'édifice cristallin est beaucoup plus complexe. La cohésion moléculaire est assurée par un schéma tridimensionnel de liaisons (figure I. 17), la figure I. 18 présente la structure cristalline de l'A.P.D dans le plan xoy, chaque molécule de diacide étant reliée à cinq autres par des liaisons hydrogène, dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I. 6.

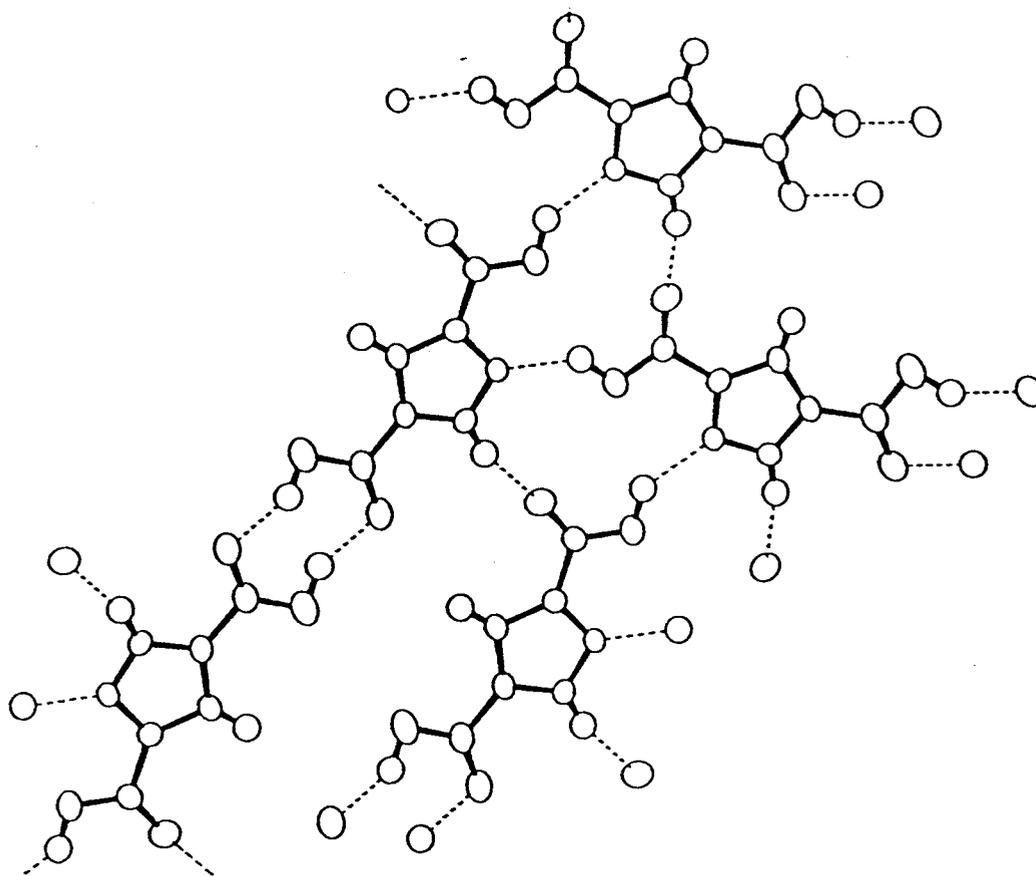


Figure I. 17 : Liaisons hydrogène entre les molécules d'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre

Plan I		$0.45909X + 0.00383Y + 0.88838Z - 3.05268 = 0$
Atomes définissant le plan	distances au plan en Å	
N(1)	-0.005(3)	
N(2)	-0.003(3)	
C(2)	0.005(3)	
C(3)	0.003(3)	
C(4)	0.006(3)	
H(1)	0.000(3)	
H(2)	-0.07(3)	
Atomes voisins du plan		
C(1)	-0.010(3)	
C(5)	-0.371(3)	
Plan II		$0.48300X + 0.00790Y + 0.87559Z - 3.06869 = 0$
Atomes définissant le plan	distances au plan en Å	
C(1)	0.001(3)	
C(2)	0.000(3)	
O(1)	-0.000(3)	
O(2)	-0.000(3)	
H(4)	0.475(0)	
Plan III		$0.48719X + 0.00189Y + 0.87329Z - 3.065263 = 0$
C(4)	0.001(3)	
C(5)	-0.002(3)	
O(4)	0.001(3)	
O(3)	0.001(2)	
H(3)	-0.13(5)	

Tableau I. 5 : Equation des plans moyens et distances en Å à ces plans des atomes de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre

$O(2) - O^I(1)_{101}$	$O(2) - H(4)$	$H(4) - O^I(1)_{101}$	$O(2)-H(4)-O^I(1)_{101}$
2.646(3)	0.957(2)	1.906(2)	132.3(5)°
$O(4) - N^V(1)_{-100}$	$O(4) - H(3)$	$H(3)-N^V(1)_{-100}$	$O(4)-H(3)-N^V(1)_{-100}$
2.755(3)	0.99(5)	1.92(5)	141(7)°
$N(2) - O^{II}(3)_{10-1}$	$N(2) - H(1)$	$H(1)-O^{II}(3)_{10-1}$	$N(2) -H(1)-O^{II}(3)_{10-1}$
2.851(4)	0.93(4)	1.95(4)	163(11)

Tableau I. 6 : Caractéristiques des liaisons hydrogène dans
l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique anhydre

($i = -x, -y, -z$ $ii = x, y, z$ $v = 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$)

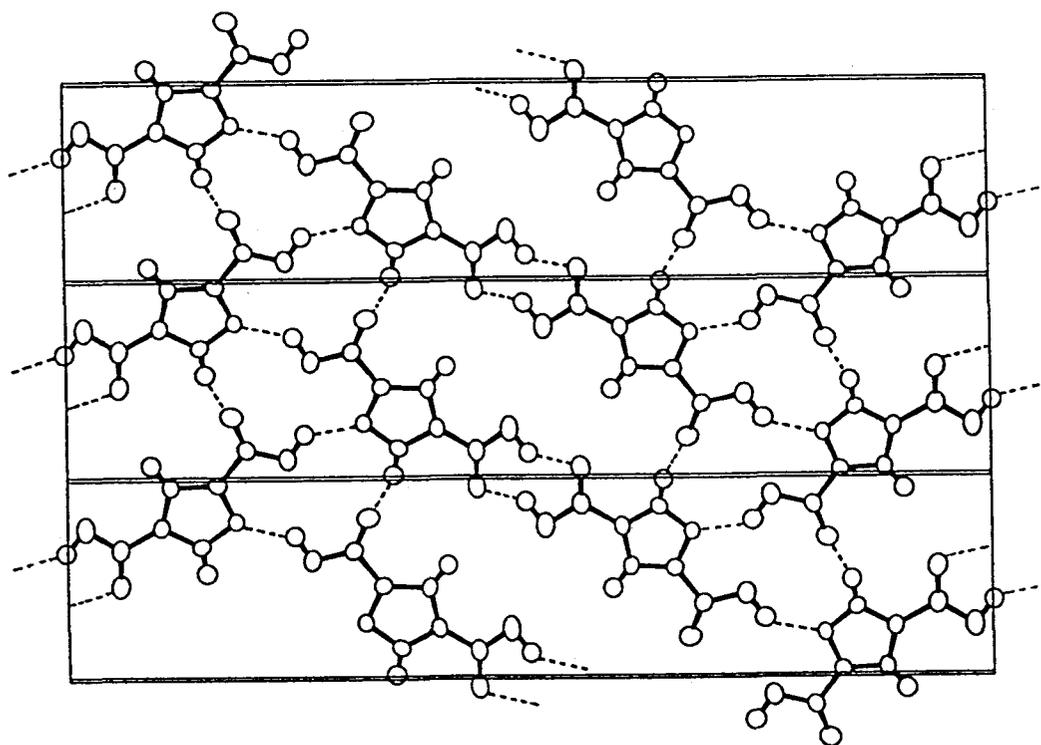


Figure I. 18 : Projection de la structure cristalline dans le plan xoy

I.4. Etude structurale de l'acide 3,5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

Nous avons obtenu des monocristaux de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté à partir de la dissolution de l'A.P.D monohydraté dans l'acide nitrique dilué à 2N.

La solution est abandonnée pendant deux jours à température ambiante. Les monocristaux obtenus sont sous forme d'aiguilles blanches, séparées par filtration et lavées à l'eau froide. Elles sont directement utilisées pour une étude cristallographique.

Les conditions de mesure des intensités diffractées avec les caractéristiques cristallographiques de l'acide 3,5-pyrazole dicarboxylique monohydraté sont rassemblées dans le tableau I. 7.

Nom	Acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté
Formule	$C_5N_2O_4H_4 \cdot H_2O$
Masse molaire	$174.11 \text{ gmole}^{-1}$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a	$14.369(3) \text{ \AA}$
b	$3.750(1) \text{ \AA}$
c	$13.415(3) \text{ \AA}$
β	$101.75(3)^\circ$
Volume de la maille	$678.59(1) \text{ \AA}^3$
θ_{min}	2
θ_{max}	30
Réflexions de référence	$\bar{2} \ 1 \ \bar{1} \quad 1 \ 1 \ \bar{1} \quad 1 \ 0 \ \bar{2}$
SPE	0.03
SWD	1.10
N mesurées	4063
N significatives	2336
conditions d'extinction	$h0l \quad h + l = 2n + 1 \quad 0k0 \quad k = 2n + 1$
Z	4
ρ_{mes}	$1.72(5) \text{ gcm}^{-3}$
ρ_{cal}	$1.70(3) \text{ gcm}^{-3}$
R	0.059
R_w	0.049

Tableau I. 7 : Caractéristiques cristallines et conditions de mesure des intensités diffractées de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

Le tableau I. 8 rassemble les coordonnées fractionnaires des atomes de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté avec leurs coefficients d'agitation thermique isotrope.

Atomes	X	Y	Z	B iso (Å ²)
O(1)	0.5529(3)	0.267(1)	1.1150(3)	3.88(3)
O(2)	0.0186(3)	0.206(2)	0.9558(3)	4.46(2)
O(3)	0.5103(2)	-0.041(1)	1.2407(3)	3.71(4)
O(4)	0.1032(2)	-0.070(1)	1.1060(3)	4.32(4)
Oe	0.1926(3)	0.635(1)	0.7958(3)	4.25(3)
N(1)	0.2723(3)	0.333(1)	0.9834(2)	2.99(2)
N(2)	0.3658(3)	0.337(1)	1.0178(3)	2.77(2)
C(1)	0.3898(3)	0.179(1)	1.1103(4)	1.25(3)
C(2)	0.4926(3)	0.139(1)	1.1563(4)	2.78(2)
C(3)	0.2358(3)	0.162(1)	1.0555(4)	2.63(2)
C(4)	0.3083(3)	0.058(1)	1.1379(4)	2.79(3)
C(5)	0.1329(3)	0.102(1)	1.035(4)	2.71(2)
H(1)	0.4012(4)	0.485(3)	0.987(1)	2.11(2)
H(2)	0.575(2)	-0.164(2)	1.259(9)	2.03(1)
H(3)	0.300(2)	-0.115(4)	1.184(0)	1.89(2)
H(4)	0.041(2)	-0.113(0)	1.092(1)	2.16(3)
HOe	0.221(0)	0.485(1)	0.850(0)	1.89(1)
H'Oe	0.220(1)	0.622(1)	0.874(1)	1.89(1)

Tableau I. 8 : coordonnées fractionnaires et coefficients d'agitation thermique isotrope pour l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O(1)	26(2)	72(3)	49(2)	14(2)	7(2)	-4(2)
O(2)	27(2)	84(3)	55(3)	18(2)	0(2)	-11(2)
O(3)	39(2)	63(3)	38(2)	12(2)	6(2)	-1(2)
O(4)	30(2)	77(3)	59(2)	17(2)	13(2)	-5(2)
Oe	45(2)	95(3)	49(2)	-5(2)	-5(2)	13(2)
N(1)	22(2)	49(3)	41(2)	-1(2)	3(2)	-1(2)
N(2)	18(2)	47(2)	39(2)	-0(2)	3(2)	-0(2)
C(1)	27(2)	35(2)	35(2)	-3(2)	6(2)	-2(2)
C(2)	27(2)	40(3)	37(3)	-7(3)	3(2)	-4(2)
C(3)	23(2)	37(3)	41(3)	-0(2)	9(2)	-5(2)
C(4)	24(2)	37(3)	45(3)	-7(2)	7(2)	5(2)
C(5)	45(2)	95(3)	49(2)	-5(2)	-5(2)	13(2)

Tableau I. 8 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^3$) de l'acide

3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

I. 4. a Description de la structure

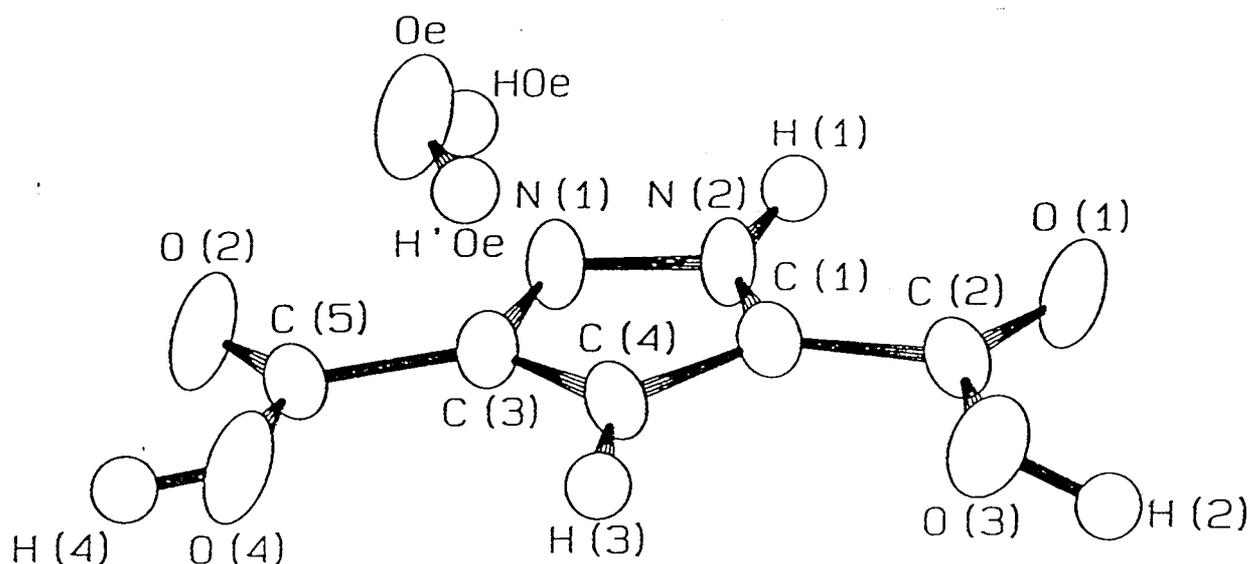


Figure I. 19 : Molécule de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

La figure I. 19 représente la molécule de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté, les distances et angles interatomiques sont rassemblés dans le tableau I. 10.

N(1) - N(2)	1.329(6)	C(4) - H(3)	0.922(3)
C(1) - C(2)	1.488(6)	C(3) - C(5)	1.465(6)
N(1) - C(3)	1.352(7)	N(2) - H(1)	0.910(5)
C(2) - O(1)	1.219(7)	C(5) - O(2)	1.228(6)
C(3) - C(4)	1.408(6)	C(4) - O(4)	1.292(8)
C(2) - O(3)	1.297(7)	O(4) - H(4)	0.892(3)
C(1) - N(2)	1.355(7)	C(4) - C(1)	1.380(7)
O(3) - H(2)	1.018(3)		

N(1) - N(2) - C(1)	111.3(7)	C(2) - O(3) - H(2)	110.5(7)
C(3) - C(5) - O(4)	114.3(8)	C(1) - C(4) - H(3)	130.5(9)
C(3) - N(1) - N(2)	105.6(7)	C(1) - N(2) - H(1)	129(1)
O(4) - C(5) - O(2)	124(1)	N(2) - C(1) - C(2)	118.0(7)
C(3) - C(4) - C(1)	103.3(6)	HOe - Oe - H'Oe	34.0(1)
C(5) - O(4) - H(4)	115.1(9)	N(1) - N(2) - H(1)	117.9(8)
N(1) - C(3) - C(4)	112.2(7)	C(4) - C(3) - C(5)	131.1(9)
C(1) - C(2) - O(1)	120.6(9)	N(1) - C(3) - C(5)	117.6(8)
N(2) - C(1) - C(4)	108.5(7)	C(3) - C(5) - O(2)	121.2(8)

Tableau I. 10 : Distances en Å et angles en (degrés) interatomiques de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

La molécule de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté n'a aucun élément de symétrie et n'est pas plane alors que le cycle pyrazole est plan (Tableau I. 11). Les deux fonctions acides carboxyliques s'écartent légèrement du plan du cycle pyrazole (plan I). D'une part l'écart du plan formé par la fonction carboxylique C(1), C(2), O(1), et O(3) est de l'ordre de 4.87° et d'autre part, l'écart du plan formé par C(3), C(5), O(2) et O(4) est de 3.44°.

Plan I $-0.18092X + 0.87478Y + 0.44948Z - 6.67201 = 0$	
Atomes définissant le plan	Distances au plan
N(1)	0.004(4)
N(2)	-0.006(5)
C(1)	0.005(5)
C(3)	-0.001(5)
C(4)	-0.002(6)

Plan II		$-0.23953X + 0.86422Y + 0.44243Z - 6.56562 = 0$
Atomes définissant le plan	Distances au plan	
C(3)	-0.005(5)	
C(5)	-0.001(1)	
O(2)	0.001(6)	
Oe	0.000(4)	
O(4)	0.001(5)	
H(4)	-0.001(0)	
Plan III		$-0.13363X + 0.84702Y + 0.51449Z - 7.72877 = 0$
Atomes définissant le plan	Distances au plan	
C(1)	-0.001(5)	
C(2)	0.003(5)	
O(1)	-0.001(5)	
O(3)	-0.001(4)	
H(2)	-0.446(5)	

Tableau I. 11 : Equations du plan et distances (Å) à ce plan des atomes au plan de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

Le schéma de liaisons hydrogène assurant la cohésion du système cristallin est beaucoup plus complexe que celui rencontré dans le cas de l'acide anhydre; il est visualisé à l'aide d'une vue stéréoscopique (figure I. 21); celle-ci nécessite l'emploi d'une lunette spéciale et met en évidence six liaisons hydrogène. Chaque ligand organique est relié à quatre molécules de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique; deux d'entre elle sont liées directement par quatre liaisons hydrogène (trois liaisons hydrogène par les deux fonctions carboxyliques, une liaison par le proton porté par l'azote du cycle pyrazole voisin à l'oxygène encore disponible de la fonction acide); les deux autres molécules sont reliées par l'intermédiaire de deux molécules d'eau. La figure I. 20 (a, b) montre l'enchaînement tridimensionnel de ces molécules. Dans la description des distances interatomiques des deux fonctions carboxyliques,

nous remarquons que la liaison O(3) - H(2) (1.018Å) est plus longue que la liaison O(4) - H(4) (0.892Å). Ceci est du à la présence d'une liaison hydrogène très forte avec l'oxygène O_e^{wv} de la molécule d'eau. Les caractéristiques de ces liaisons hydrogène sont rassemblées dans le tableau I. 12.

N(2) - O ⁱⁱ (1) ₁₁₂	N(2) - H(1)	O ⁱⁱ (1) ₁₁₂ ----H(1)	N(2) - H(1)----O ⁱⁱ (1) ₁₁₂
2.754(7)	0.909(5)	1.877(5)	161°(1)
O(4) - O ⁱⁱ (2) ₀₀₂	O(4) - H(4)	O ⁱⁱ (2) ₀₀₂ ----H(4)	O(4) - H(4)----O ⁱⁱ (2) ₀₀₂
2.665(5)	0.892(3)	1.784(5)	169°(3)
O _e - N(1)	O _e - H'O _e	N(1)----H'O _e	O _e - H'O _e ----N(1)
2.785(5)	1.040(4)	1.859(3)	147°(1)
O(3) - O ^{wv} _e	O(3) - H(2)	O ^{wv} _e ----H(2)	O(3) - H(2)----O ^{wv} _e
2.597(5)	1.018(3)	1.909(5)	147°(1)

Tableau I. 12 : Caractéristiques des liaisons hydrogène dans l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

$$(ii = -x, -y, -z \quad wv = 0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z)$$

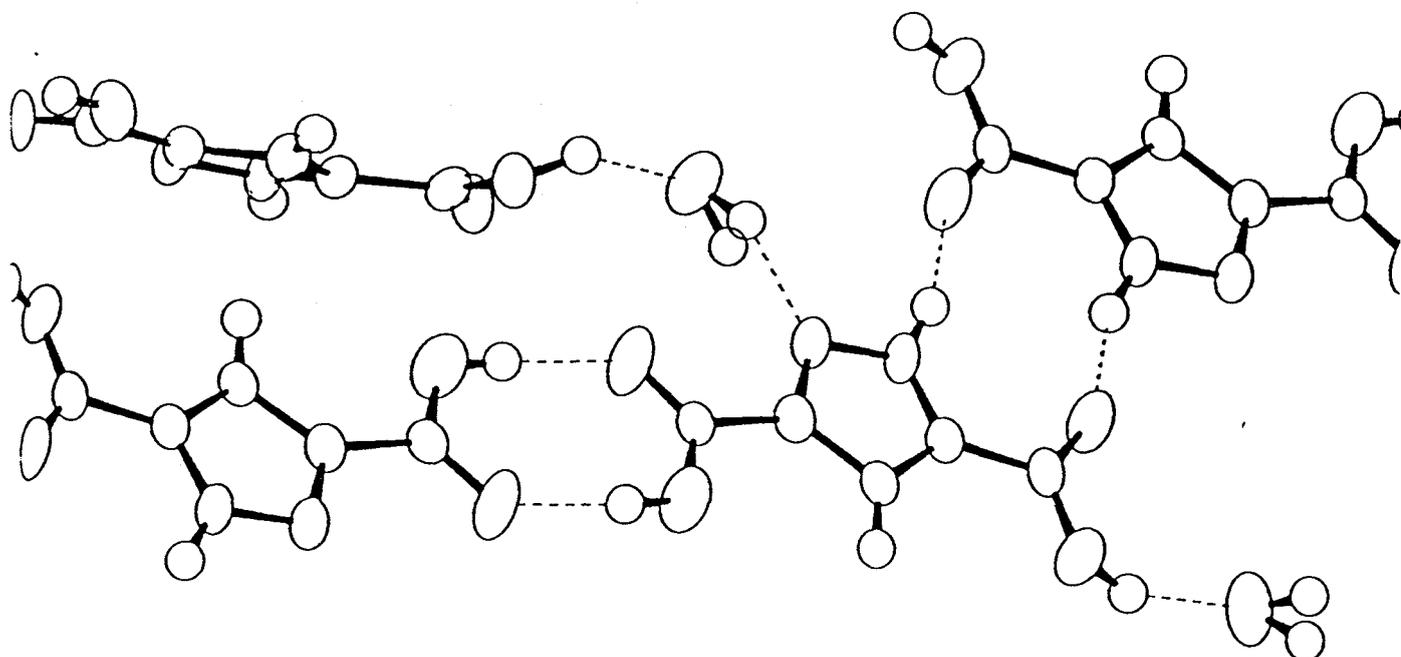


Figure I. 20 (a) : Liaisons hydrogène dans l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

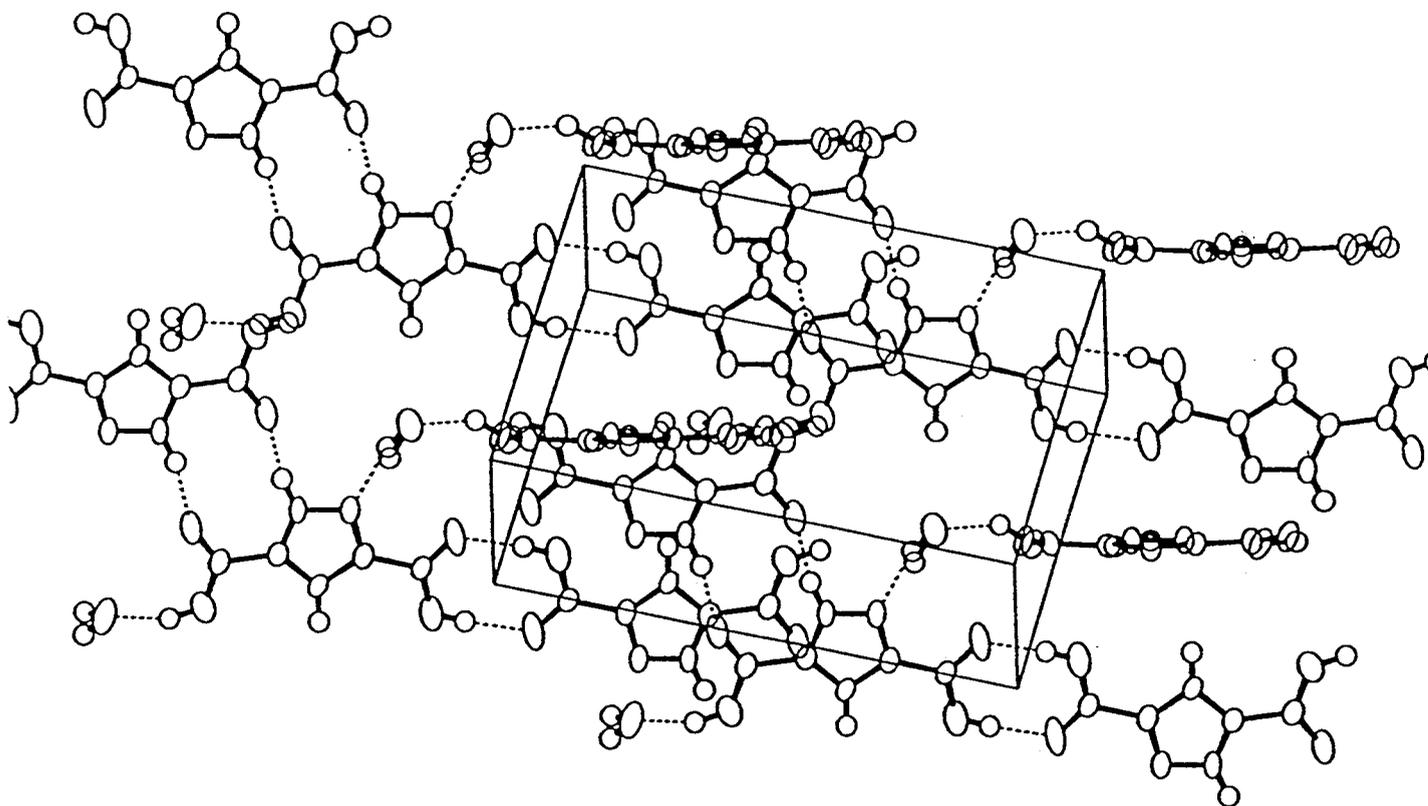


Figure I. 20 (b) : Structure cristalline de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

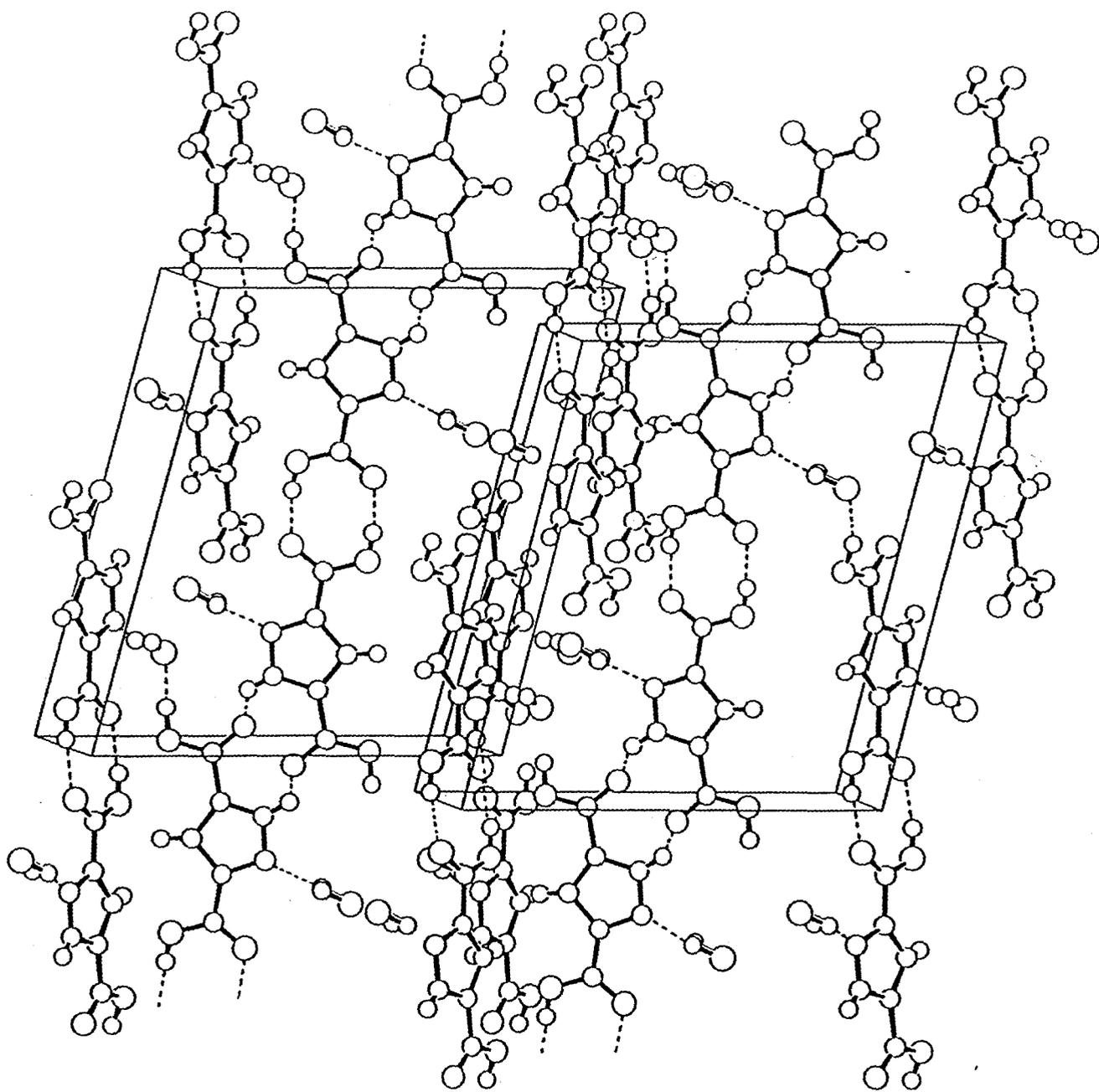


figure I. 21 : Vue stéréoscopique de la molécule
acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté

I. 5. Synthèse et étude structurale du complexe de Baryum

Les réactions de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté avec le nitrate de Baryum en milieu aqueux, qu'ils soient dans les proportions 1Ba/ 1Ligand ou 1Ba/ 2Ligands, conduisent toutes à un précipité blanc, dont l'analyse thermogravimétrique correspond à un rapport 1Ba/ 2Ligands et à une formule brute $Ba(C_5N_2O_4H_3)_2$. Les clichés de diffraction des rayons X des précipités sont tous identiques.

L'anion n'intervient pas dans la formation du complexe.

La courbe d'analyse thermogravimétrique, reproduite sur la figure I. 22, montre que la perte du ligand se fait en une seule étape, et correspond à la transformation en carbonate de Baryum.

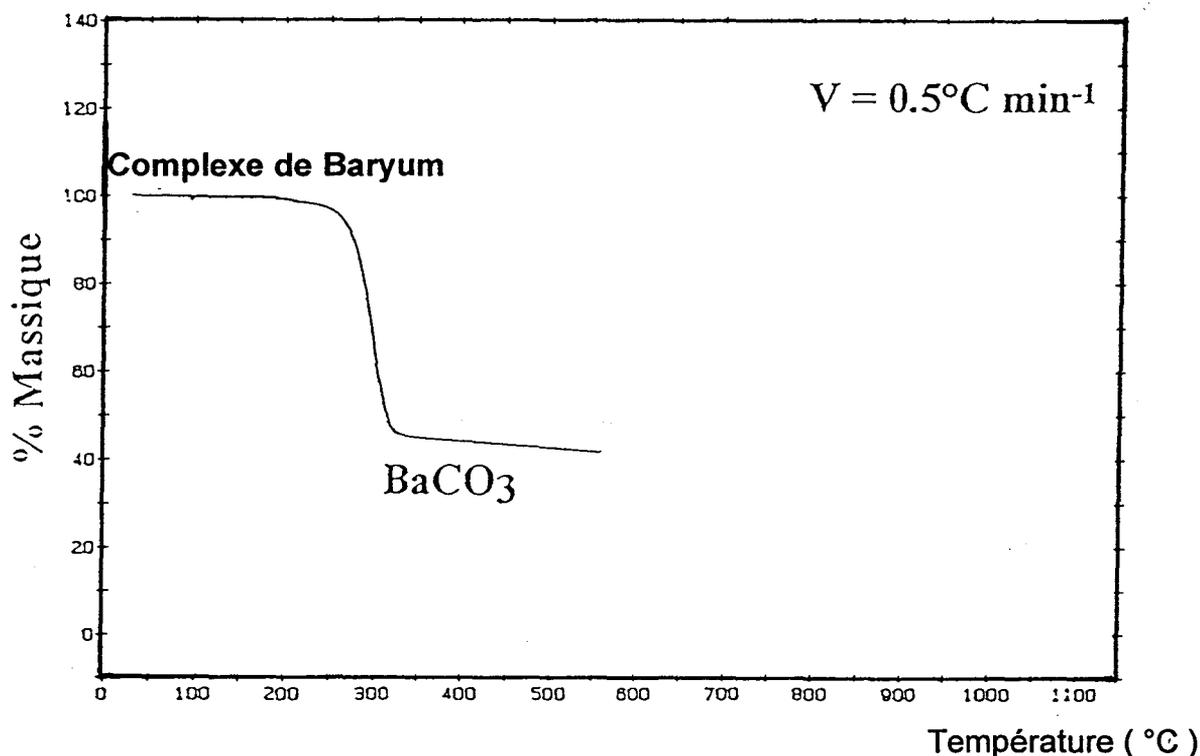
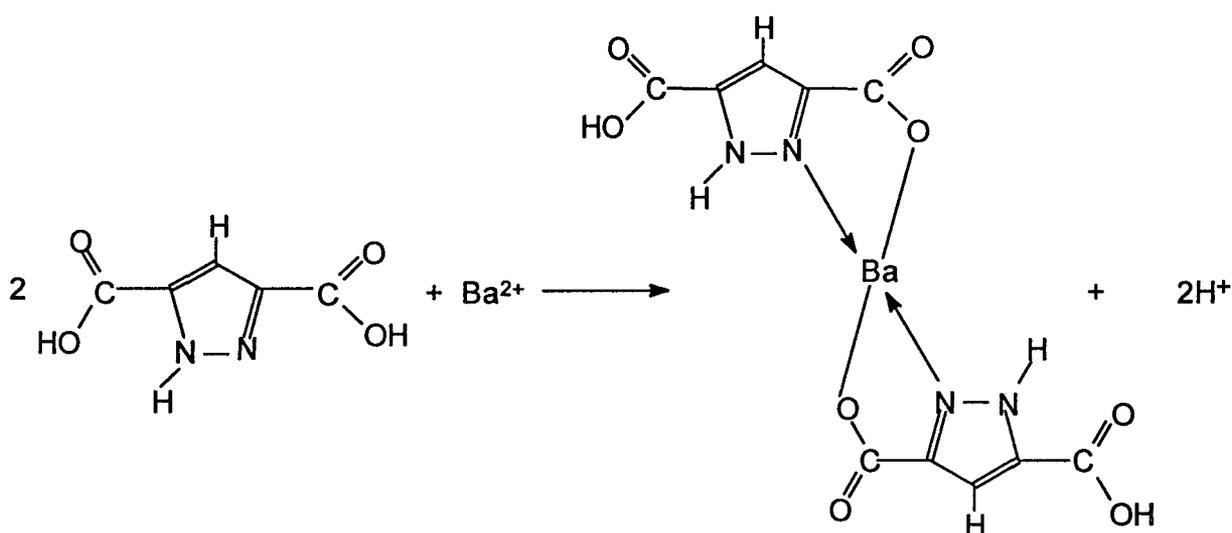


Figure I. 22 : A.T.G du complexe de Baryum

La stoechiométrie déduite de cette investigation : 1Ba / 2Ligands, nous incite à penser que la complexation aurait lieu par l'atome d'azote non protoné, et l'atome d'oxygène acide déprotoné du ligand suivant le mécanisme :



L'abandon à température ambiante d'une solution du complexe dissout dans l'acide nitrique très dilué, laisse apparaître après un mois, des monocristaux dont nous avons abordé l'étude structurale. La mesure de la masse volumique a d'abord montré qu'il s'agissait bien d'un complexe métallique en l'occurrence du Baryum. Cette étude n'a pu être menée à terme, et nous ne donnerons que les résultats essentiels.

Formule	BaC ₁₀ N ₄ O ₈ H ₆
Masse molaire	447.56gmole ⁻¹
Système	Triclinique
Groupe spatial	P $\bar{1}$
a (Å)	9.670(6)
b (Å)	9.084(4)
c (Å)	7.593(6)
α deg	75.54(6)
β deg	77.30(2)
γ deg	80.46(2)
Z	2
Pmes	2.38(5) g/cm ³
Pcal	2.36(2) g/cm ³

En effet, il a été possible de localiser l'ensemble des atomes non-hydrogène mais les facteurs de reliabilité ne peuvent être abaissés au-dessous des valeurs $R = 0.111$ et $R_w = 0.14$

Une étude photographique par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg a été réalisée sur un nouveau monocristal. L'examen des clichés des strates 0, 1 et 2, et les reconstructions des sections $h0l$, $h1l$ et $h2l$ du réseau réciproque révèlent un doublement du paramètre b .

Les paramètres de maille sont alors :

$$\begin{array}{lll} a = 9.670\text{\AA} & b = 18.168\text{\AA} & c = 7.593\text{\AA} \\ \alpha = 75.54 & \beta = 77.30 & \gamma = 80.46 \end{array}$$

Toutefois, cette étude montre que nous sommes effectivement en présence d'un complexe. La coordination du Baryum est formée comme le montre le mécanisme réactionnel. La figure I. 23 donne une vue de la molécule du complexe.

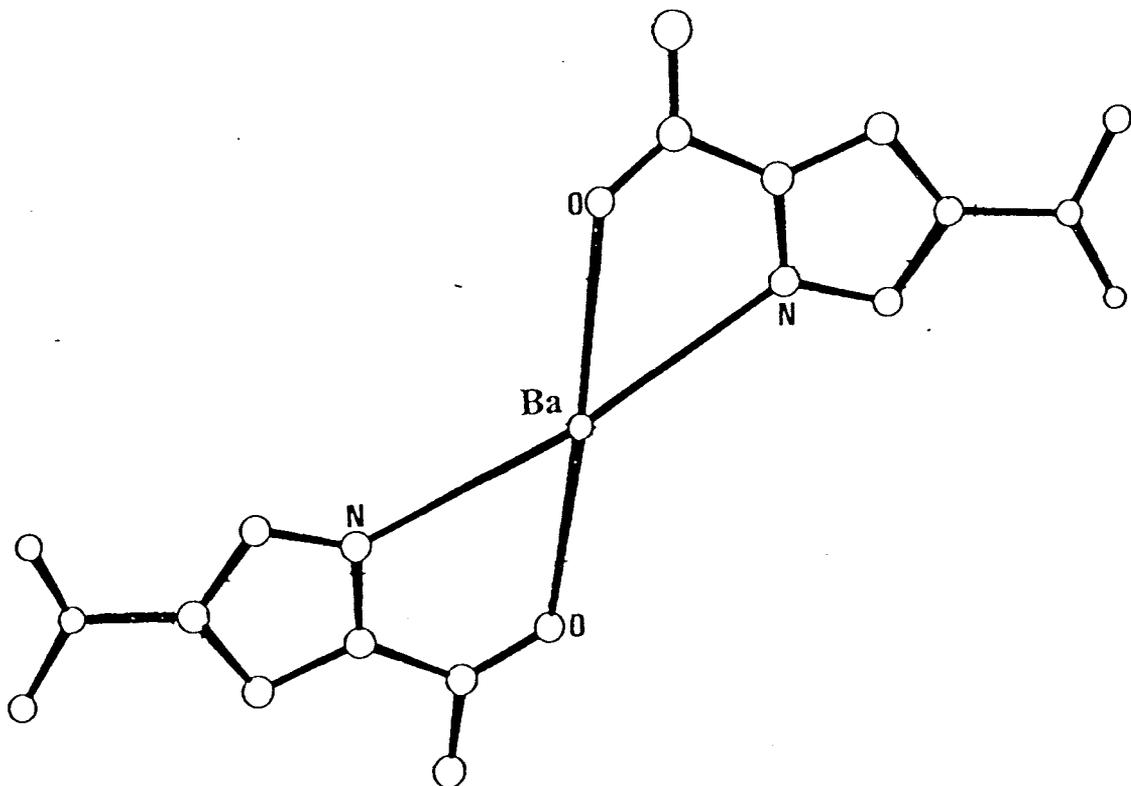


Figure I. 23 : Molécule $Ba(C_5N_2O_4)_2$

I. 6. Synthèse et étude structurale du complexe de nickel

Dans le but d'obtenir un complexe dont le rapport Métal/ Ligand soit supérieur à 1/2, nous avons neutralisé le complexe $\text{Cu}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

L'addition dans la solution neutralisée de chlorure de nickel (II) conduit à un précipité bleu et s'accompagne d'une chute de pH. L'abandon du filtrat à température ambiante laisse apparaître, après quatre mois, des monocristaux dont nous avons envisagé la caractérisation structurale.

I. 6. a Données cristallographiques

Les caractéristiques cristallographiques du monocristal Ni - Ligand sont présentées dans le tableau I.13.

Nom	Complexe mononucléaire de nickel
Formule brute	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2), 4\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire g mole^{-1}	284.8
Système	Triclinique
$a/\text{Å}$	10.683(3)
$b/\text{Å}$	7.663(5)
$c/\text{Å}$	6.075(5)
α/deg	78.02(2)
β/deg	80.54(3)
γ/deg	87.18(3)
$V/\text{Å}^3$	479.88(4)
ρ_{mes}	1.97(1) g/cm^3
ρ_{cal}	2.03(4) g/cm^3
Conditions d'existence	Aucune condition
Groupe spatial	$P\bar{1}$
Z, unité formulaireire	2

Tableau I. 13 : Caractéristiques cristallographiques du complexe de nickel

I. 6. b Collecte des intensités

Les paramètres de la collecte des intensités des réflexions pour le complexe de nickel sont regroupés dans le tableau I. 14.

Complexe de Ni(C ₅ N ₂ O ₄ H ₂),4H ₂ O	
θmin (deg)	2
θmax (deg)	30
Bornes en h	-15 ≤ h ≤ 15
Bornes en k	-10 ≤ k ≤ 10
Bornes en l	0 ≤ l ≤ 8
SPE (deg s ⁻¹)	0.03
SWD (deg s ⁻¹)	1.20
N mesurées	3030
N significatives	2276
Réflexions de référence	011 $\bar{4}$ 00 11 $\bar{2}$
R	0.045
Rw	0.041

Tableau I. 14 : Collecte des intensités des réflexions du complexe



I. 6. c. Détermination de la structure

La fonction de PATTERSON s'interprète facilement en localisant l'atome de nickel en position générale avec $x \approx 0.62$; $y \approx 0.48$; $z \approx 0.46$. L'affinement des coordonnées conduit à $R = 0.37$ et $R_w = 0.38$.

Des synthèses de Fourier différence et des affinements successifs, associés à des calculs de distances interatomiques permettent de positionner l'ensemble des 16 atomes non-hydrogène. L'affinement de leurs coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope converge jusqu'aux valeurs $R = 0.079$ et $R_w = 0.071$.

L'attribution de coefficients d'agitation thermique anisotrope permet de diminuer les facteurs de reliabilité aux valeurs $R = 0.052$ et $R_w = 0.050$.

Une nouvelle synthèse de Fourier différence nous conduit à localiser les atomes d'hydrogène. Après quelques cycles d'affinement, en considérant l'agitation thermique anisotrope pour les atomes non-hydrogènes, R et R_w s'abaissent respectivement aux valeurs 0.045 et 0.041.

Les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont rassemblées dans le tableau I. 15. Le tableau I. 16 rapporte les coefficients d'agitation anisotrope des atomes non-hydrogène (O_w : représentent les oxygènes des molécules d'eau).

Atomes	X	Y	Z	Beq (\AA^2)
Ni	8586(4)	7395(1)	-2214(1)	1.18(2)
N(1)	6642(5)	7726(7)	-1414(9)	1.76(2)
N(2)	5655(3)	8365(4)	-2401(6)	1.53(2)
C(1)	4565(3)	7948(5)	-996(6)	1.39(3)
C(2)	3326(3)	8536(5)	-1721(7)	1.49(3)
C(3)	4861(3)	7012(5)	1027(7)	1.50(4)
C(4)	7111(3)	6133(5)	2157(7)	1.58(4)
C(5)	6174(3)	6920(3)	687(7)	1.31(4)
O(1)	8267(3)	6374(5)	1249(4)	1.77(2)
O(2)	6750(5)	5343(6)	4093(8)	2.75(2)
O(3)	3346(2)	9638(4)	-3533(5)	2.39(3)
O(4)	2346(2)	7905(3)	-468(5)	1.65(4)
Ow1	8359(3)	4948(6)	-2904(8)	1.98(2)
Ow2	9022(3)	9833(5)	-1881(7)	3.05(4)
Ow3	8772(3)	8465(4)	-5696(5)	1.73(2)
Ow4	10476(3)	6859(5)	-2568(7)	2.34(2)

Tableau I. 15 : Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes non-hydrogène du complexe de nickel

Atomes	X	Y	Z
HC(3)	438(4)	661(6)	239(8)
HN(2)	577(4)	913(6)	-380(8)
HOw1	799(4)	415(6)	-168(9)
H'Ow1	787(4)	498(6)	-373(9)
HOw2	962(4)	1026(6)	-251(9)
H'Ow2	860(4)	1048(6)	-124(9)
HOw3	886(5)	786(6)	-659(9)
H'Ow3	825(5)	910(6)	-604(9)
HOw4	1070(4)	556(6)	-237(8)
H'Ow4	1094(5)	737(6)	-225(9)

Tableau I. 15 : Coordonnées des atomes d'hydrogène du complexe de nickel ($\times 10^4$),

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ni	119(2)	173(2)	148(2)	-5(2)	-34(2)	7(1)
N(1)	170(17)	287(24)	197(18)	11(15)	-51(14)	42(17)
N(2)	137(14)	257(17)	174(17)	28(12)	-40(12)	79(14)
C(1)	167(17)	210(19)	143(18)	6(14)	-14(14)	-6(15)
C(2)	147(16)	187(18)	198(19)	31(13)	-44(14)	-0(15)
C(3)	158(17)	255(20)	148(19)	26(14)	-7(14)	11(16)
C(4)	194(18)	245(20)	174(20)	-28(15)	-61(15)	1(16)
C(5)	167(17)	196(18)	142(18)	1(14)	-41(14)	6(15)
O(1)	175(15)	288(17)	216(18)	-11(12)	-105(12)	-14(14)
O(2)	282(19)	572(33)	244(22)	-82(20)	-85(16)	111(20)
O(3)	199(14)	439(19)	231(16)	11(13)	-30(13)	183(14)
O(4)	133(13)	246(14)	235(14)	-27(10)	-20(11)	13(12)
Ow1	282(20)	248(16)	237(17)	-64(17)	-83(17)	5(13)
Ow2	304(18)	315(19)	500(24)	-114(14)	177(16)	210(17)
Ow3	202(14)	248(16)	188(16)	-7(12)	-43(12)	-5(12)
Ow4	148(15)	301(18)	430(21)	12(14)	-97(16)	-99(16)

Tableau I.16

Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) des atomes

non-hydrogène du complexe de nickel

I. 6. d. Description de la structure

Les figures I. 25 et I. 26 représentent respectivement une vue de la molécule $\text{Ni}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)$, $4\text{H}_2\text{O}$ et l'environnement du Nickel dans le complexe. Nous pouvons, dans une première étape, décrire le système plan de la molécule et, dans une seconde étape, envisager le rôle joué par les molécules d'eau.

Cette étude montre que nous sommes effectivement en présence d'un complexe mononucléaire. L'anion organique joue le rôle bidentate par l'intermédiaire d'un atome d'azote du cycle pyrazole, et d'un atome d'oxygène d'une des fonctions acide déprotoné. La coordination du nickel est complétée par les quatre atomes d'oxygènes des molécules d'eau. Une analyse thermogravimétrique (figure I. 24) sur des monocristaux montre que la perte des quatre molécules d'eau se fait en une seule étape, ces molécules d'eau qui ne peuvent être que de coordination, sont vraisemblablement très liées par liaisons hydrogènes.

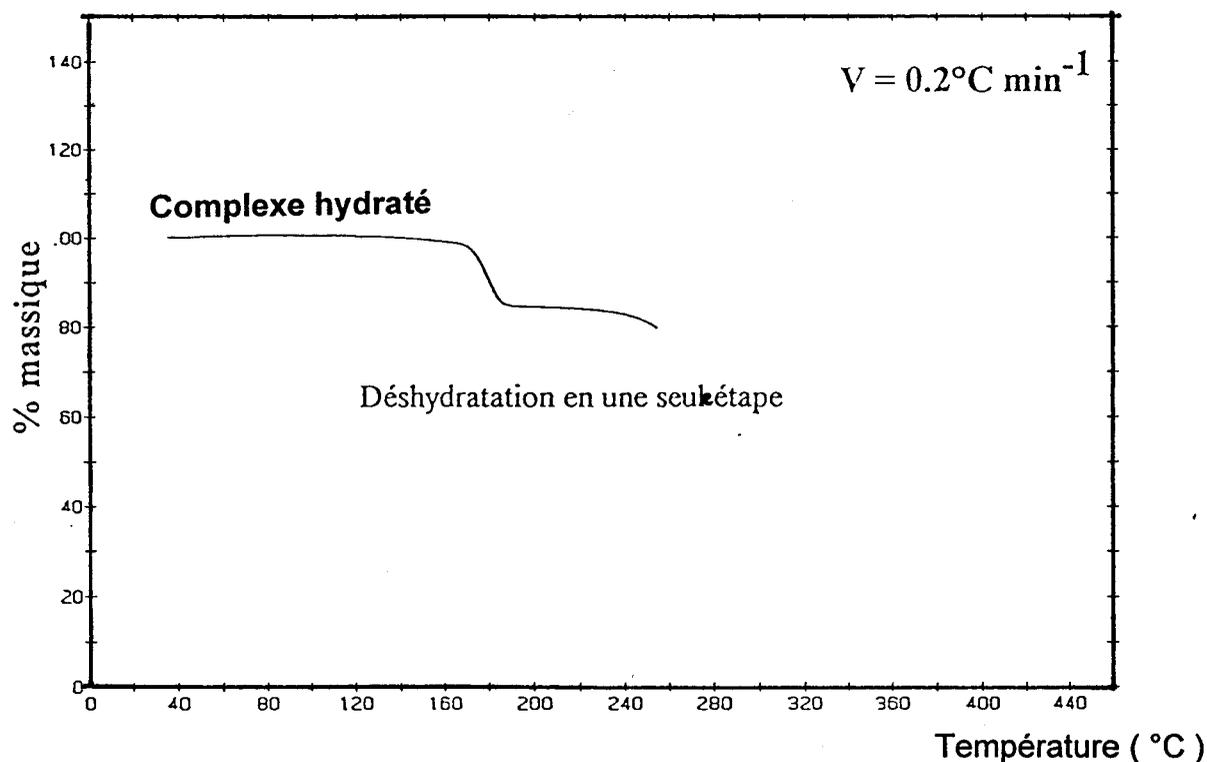


Figure I.24 : A.T.G sur monocristaux du complexe mononucléaire de nickel

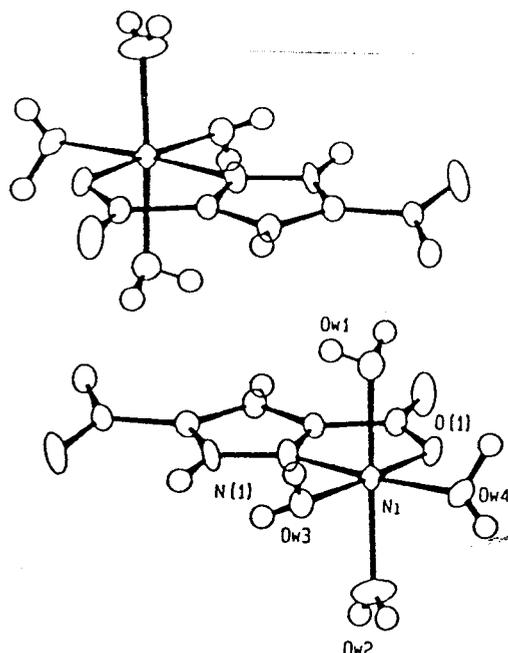


Figure I. 25 : Molécule du complexe de nickel

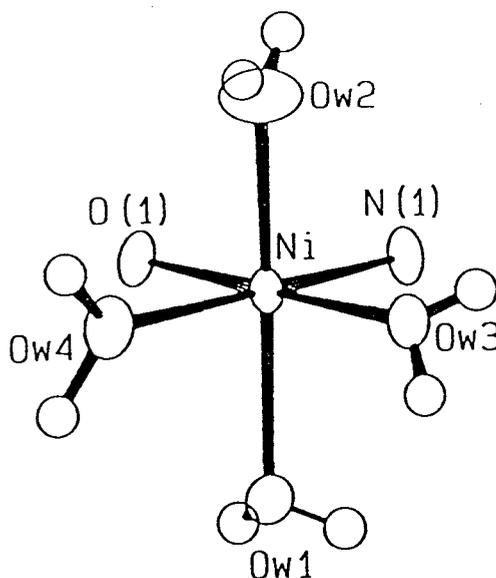


Figure I. 26 : Environnement du Nickel dans $\text{Ni}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

L'atome métallique de Ni forme avec deux atomes de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique un cycle à cinq chaînons (N(1) - Ni - O(1) - C(4) - C(2)),(figure I. 25), les distances et angles intratatomiques pour l'environnement du nickel sont rassemblées dans le tableau I. 17. Les distances et angles à l'intérieur du ligand libre et engagé dans le complexe sont comparés dans la figure I. 27. Aucune différence significative n'est observée, tout au plus peut-on relever de légères variations d'angles. Une diminution de la longueur de liaison C - O résulte

vraisemblablement de la déprotonation de l'atome d'oxygène correspondant. Dans le ligand libre, les deux fonctions carboxyliques ne sont pas dans le plan du cycle pyrazole, la déprotonation, qui relâche les contraintes du fait de l'absence de liaisons hydrogène, et la complexation entraînent un aplanissement de l'ensemble, ce qui fait que l'angle dièdre des deux fonctions acides carboxyliques avec le cycle plan du pyrazole est pratiquement nul. L'atome de Nickel, les atomes des deux fonctions acides carboxyliques et ceux du cycle pyrazole sont coplanaires (tableau I. 18).

Ni - O(1)	2.064(2)	N(1) - Ni - Ow3	98.1(3)
Ni - N(1)	2.069(5)	O(1) - Ni - Ow4	94.5(2)
Ni - Ow1	2.038(5)	Ow4 - Ni - Ow3	89.6(2)
Ni - Ow2	2.005(4)	Ow1 - Ni - Ow2	172(3)
Ni - Ow3	2.084(3)	Ow3 - Ni - Ow4	89.6(2)
Ni - Ow4	2.026(3)	Ow2 - Ni - N(1)	95.7(3)
N(1) - Ni - O(1)	77.9(3)	Ow2 - Ni - O(1)	94.3(2)

Tableau I. 17 : Distances en (Å) et angles interatomiques (en degrés) pour l'environnement du nickel

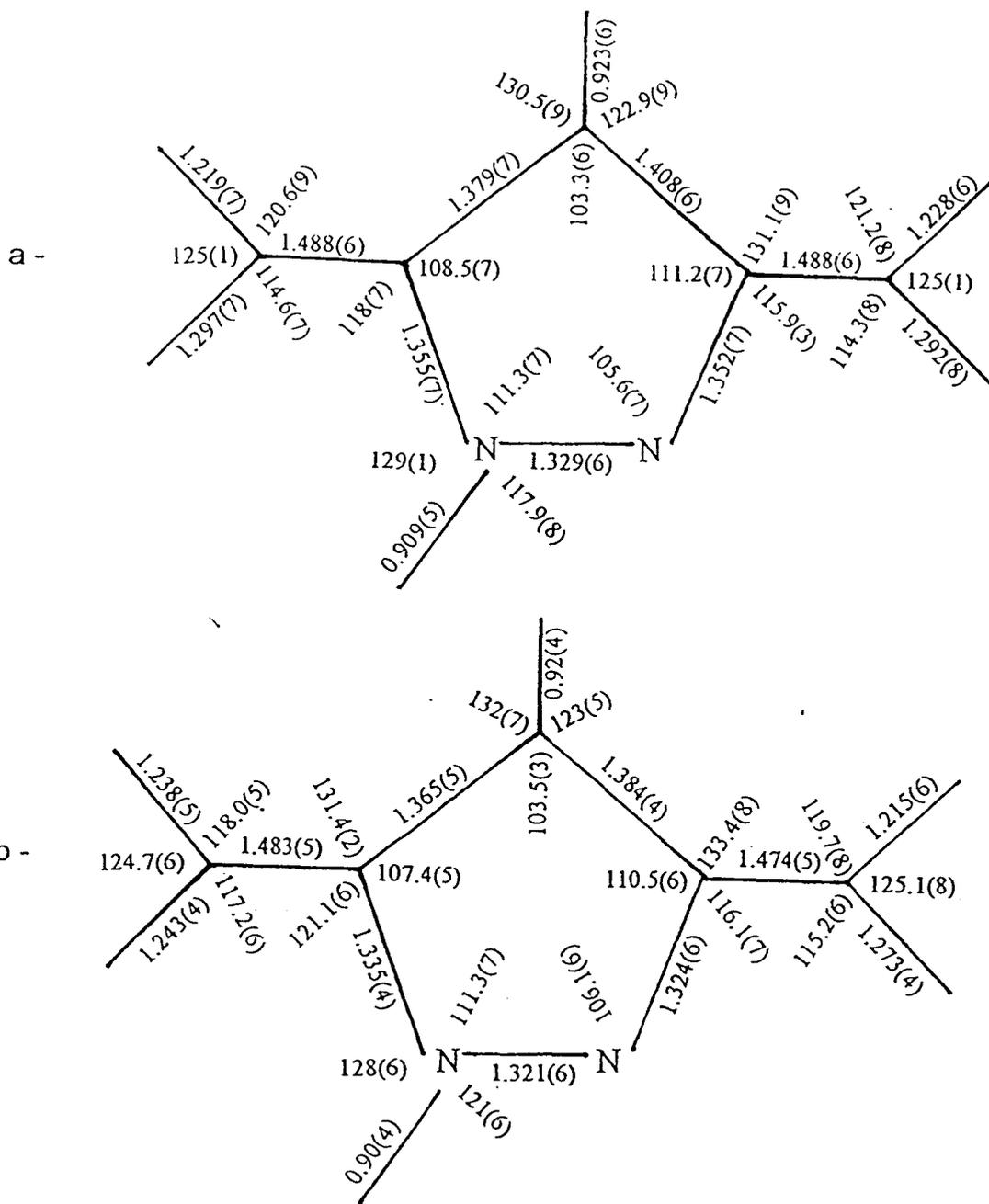


Figure I. 27 : Distances et angles interatomiques dans l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique

a - non chélaté

b - déprotoné dans $\text{Ni}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)$

Equation du plan		$0.09616X + 0.92079Y + 0.37801Z - 5.78440 = 0$
Atomes définissant le plan	Distances au plan en Å	
C(1)	-0.027(4)	
C(2)	0.013(4)	
C(3)	0.035(4)	
C(4)	0.031(4)	
C(5)	-0.012(4)	
N(1)	-0.114(5)	
N(2)	-0.102(3)	
O(1)	0.009(4)	
O(2)	0.098(5)	
O(3)	0.174(3)	
O(4)	-0.104(2)	
Atomes voisins au plan		
HC(5)	0.168(47)	
HN(2)	-0.028(47)	
Ni	-0.424(1)	

Tableau I. 18 : Equation du plan moyen et distances à ce plan
pour le complexe mononucléaire de nickel

La figure I. 28 présente la structure cristalline du complexe de nickel dans le plan xoy. La cohésion du cristal est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène. D'une part des liaisons entre cinq molécules d'eau, un proton acide d'une entité voisine et les oxygènes non chélatés du ligand et le proton acide du cycle pyrazole, d'autre part des liaisons avec deux molécules d'eau et l'oxygène chélaté de la fonction acide. Les caractéristiques des liaisons hydrogène sont rassemblées dans le tableau I. 19.

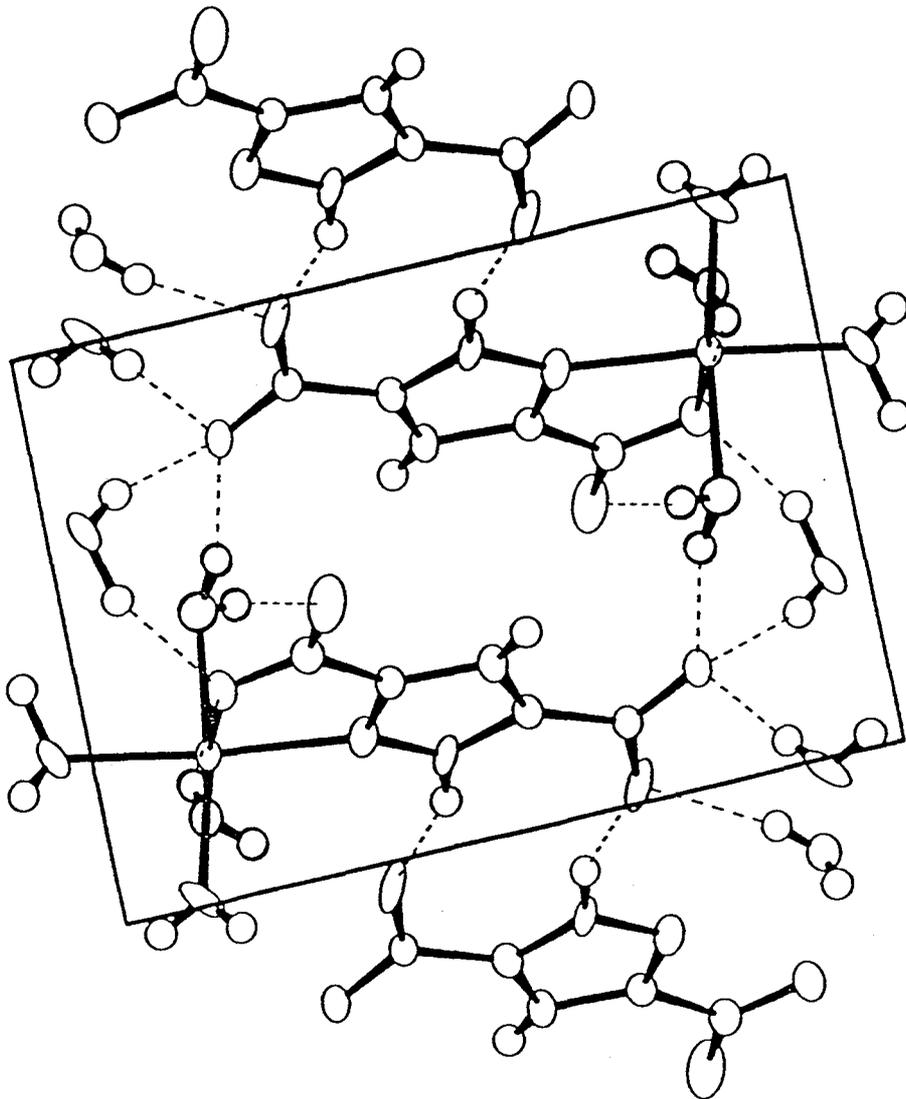


Figure I. 28 : Projection de la structure cristalline $\text{Ni}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

dans le plan (a , b)

	HOw1 - Ow1 - H'Ow1	101°(7)		
	HOw2 - Ow2 - H'Ow2	111°(10)		
	HOw3 - Ow3 - H'Ow3	104°(11)		
	HOw4 - Ow4 - H'Ow4	113°(11)		
N(2) - O(3) ₁₂₋₁ ⁱ	N(2) - HN(2)	HN(2)----O(3) ₁₂₋₁ ⁱ	N(2) - HN(2) --- O(3) ₁₂₋₁	
2.703(4)	0.92(4)	1.83(4)	157°	
O(4) - Ow1 ₁₁₀ ⁱ	Ow1 - HOw1	O(4)----HOw1 ₁₁₀ ⁱ	O(4)----HOw1 ₁₁₀ ⁱ - Ow1 ₁₁₀ ⁱ	
2.709(5)	0.91(4)	1.83(4)	162°	
Ow1 - O(2) ₀₀₁	Ow1 - H'Ow1	O(2) ₀₀₁ ----H'Ow1	Ow1 - H'Ow1----O(2) ₀₀₁	
2.669(7)	0.78(5)	1.89(5)	173°	
O(4) - Ow2 ₁₂₀ ⁱ	Ow2 - HOw2	O(4)----HOw2 ₁₂₀ ⁱ	Ow2 ₁₂₀ ⁱ - HOw2 ₁₂₀ ⁱ ----O(4)	
2.696(5)	0.77(5)	1.92(5)	176°	
Ow4 - O(4) ₋₁₀₀	Ow4 - HOw4	O(4) ₋₁₀₀ ----HOw4	Ow4 - HOw4----O(4) ₋₁₀₀	
2.771(5)	0.72(5)	2.09(6)	158°	
Ow3 - O(1) ₀₀₁	Ow3 - HOw3	O(1) ₀₀₁ ----HOw3	Ow3 - HOw3----O(1) ₀₀₁	
2.820(5)	0.78(6)	2.09(5)	156°	
O ⁱ (1) ₂₁₀ - Ow4	Ow4 - H'Ow4	O ⁱ (1) ₂₁₀ ----H'Ow4	O ⁱ (1) ₂₁₀ ----H'Ow4 - Ow4	
2.790(5)	1.00(4)	1.88(4)	150°	
O ⁱ (3) ₁₂₀ - Ow3	Ow3 - H'Ow3	O ⁱ (3) ₁₂₀ ----H'Ow3	O ⁱ (3) ₁₂₀ ----H'Ow3 - Ow3	
2.682(4)	0.75(5)	1.95(5)	167°	

Tableau I. 19 : Caractéristiques des liaisons hydrogène dans le complexe mononucléaire du nickel (i = -x, -y, -z)

La figure I. 29 montre l'enchaînement tridimensionnel du complexe mononucléaire du $\text{Ni}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)$, $4\text{H}_2\text{O}$.

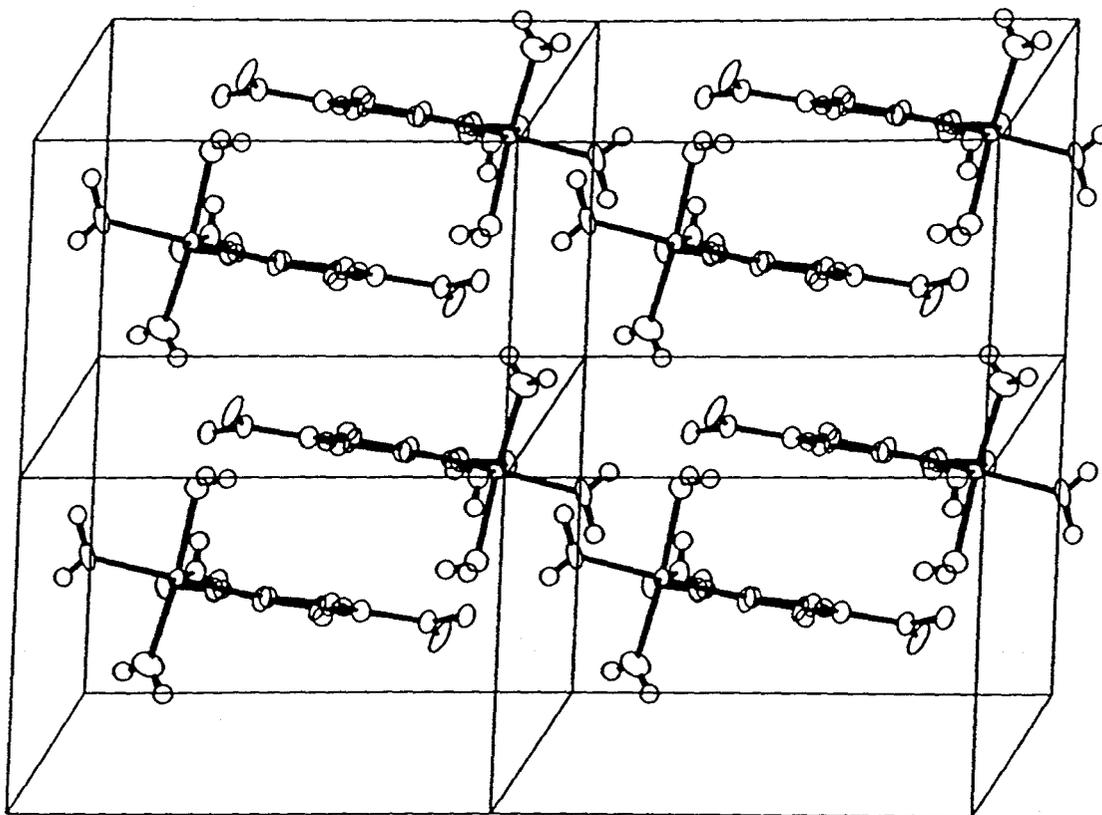


Figure I. 29 : Structure cristalline du complexe mononucléaire du nickel

CHAPITRE II
ELABORATION DE MATERIAUX OXYDES
PAR VOIE DOUCE

II. 1. INTRODUCTION

Les oxydes mixtes du bismuth et de métaux de transition présentent des propriétés physiques très variées, citons à titre d'exemples :

- La conductivité métallique des phases de structure pyrochlore $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Ir}, \text{Os}$) (4, 5) et dans les composés de structure type KSbO_3 tel que $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ (6, 7).

- La semi conductivité de Bi_2PdO_4 (8), des oxydes à valences contrôlée $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{MO}_4$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) (8) de structure isotype de Bi_2CuO_4 (9) ou encore de la phase pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ (5).

- Les interactions antiferromagnétiques dans le composé isolant Bi_2CuO_4 qui fait actuellement l'objet de nombreuses études (10, 11, 12, 13, 14).

- La ferroélasticité de BiVO_4 (15, 16).

- La ferroélasticité dans les phases d'Aurivillius à couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ de formule générale $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ telles que $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_9\text{Ti}_6\text{CrO}_{27}$. qui ont été et sont encore très largement étudiées (17, 18).

- La photoconductivité des films $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_3$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) (19) et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_3$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) (20) obtenus par hypertrempe.

- La conductivité anionique des solutions solides $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_3$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) (21).

Enfin, récemment les propriétés de conductivité par ions oxygène à température raisonnable d'un nouvel oxyde de bismuth et de vanadium : $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ont été mises en évidence au laboratoire (22). Ce composé subit des transitions de phases qui font chuter cette conductivité. Afin de remédier à cet inconvénient, différentes substitutions ont été largement étudiées, conduisant à la définition d'une famille de conducteurs performants: les BiMeVO_x .

La voie de synthèse la plus classique, pratiquée par la majorité des auteurs précités, pour obtenir un oxyde mixte, consiste à faire réagir deux oxydes en proportions stoechiométriques selon la réaction :



Il est évident que cette réaction entre phases solides aura son allure, sa vitesse et par suite son degré d'avancement réglés par les phénomènes de diffusion, dépendant eux-mêmes de la température et de nombreux autres facteurs.

L'opération est généralement effectuée sur un mélange très intime des poudres d'oxydes dont la granulométrie aura été sévèrement contrôlée (broyages et tamisages)

Des études récentes ont montré qu'il était possible de synthétiser des oxydes mixtes à partir des précurseurs organométalliques. Dans la littérature, des ligands comme l'acide citrique (23), l'acide oxalique (24), et l'E.D.T.A (25), ont été signalés pour la préparation de céramiques supraconductrices. Des phases mixtes dérivant de $Sr_3BiO_{5.5}$ ont été préparées et identifiées récemment au laboratoire, en utilisant comme agent complexant l'acide 3, 6-pyridazine dicarboxylique (26). Dans le chapitre I nous avons vu qu'il est possible d'obtenir des oxydes purs à partir des complexes monométalliques en utilisant, comme ligand, l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique. Par la même méthode nous avons envisagé de synthétiser des oxydes mixtes déjà étudiés au laboratoire et connus pour leur propriétés physiques, afin d'abaisser la température de synthèse et obtenir une bonne granulométrie.

II. 2. Oxyde mixte Bi_2CuO_4

II. 2. a. Rappel bibliographique

Le diagramme binaire Bi_2O_3 - CuO (figure II. 1) à été étudié au laboratoire par J.C BOIVIN (27, 28) par diffraction des rayons X et analyse thermique; il comporte un seul composé défini de formule Bi_2CuO_4 synthétisé à la température de 750°C .

Sa structure à été résolue au laboratoire (9); la maille est quadratique ($a = 8.510(1)\text{\AA}$ $c = 5.814(1)\text{\AA}$) et contient quatre groupements formulaires Bi_2CuO_4 ; le groupe spatial est $P4/ncc$.

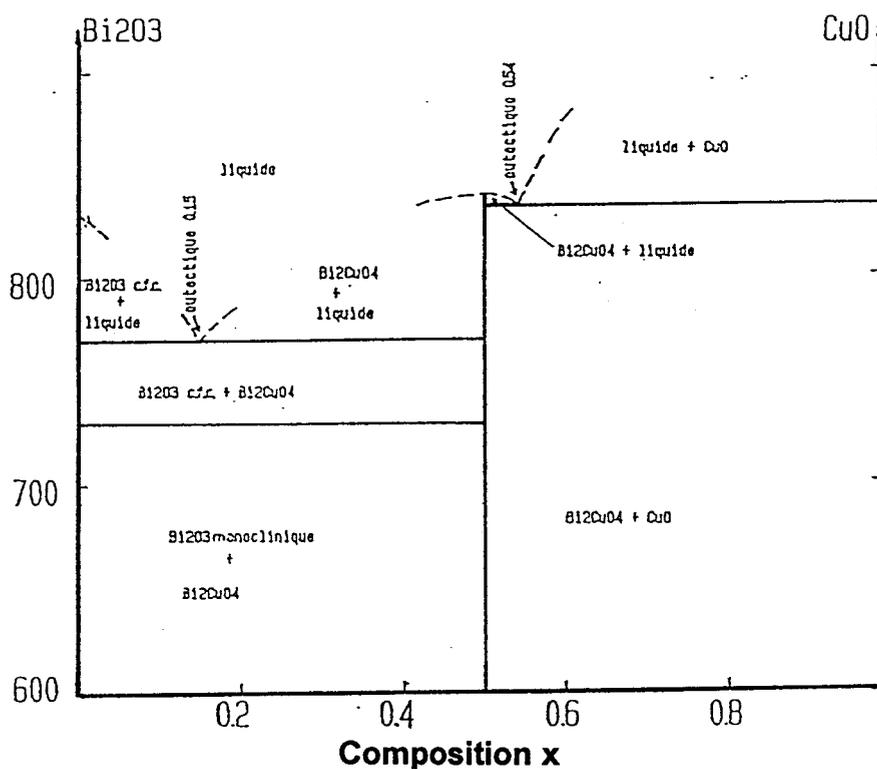


Figure II. 1 : Diagramme binaire Bi_2O_3 - CuO

II. 3. Synthèse d'oxydes par voie organique

II. 3. a. Synthèse du complexe organique Bi_2Cu

Les proportions appropriées de nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (rapport 2/1), sont mélangées dans un erlenmeyer contenant un minimum d'acide nitrique 2N. La quantité d'acide 3, 5-pyrazole

dicarboxylique monohydraté devant permettre la complexation totale des deux métaux est calculée, à partir des formulations établies au chapitre I pour chaque complexe monométallique. Une masse de ligand 10% en excès par rapport à cette quantité est dissoute également en milieu nitrique.

En mélangeant alors le contenu des deux erlenmeyers sous agitation à une température de 50°C pendant une nuit, on obtient un précipité. Après filtration, le solide est séché dans un dessiccateur sous vide.

II. 3. b. Analyse thermique par A.T.G, D.S.C et D.X.H.T

* Analyse thermogravimétrique

La décomposition des complexes précurseurs et notamment celle du complexe du cuivre étant brutale, il est indispensable d'effectuer une montée en température suffisamment lente pour décomposer le précurseur sans perte de produit.

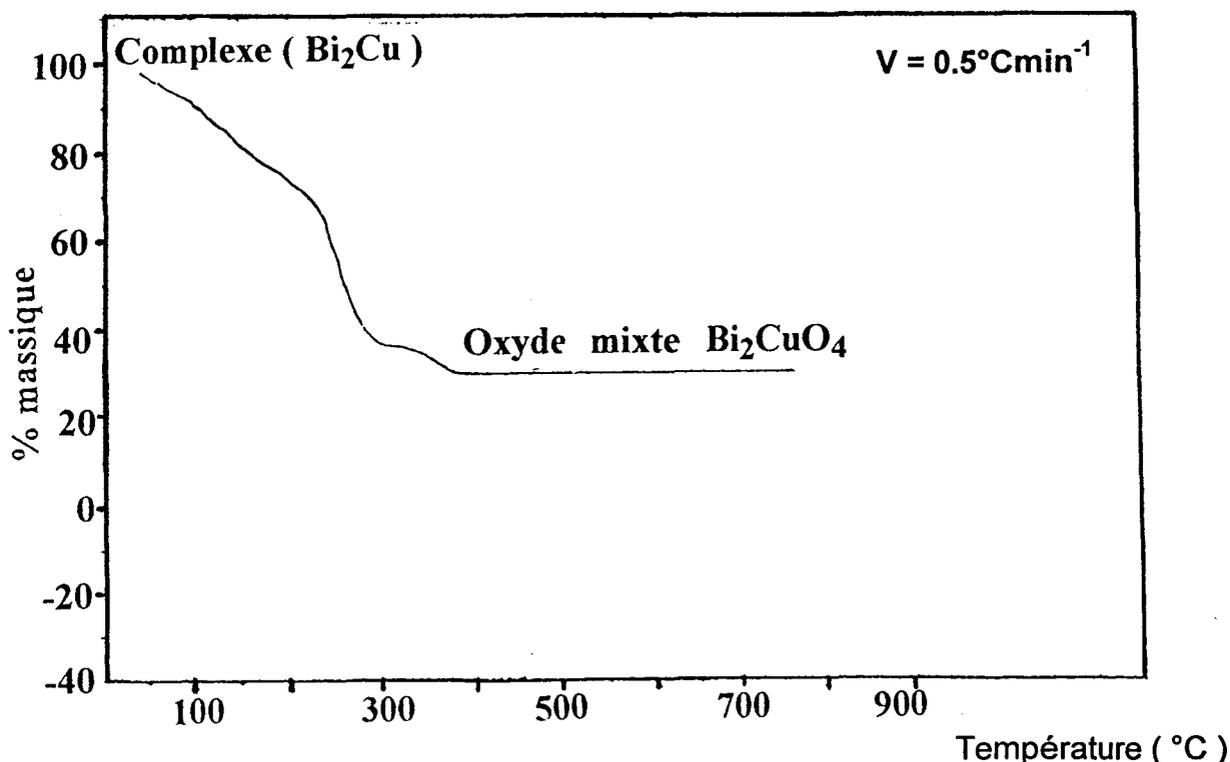


Figure II. 2 : A.T.G du complexe mixte de bismuth et de cuivre

Sur la courbe d'analyse thermogravimétrique, effectuée sous air, (figure II. 2) on observe une perte de masse entre l'ambiante et 400°C qui peut être décomposée en trois parties

Une première perte lente d'environ 25% continue jusqu'à 220°C; ensuite une perte d'environ 25% qui se termine vers 300°C, et une troisième perte de 10% qui s'achève à 380°C; le palier de fin de décomposition est obtenu après cette température. Les deux dernières pertes qui se situent dans le domaine de la destruction du ligand organique s'accordent avec celle attendue pour l'élimination des 5.5 moles de ligands introduites initialement pour obtenir en fin de réaction Bi_2CuO_4 . La formule brute de notre complexe initial est alors $[\text{Bi}_2(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)_3\text{Cu}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. L'analyse aux rayons X du résidu d'A.T.G à 800°C montre l'obtention de la phase quadratique Bi_2CuO_4 en présence d'une quantité non négligeable de CuO . L'indexation de la phase de Bi_2CuO_4 obtenue se fait sur la base des paramètres de maille :

$$a = 8.504(1)\text{\AA}$$

$$c = 5.820(2)\text{\AA}$$

*** Transitions de phases (D.S.C et D.X.H.T)**

La diffraction aux rayons X en fonction de la température du coprécipité de bismuth et de cuivre (figure II. 3) montre que la phase initiale du complexe évolue en trois étapes :

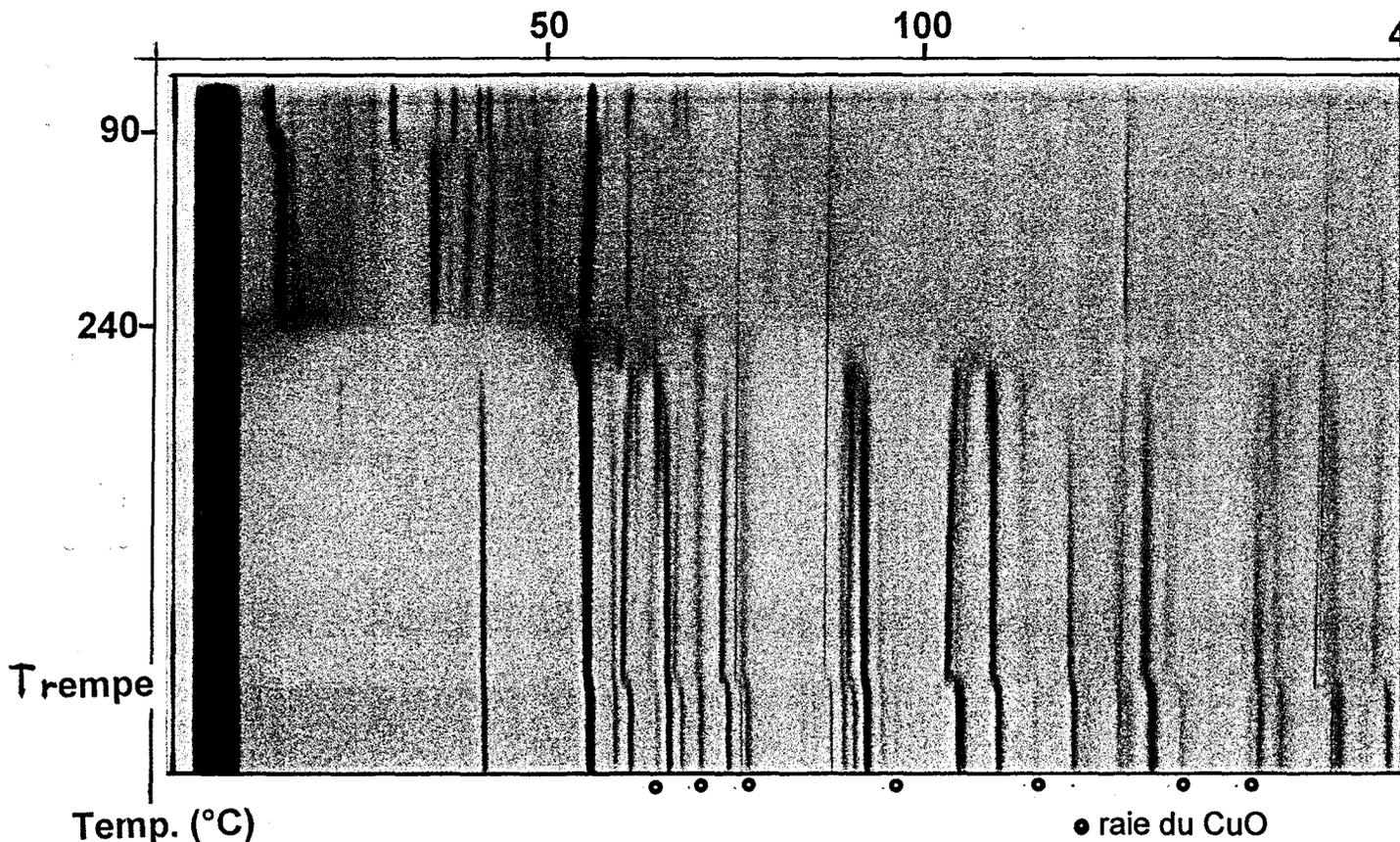


Figure II. 3 : Cliché de D.X.H.T du précurseur 2Bi/1Cu

- une première transition à 90°C qui survient dans la première partie de la dégradation, correspond vraisemblablement à la déshydratation du complexe bismuth-cuivre.

- entre 240°C et 300°C, gamme de température de dégradation du ligand, l'amorphisation du matériau est observée.

- après 300°C on observe la phase quadratique Bi_2CuO_4 et quelque traces d'oxyde de cuivre CuO en excès.

II. 3. c. Etude granulométrique

Les clichés 1, 2, 3, et 4 (figure II. 4) montrent les photographies prises au microscope électronique à balayage (M.E.B)

Les échantillons obtenus par différentes méthodes de synthèses et à différentes températures.

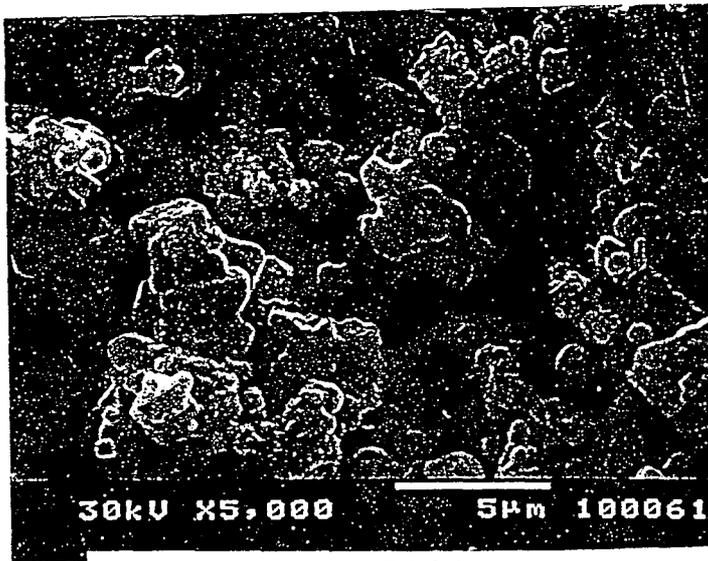
Cliché 1 Synthèse par coprécipitation et traitement jusqu'à 350°C.

Cliché 2 Synthèse par coprécipitation et traitement jusqu'à 450°C.

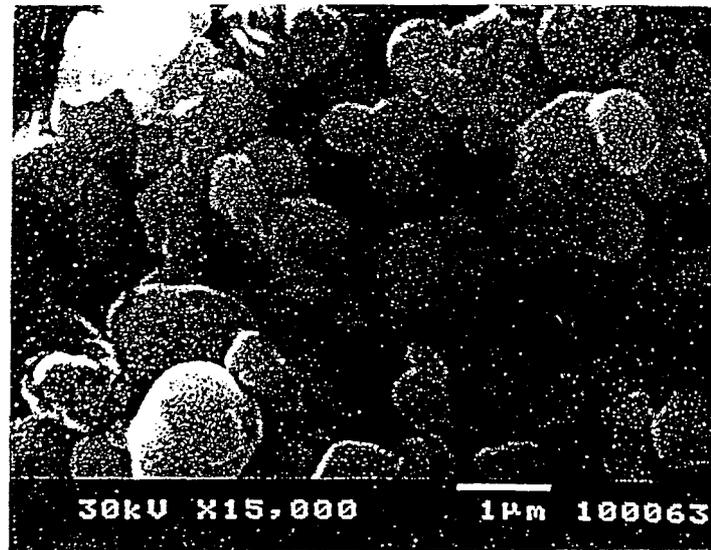
Cliché 3 Synthèse par coprécipitation et traitement jusqu'à 550°C.

Cliché 4 Synthèse par voie de chimie du solide à la température de 800°C.

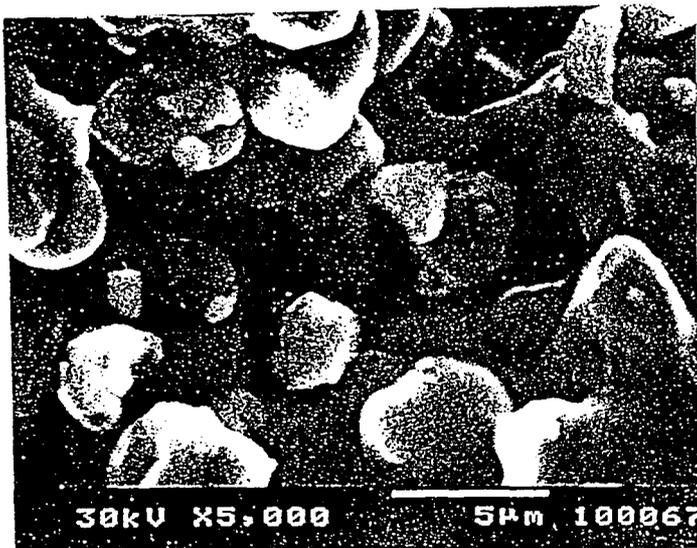
Nous remarquons sur les clichés 1, 2, et 3 que la taille des grains varie en fonction de la température de traitement. La méthode par coprécipitation produit des grains de taille très inférieure à celle de la chimie du solide (cliché 4) ainsi qu'un état de surface nettement plus divisé pour les grains obtenus par la méthode précurseurs complexe organique.



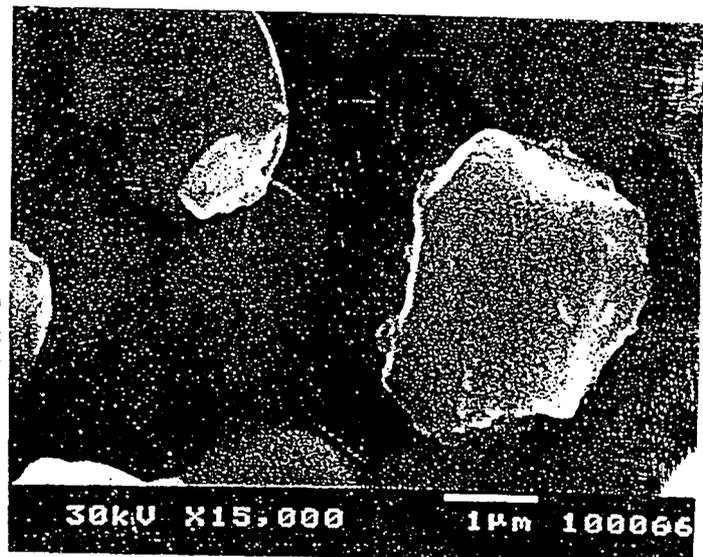
Cliché 1



Cliché 2



Cliché 3



Cliché 4

Figure II. 4 : Clichés prise au M.E.B de l'oxyde Bi_2CuO_4

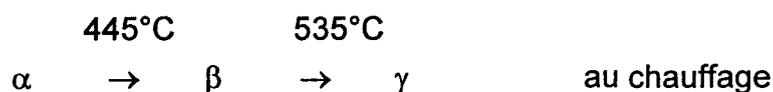
II. 4. Oxyde mixte $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

II. 4. a. Rappel bibliographique

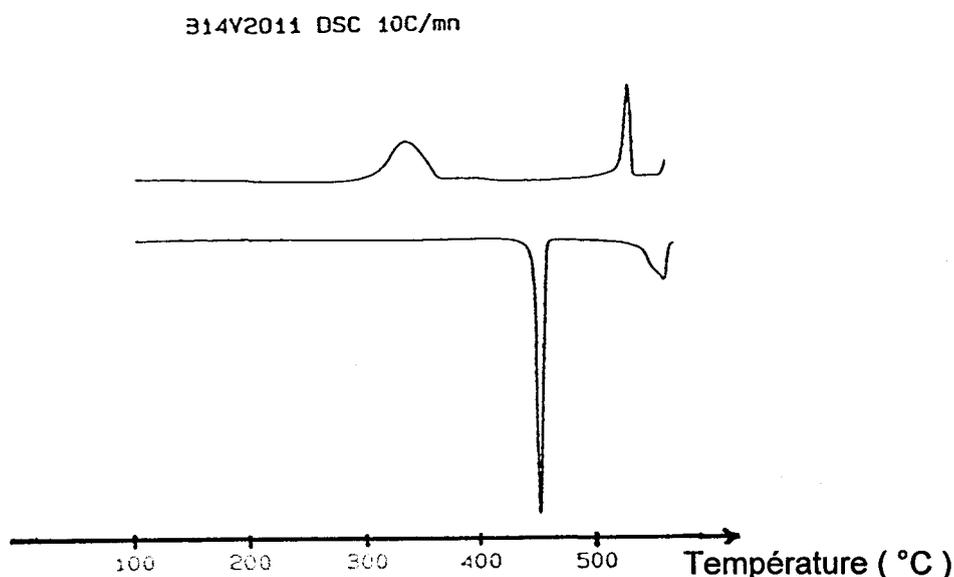
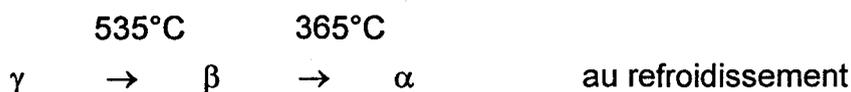
Ce composé est obtenu pur par synthèse classique à l'état solide, à 850°C pendant 224h, en creuset d'or à l'air, avec trempes et broyages intermédiaires selon la réaction



Des études par calorimétrie différentielle à balayage, analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X en fonction de la température ont montré que l'oxyde $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ est le siège de différentes transitions de phases.



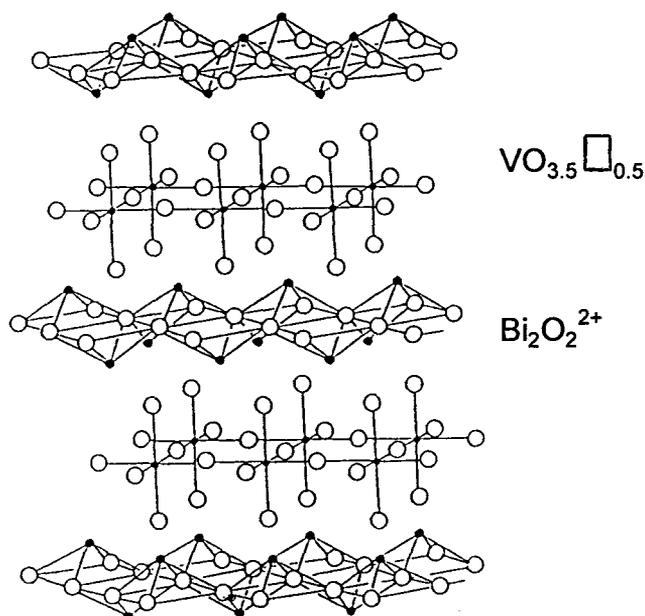
Lors du refroidissement, la transition $\gamma \rightarrow \beta$ se produit sans hystérèse alors que la transition $\beta \rightarrow \alpha$ a lieu à une température sensiblement plus faible qu'au chauffage



Courbe de D.S.C obtenues entre 25 et 570°C sur $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

* Structure

Les études antérieures effectuées au laboratoire ont permis de réaliser une approche structurale sur un cristal maclé, à température ambiante; celle-ci, menée avec une pseudo-maille moyenne orthorhombique et dans le groupe spatial Fmmm (29) a conduit en fin d'affinement à des facteurs de reliabilité R et Rw égaux respectivement à 5.7 et 7.0 %. Les principaux résultats sont représentés dans la figure ci-dessous :



Structure de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ s'apparente à la famille des phases d'Aurivillius (30 - 33) et se caractérise par l'existence de couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ entre lesquelles s'intercalent des feuillets $(\text{V}_2\text{O}_{3.5})^{2-}$ parallèlement aux plans 001, ces feuillets étant lacunaires en oxygène. La formulation cristallographique $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{VO}_{3.5}\square_{0.5})^{2-}$ est particulièrement adaptée. A haute température la transition $\beta \rightarrow \gamma$ se traduit par une augmentation appréciable de la conductivité par ions des O^{2-} .

II. 5. Synthèse du précurseur organo-métallique de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

L'oxyde mixte dont le rapport $\text{Bi/V} = 2$ a été synthétisé par deux méthodes différentes :

II. 5. a. Par coprécipitation

Dans un ballon de 500ml, on dissout, dans les proportions appropriées, le nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et l'acétyl acétonate de vanadyl $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$ dans un minimum d'acide nitrique 2N; on fait de même pour l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté avec un excès de 10% en masse par rapport aux deux réactifs précédents afin que la complexation des deux métaux soit totale.

En mélangeant le contenu des deux solutions, sous agitation pendant une nuit, on obtient un précipité.

Pour homogénéiser le précipité, celui est traité avec un sonificateur à haute intensité. Il est ensuite traité au rotavapeur afin d'éliminer tout le solvant et garder ainsi la bonne stoechiométrie.

II. 5. b. Par mélange de complexes

La synthèse de l'oxyde $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ par mélange de complexes a été effectuée de deux manières différentes :

- par mélange de complexes monométalliques de bismuth ($\text{Bi}_2(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et de vanadyle ($\text{VO}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).
- par mélange des complexes $\text{Bi-V}-(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)_{2.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Bi}_2(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Dans les différents cas de synthèse, le traitement thermique effectué sans broyage intermédiaire est le suivant :

- de l'ambiante à 250°C pendant 1000mn.
- un palier à 250°C pendant 300mn.
- de 250 à 400°C pendant 1000mn.
- à 400°C pendant 500mn.

II. 5. c. Analyse thermique par A.T.G, D.X.H.T et D.S.C

* Analyse thermogravimétrique

La décomposition du complexe "bismuth-vanadyle-ligand" préparé par coprécipitation se fait en plusieurs étapes (figure II. 5).

Comme nous le remarquons sur l'A.T.G, la perte du ligand est totale à la température de 400°C. Au delà on observe un palier. Le cliché de diffraction X effectué à ce niveau, montre que le produit est alors constitué d'un mélange d'oxydes (Bi_2O_3 forme quadratique et monoclinique, V_2O_5 , et BiVO_4).

Une synthèse de BiVO_4 par chimie en solution, montre que cette phase est beaucoup plus stable que $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, elle a été obtenue pure dès 300°C.

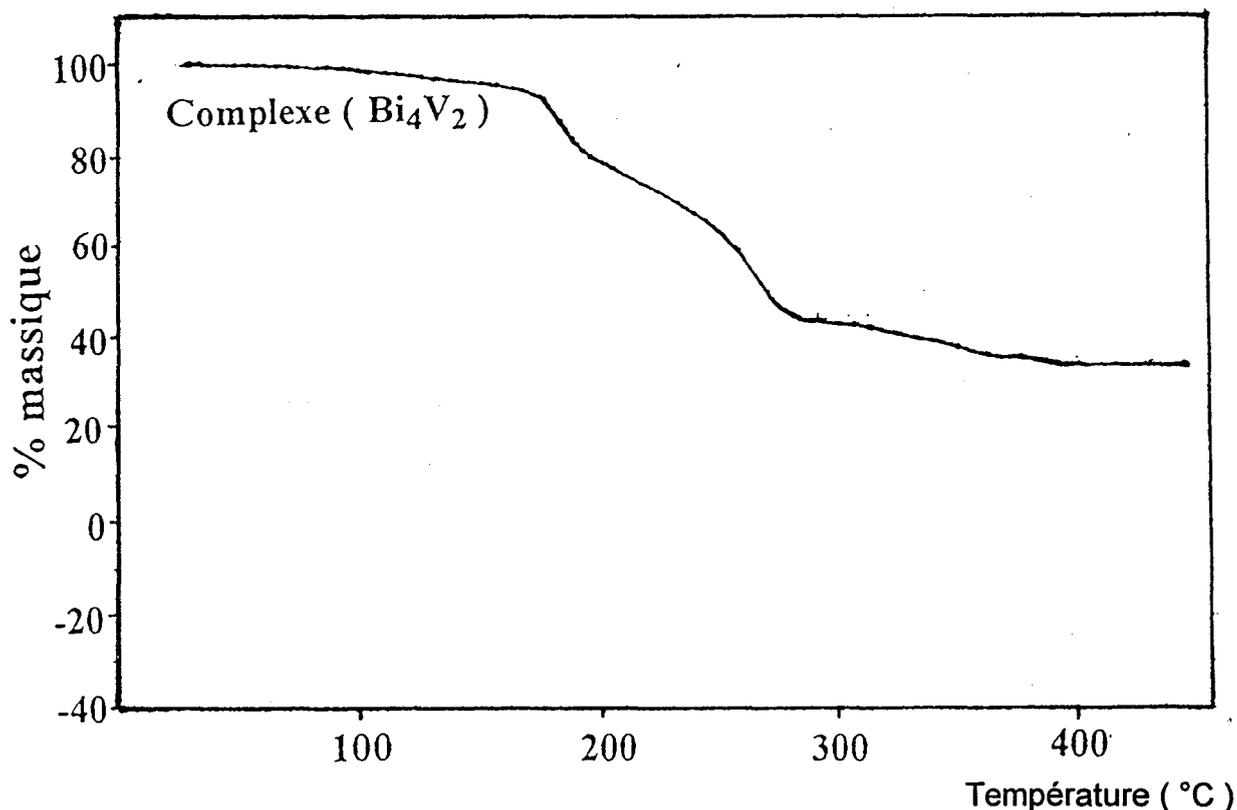


Figure II. 5 : A.T.G du complexe Bismuth-vanadyle

* Diffraction des rayons X en fonction de la température

Une analyse par D.X.H.T (figure II. 6a,b) sur poudre, a été réalisée entre l'ambiante et 700°C, sur les oxydes mixtes de bismuth-vanadium, obtenus à partir

des deux modes de préparations (coprécipitation, mélange de complexes monométalliques) traitées initialement jusqu'à 400°C.

* Interprétation des clichés de diffraction X en fonction de la température

Sur les deux clichés, le produit obtenu à l'ambiante est constitué d'un mélange d'oxydes; on retrouve :

- l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (forme monoclinique et quadratique).
- l'oxyde de vanadium V_2O_5 .
- l'oxyde mixte BiVO_4 .

La formation de la phase $\gamma \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ la plus conductrice est observée dès 535°C; en chauffage dynamique elle est obtenue pure à 700°C.

La granulométrie très fine des oxydes Bi_2O_3 , V_2O_5 et BiVO_4 , obtenus après traitement à 400°C, facilite leur réaction intime; celle-ci se fait en une seule étape, pendant un temps de traitement de 30 heures à 535°C, conduisant à $\gamma \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

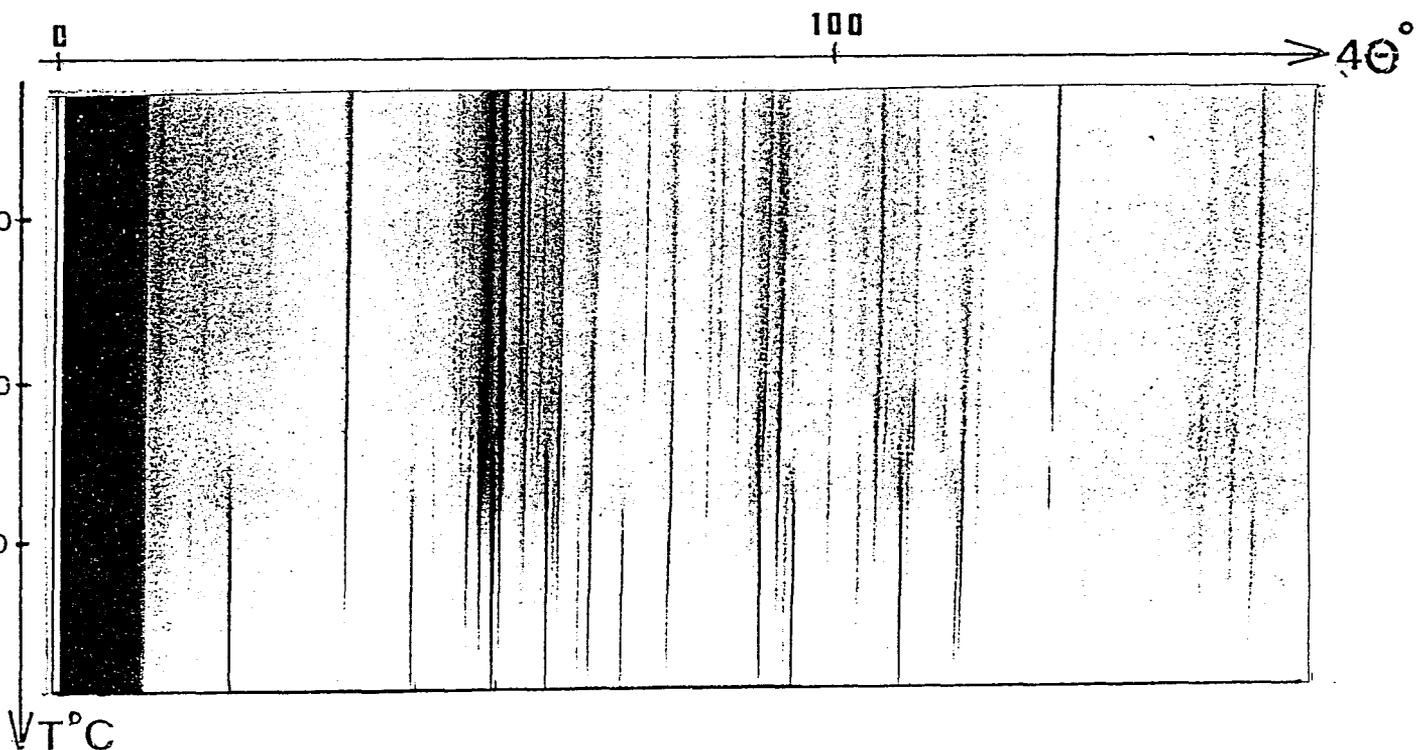


Figure II. 6a : Cliché de D.X.H.T du produit préparé par coprécipitation

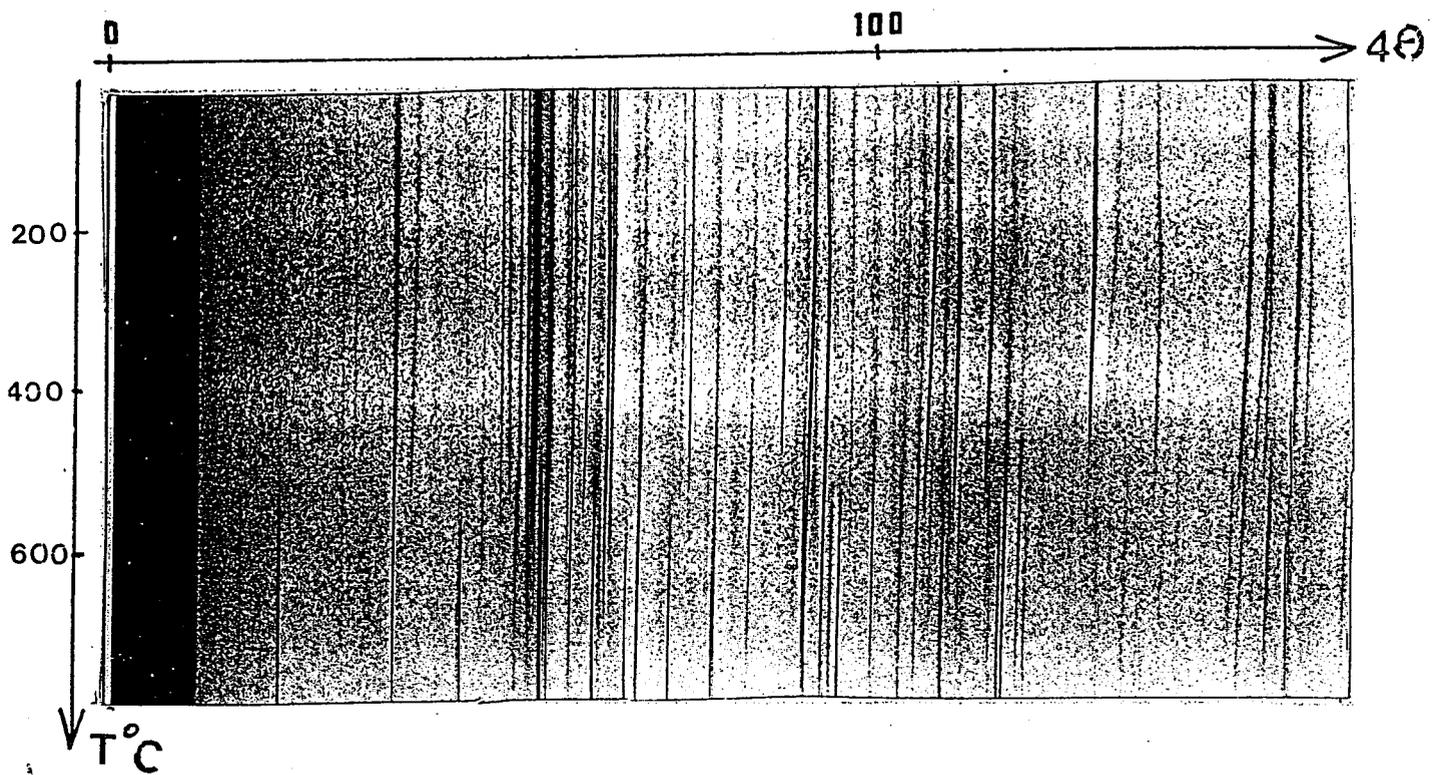


Figure II. 6b : D.X.H.T du produit préparé par mélange de complexes

* Etude thermique par D.S.C

L'étude par D.S.C (figure II. 7) du matériau obtenu par traitement du coprécipité à 700°C a été réalisée. Deux phénomènes thermiques endothermiques au chauffage et au refroidissement sont observés, correspondant aux transitions de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

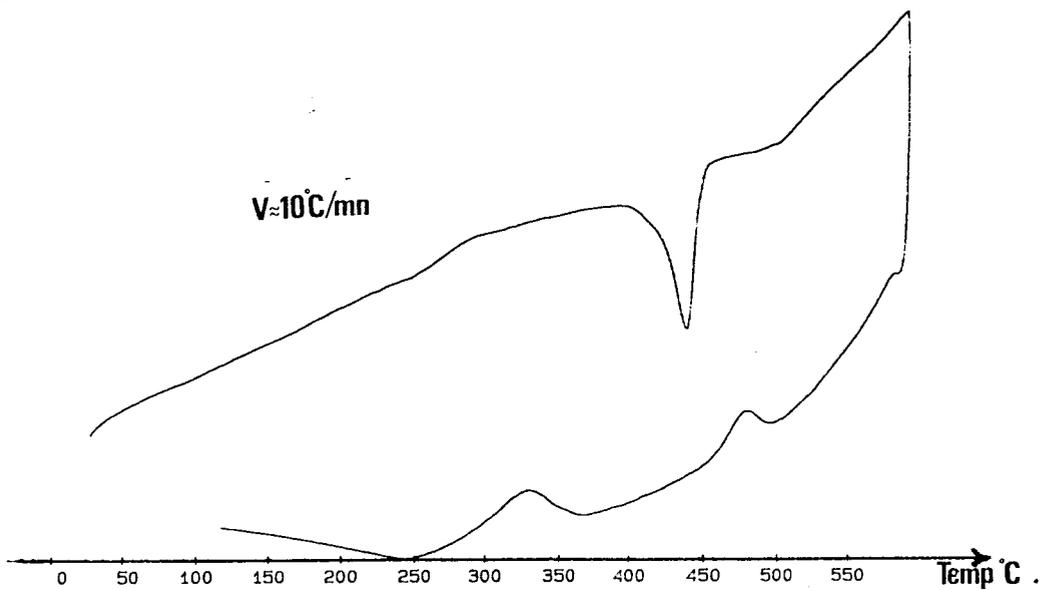
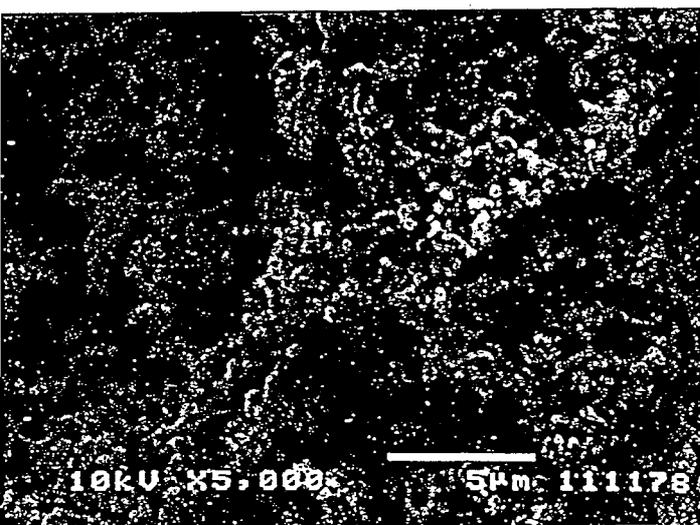


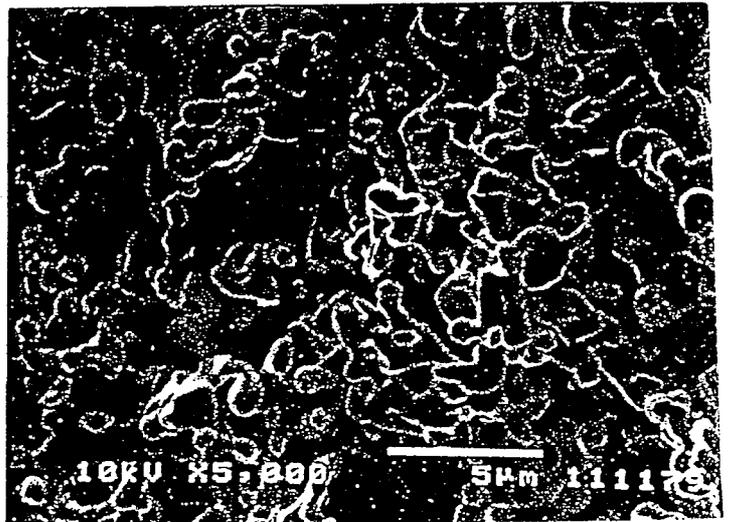
Figure II. 7 : D.S.C du coprécipité traité à 700°C

II. 5. d. Etude granulométrique

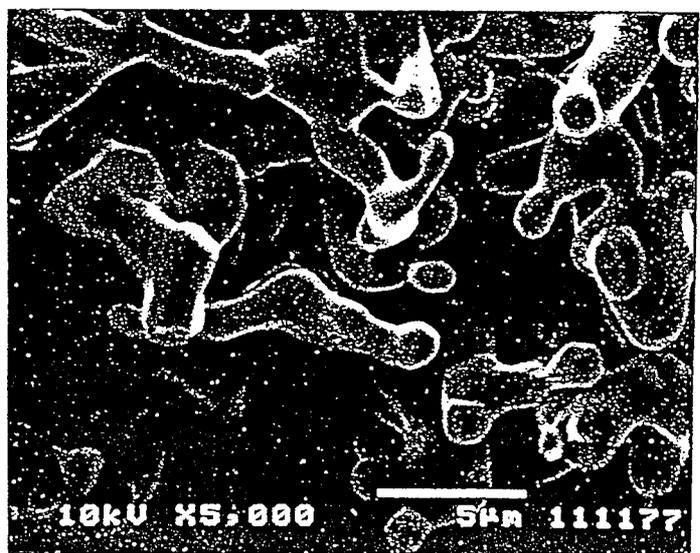
Les échantillons 1, 2, et 3 obtenus aux températures respectives de 535, 600, et 700°C, montrent que la taille des grains varie en fonction de la température. La méthode de coprécipitation produit des grains de taille nettement inférieure à ceux préparés par chimie du solide (échantillon 4) ainsi qu'un état de surface nettement plus divisé.



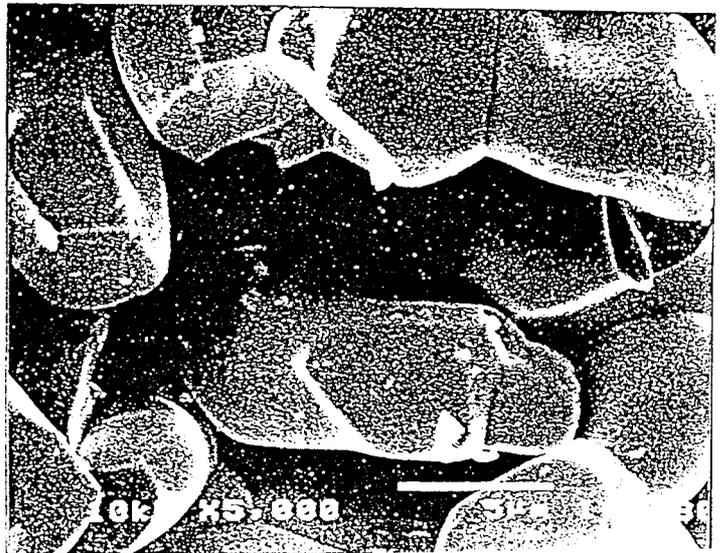
échantillon 1



échantillon 2



échantillon 3



échantillon 4

Cliché pris au M.E.B. de l'oxyde $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$

II. 5. e. Mesure de conductivité

Des mesures de conductivité ont été effectuées sur la phase obtenue par coprécipitation (pastille frittée à 535°C).

La courbe est identique à celle obtenue avec $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ synthétisé par voie classique. La conductivité de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ est particulièrement élevée à haute température. On observe les trois transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$ au cours des mesures, au chauffage et au refroidissement; cette conductivité chute rapidement à cause de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ dans le domaine de température [500-550°C] (figure II. 8)

Un cliché de diffraction X réalisé à l'ambiante sur la pastille, après avoir effectuée les mesures d'impédance, ne révèle aucune évolution structurale, on observe la phase $\alpha\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

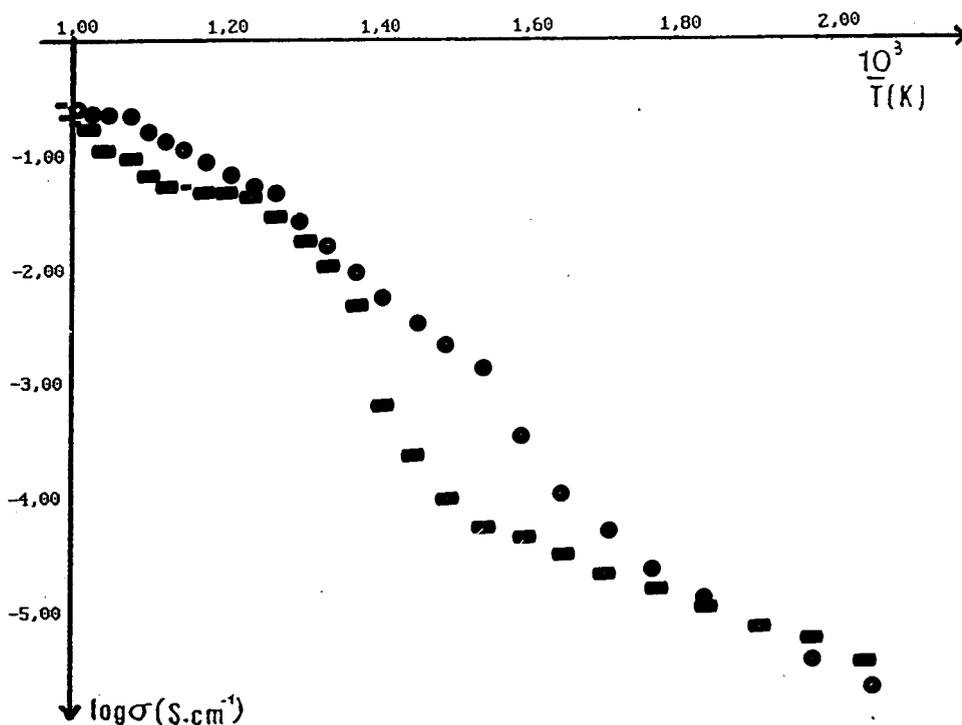


Figure II. 8 : Conductivité sur $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ synthétisé par voie organique

(\blacksquare au chauffage, \bullet au refroidissement)

II. 5. f. Mesure de conductivité sur $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$

Des synthèses réalisées au laboratoire par chimie du solide montrent que la substitution du vanadium par le cuivre dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ conduit à une solution solide de type γ (12. 13).

Il nous a paru intéressant d'étudier le matériau de composition $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$. Nous nous sommes attachés à la préparation et à la caractérisation de la phase type γ sans entreprendre d'étude systématique plus générale. Nous avons cherché à étudier une des possibilités de substitution du vanadium par le cuivre dans la phase de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et à comparer les conductivités.

Après avoir synthétisé le complexe ($\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$) acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique par coprécipitation, un traitement thermique a été effectué jusqu'à 400°C ; la phase résiduelle est un mélange d'oxydes : (Bi_2O_3 , V_2O_5 , CuO), une pastille préparée dans ces conditions, puis frittée à 535°C , nous a permis de réaliser des mesures d'impédances.

La courbe de conductivité de l'oxyde $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ (figure II. 9) montre bien une amélioration de conductivité par rapport à celle de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, aucune transition n'est décelable sur la courbe.

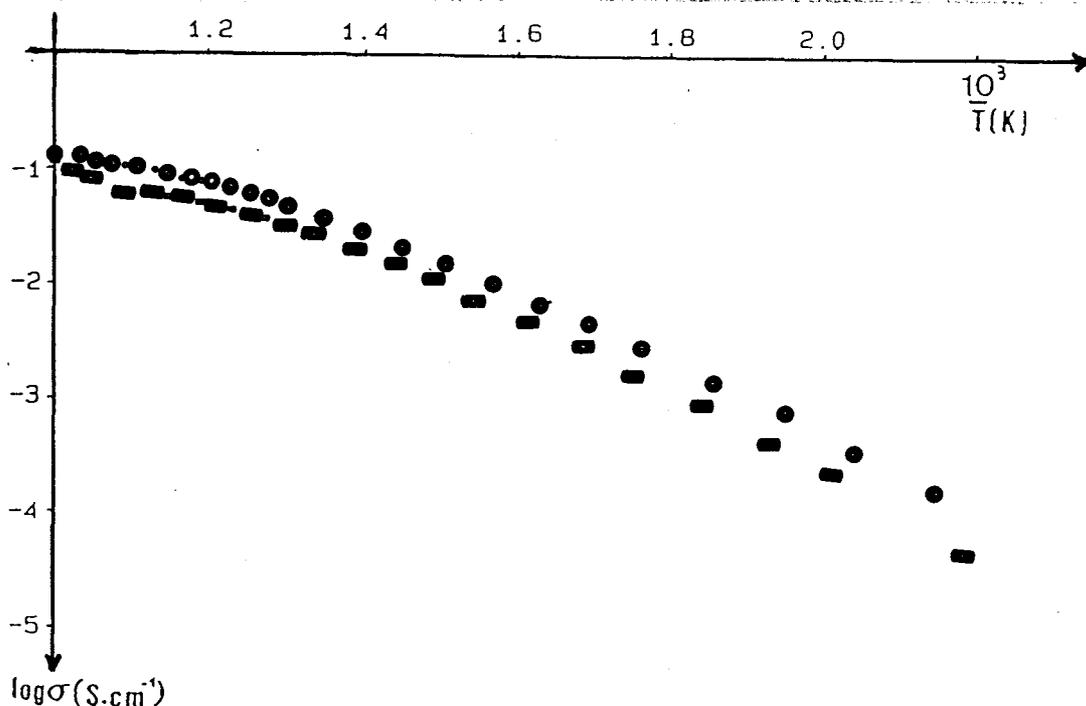


Figure II.9 : Mesure de conductivité sur $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$

(■ au chauffage, ● au refroidissement)

II. 6. Supraconductivité des oxydes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $(\text{Bi, Pb})_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

III. 6. 1. Introduction

Découverte en 1911 par H.K.ONNES, la supraconductivité était connue comme une propriété ne concernant que certains métaux, et ne se manifestant qu'en dessous d'une température critique très basse, proche de zéro absolu. La valeur la plus élevée, obtenue au début des années 1970, plafonnait à 23K. Les applications étaient, de ce fait, limitées par la nécessité d'utiliser des systèmes cryogéniques lourds et coûteux faisant appel à l'hélium liquide. La découverte en 1986, par J. BERDNOZ et K.A. MULLER, d'un composé à base de cuivre, devenant supraconducteur à 35K, a relancé l'intérêt de la supraconductivité et constitué le point de départ d'un foisonnement de travaux avec, dès 1987, le franchissement de la température de l'azote liquide par un composé à base d'Yttrium, de Baryum et de Cuivre ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) qui reste le plus étudié aujourd'hui. D'autres composés tels que $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_8$, $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ et $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ sont venus rapidement compléter cette famille de supraconducteurs à haute température critique. La possibilité d'utiliser de l'azote liquide comme source cryogénique a, dès lors, ouvert l'espoir de nombreuses applications dans des domaines très variés.

La phase la plus classique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, peut être synthétisée selon les méthodes céramiques conventionnelles, par calcination d'un mélange de carbonate de baryum, d'oxydes d'yttrium et de cuivre (34). Du fait de la stabilité du carbonate de baryum et parce que la réaction procède par diffusion des ions à l'état solide, des températures de calcination de l'ordre de 950°C et des temps de réaction d'au moins 48 heures sont nécessaires pour obtenir des phases bien cristallisées. La principale difficulté de la méthode est d'obtenir une poudre dense pour que l'intensité des courants critiques ne soit pas trop faible. La faible densification de la céramique provient de la croissance des grains sans frittage à des températures de l'ordre de 900 à 950°C .

Ces difficultés conduisent à tenter d'abaisser la température de synthèse en partant du mélange des éléments en solution.

La coprécipitation de l'yttrium, du cuivre et du baryum est le plus souvent effectuée sous forme de carboxylates (citrate, oxalate, acétate), la formation de la phase oxyde mixte nécessite le traitement thermique du précipité ou du gel, et l'obtention de la phase orthorhombique a lieu vers $850-900^\circ\text{C}$ (35 - 36).

Nous nous sommes intéressés à la synthèse de quelques supraconducteurs classiques notamment $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ par voie organique (coprécipitation), afin de comparer les résultats avec ceux décrits dans la littérature.

II. 6. a. Synthèse d'oxydes supraconducteurs par coprécipitation

La coprécipitation de l'yttrium, du cuivre et du baryum d'une part, et du bismuth, du plomb, du calcium, du strontium et du cuivre d'autre part, est le plus souvent effectuée à partir de solutions de nitrates. Le contrôle du pH, de la température et de la concentration des solutions permet de rendre la précipitation des différents éléments aussi quantitative que possible pour conserver la bonne stoechiométrie du mélange.

Dans le but de synthétiser $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nous avons, dans des proportions appropriées, dissout dans un ballon contenant une solution nitrique de pH inférieur à 2, les nitrates de baryum, de cuivre et d'yttrium. Nous avons procédé de même pour l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique monohydraté.

En mélangeant alors le contenu des deux ballons sous agitation thermique à 50°C pendant 48 heures, on obtient un précipité.

Après évaporation de la totalité du solvant, le précipité est séché sous vide, dans l'étuve à 80°C pendant une nuit. L'analyse thermogravimétrique de ces précurseurs a été réalisée.

II. 6. b. Analyses thermiques

L'analyse thermogravimétrique (figure II. 10) a été effectuée, sous un courant d'oxygène afin d'éviter la formation de carbonate de baryum BaCO_3 lors de la décomposition de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique.

Sur la courbe d'A.T.G, la décomposition se produit dans un intervalle de température de $250 - 320^\circ\text{C}$. On observe un phénomène exothermique lors de la décomposition, qui peut lorsque la vitesse de chauffage est trop rapide, entraîner une combustion incontrôlée du complexe, et s'accompagner d'une perte accidentelle d'oxyde métallique, rendant aléatoire la corrélation des formulations initiale et finale. L'utilisation d'un programme de chauffe lent, dans cette gamme de température, permet de contrôler ce phénomène.

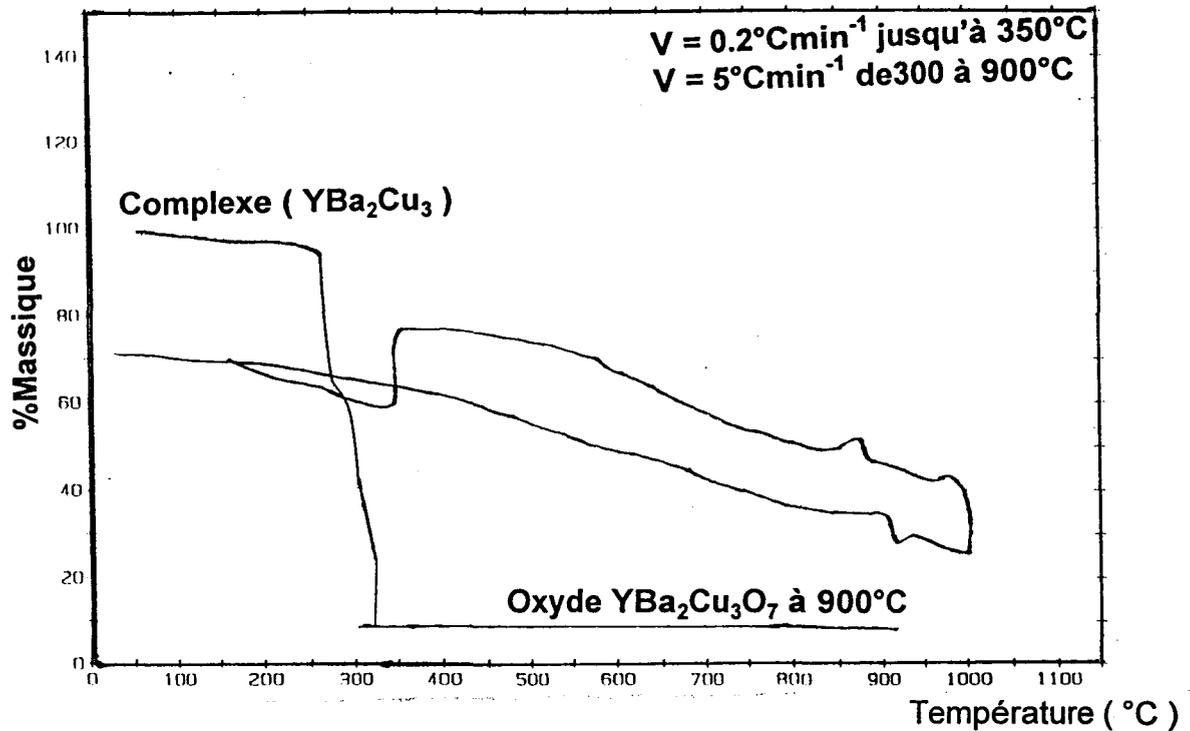


Figure II. 10 : A.T.G et A.T.D du coprécipité (YBa_2Cu_3)

Au delà de 320°C on observe un palier, qui correspond à l'obtention d'un mélange d'oxydes Y_2O_3 , CuO et du carbonate BaCO_3 , vérifié par analyse du cliché de diffraction du résidu résultant de la dégradation du complexe mixte. La carbonatation du baryum est incontrôlable du fait que la présence de CO_2 provenant de la décomposition du ligand.

Une analyse thermique différentielle effectuée sur le précipité traité initialement sous oxygène jusqu'au 400°C (figure II. 10) montre un pic exothermique situé vers 800°C correspondant à la décarbonatation.

Il est intéressant d'observer sur le cliché de diffraction X en fonction de la température (figure II. 11) du coprécipité traité à 350°C sous oxygène, que la dégradation de l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique conduit à partir de cette température à un mélange de phases. Après décomposition du précurseur organique, Il y a ségrégation des éléments métalliques, qui sont sous forme d'oxydes (cuivre et yttrium), ou de carbonate (baryum, stable jusqu'à 900°C).

La petite taille des particules entraîne des hétérogénéités, la stabilité de carbonate de baryum, à haute température, empêche la formation de la phase supraconductrice en dessous de 900°C .

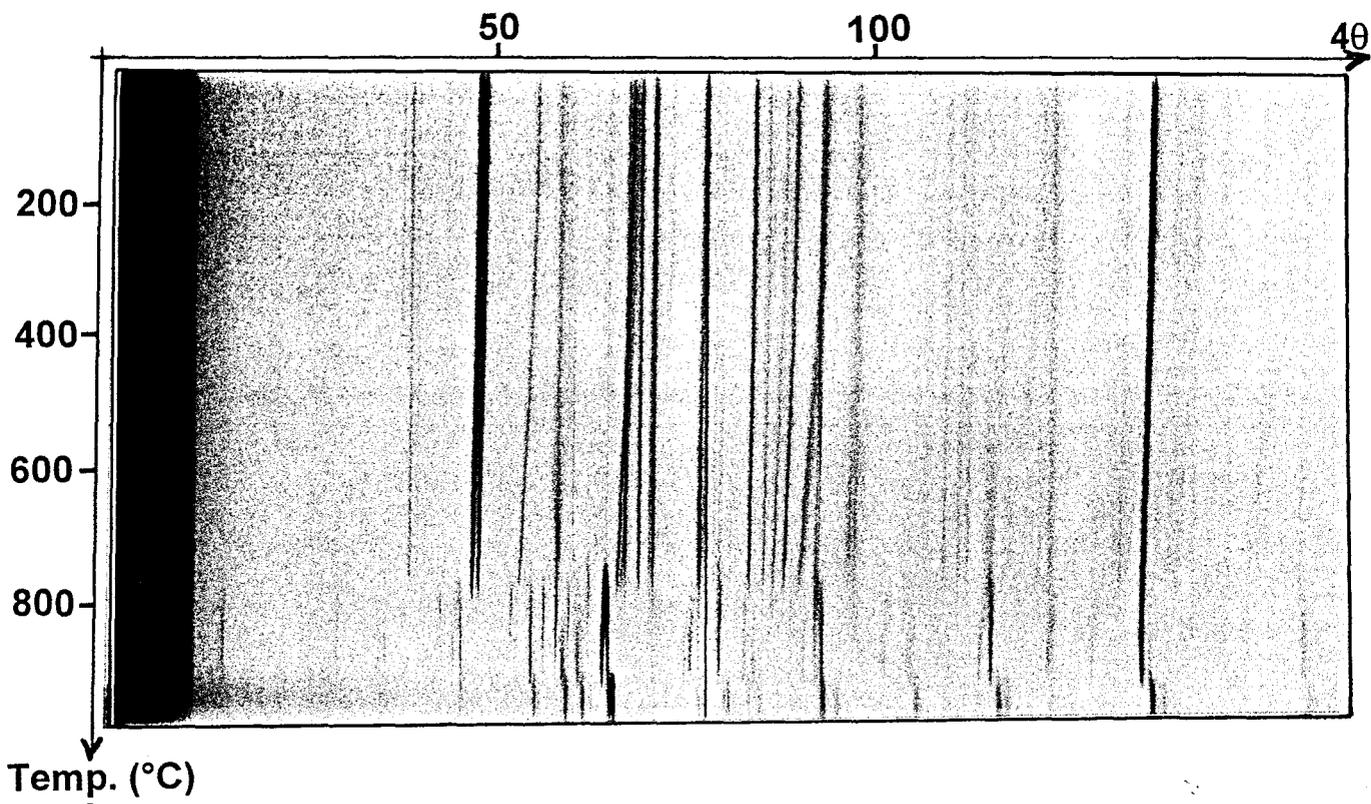


Figure II. 11 : Cliché de D.X.H.T de la phase de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ obtenue à 350°C

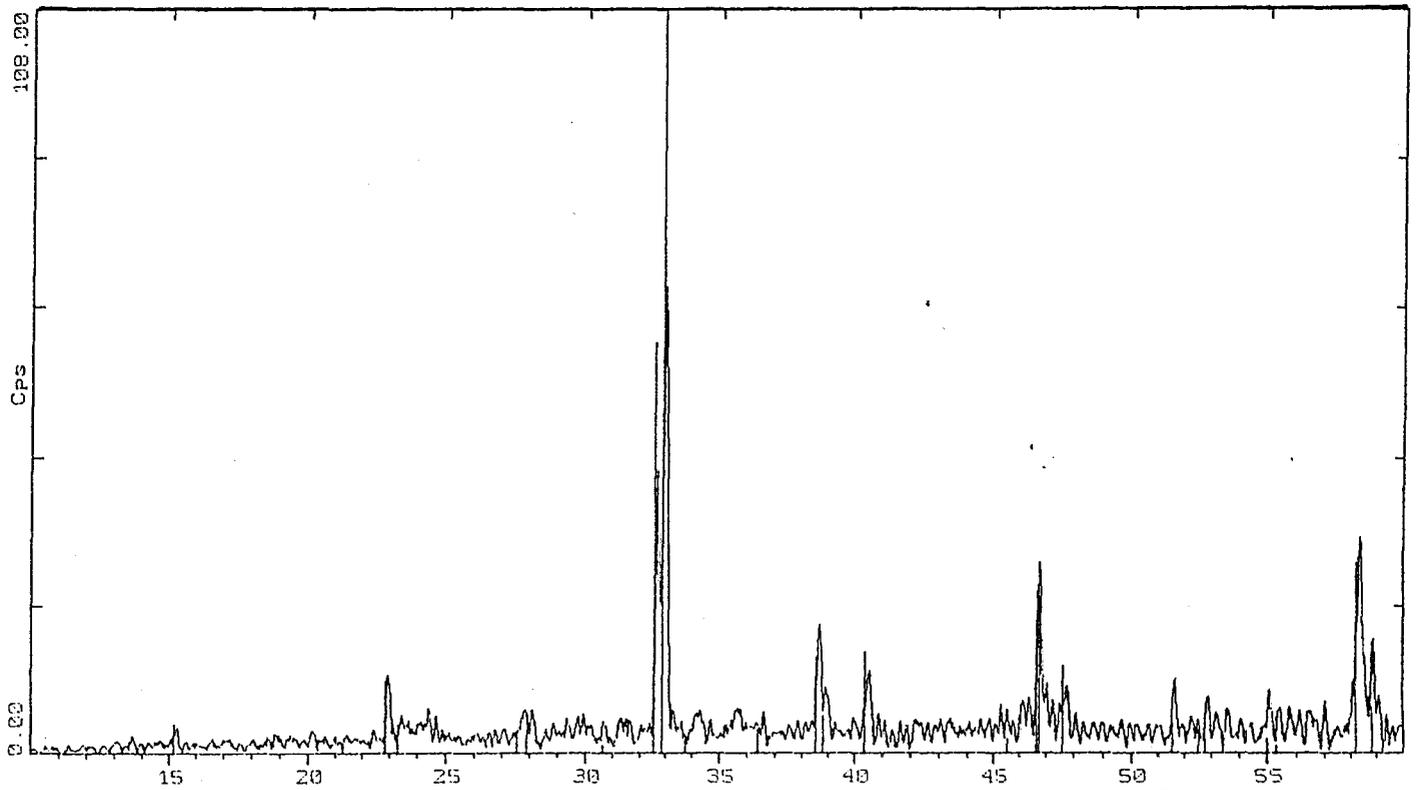


Figure II. 12 : Spectre de poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ traité à 900°C

Les paramètres de maille affinés, à partir des angles de Bragg, relevés sur un cliché de diffraction X sur poudre (figure II. 12), réalisé à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur arrière, sur une poudre traitée à 900°C, sont :

$$a = 3.832(9)\text{Å} \quad b = 3.895(9)\text{Å} \quad c = 11.72(3)\text{Å} \quad (\text{système orthorhombique})$$

h k l	d_{cal}	d_{th}	I (%)
0 0 2	5.9107	5.8627	5.28
0 1 0	3.9128	3.8950	16.27
0 1 3	2.7614	2.7589	54.82
1 0 3	2.7378	2.7364	100.00
1 1 1	2.6336	2.6605	9.08
0 1 4	2.3430	2.3422	28.62
1 0 4	2.3256	2.3283	14.05
1 1 3	2.2382	2.2391	17.59
0 0 6	1.9528	1.9542	39.26
2 0 0	1.9140	1.9162	14.84
1 1 5	1.7795	1.7794	15.67
1 2 0	1.7394	1.7362	12.92
2 0 3	1.7282	1.7205	9.54
1 2 1	1.7169	1.7175	10.09
2 1 1	1.6936	1.7012	7.23
0 0 7	1.6739	1.6751	13.64
1 2 2	1.6647	1.6647	10.26
2 1 2	1.6544	1.6499	9.48
0 2 4	1.6211	1.6221	10.29
1 2 3	1.5877	1.5867	47.15

Liste des raies de diffraction des rayons X de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

obtenu par " chimie douce "

Rappelons que, dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, (G.S Pmmm) dont la structure en couches a été établie, deux plans de CuO_2 sont séparés entre eux par des atomes d'Yttrium (figure II. 13), l'ensemble forme une couche qui est considérée comme le siège de la supraconductivité. Entre deux plans supraconducteurs, est intercalée une couche formée de chaînes CuO_x ($0 < x < 1$), d'atomes de baryum et d'oxygène. Ces couches, dont le rôle exact fait l'objet de nombreuses hypothèses, pourraient être un réservoir de porteurs de charges, alimentant les couches supraconductrices.

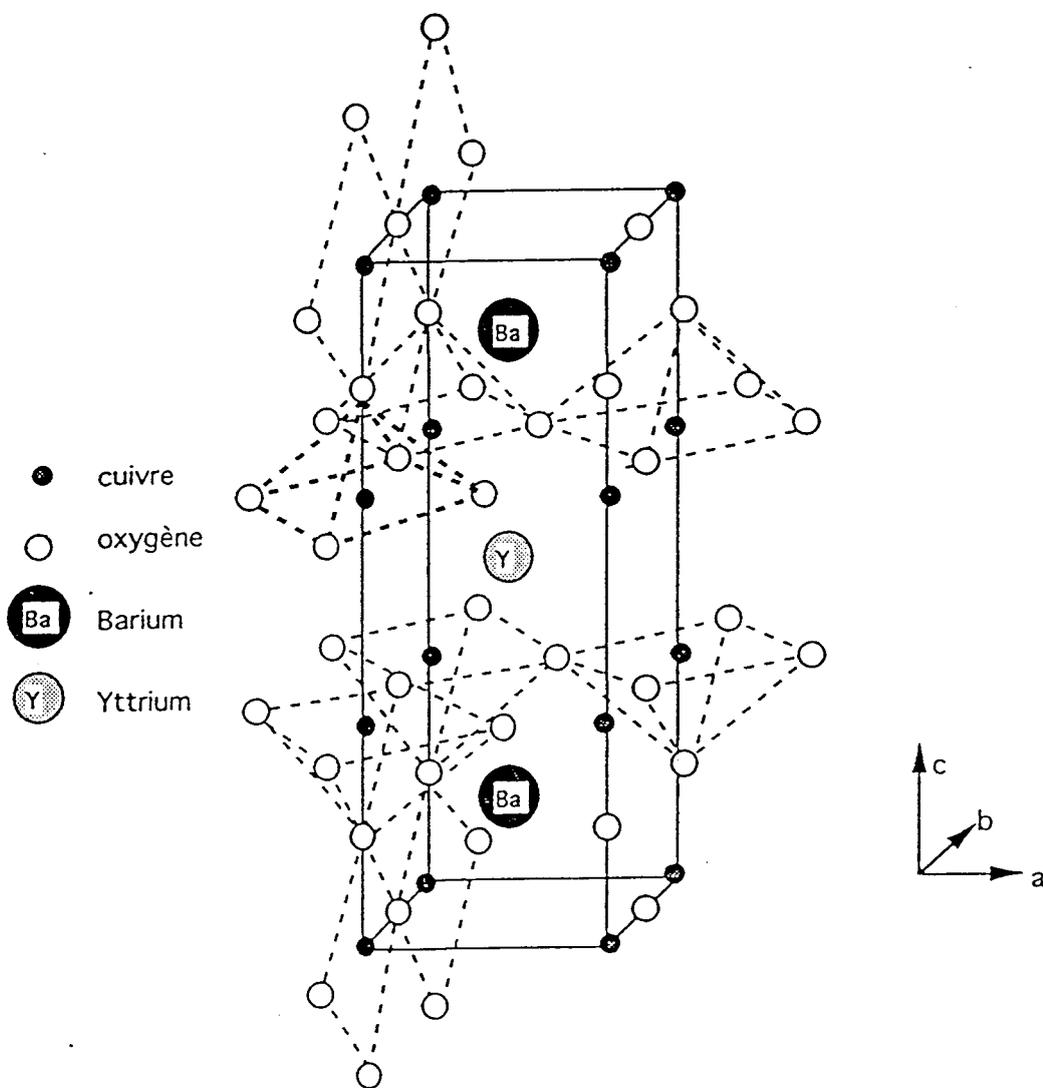


Figure II. 13 : Structure de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

II. 6. c. Mesure de la résistance en fonction de la température

de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Une pastille de 20mm de diamètre et 3mm d'épaisseur a été préparée puis frittée à 900°C pendant une nuit. Un essai classique a été effectué sur la pastille en la trempant dans un bêcher contenant de l'azote liquide, l'approche d'un aimant entraîne une répulsion de la pastille. Les analyses de la supraconductivité sur la pastille par la méthode à quatre pointes décrite dans la partie en annexe montre, sur la courbe $R = f(T)$ (figure II. 14) que la résistance devient nulle pour $T = 70\text{K}$.

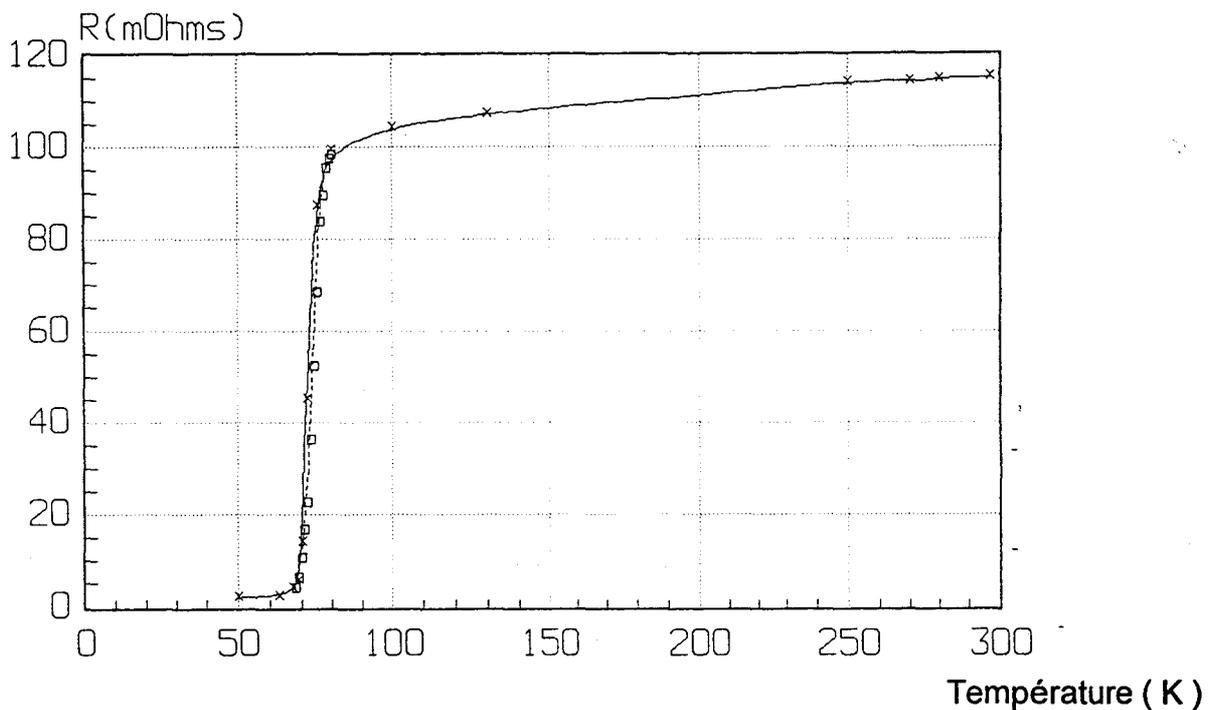


Figure II. 14 : Mesure de résistance en fonction de la température sur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

(x refroidissement, o chauffage)

II. 7. Synthèse du précurseur $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ par coprécipitation

Le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (BSCCO) fut le premier supraconducteur de cette famille découvert par MAEDA et al. (37); en fait il contenait deux phases supraconductrices. Les proportions métalliques sont 2212 et 2223 et les températures critiques des oxydes mixtes correspondants sont respectivement 80 et 110K.

Dans la littérature, de nombreux travaux ont montré que, quand le plomb est introduit en tant que dopant dans le mélange BSCCO, la proportion de la phase 2223 contenu dans le produit final est augmentée. Des synthèses par chimie douce ont montré qu'il est difficile de préparer la phase 2223 pure.

Les agents les plus couramment utilisés, sont l'acide éthylène diamine tétra acétique E.D.T.A (38) et l'acide oxalique (37); les principaux résultats obtenus lors de la préparation de l'oxyde BSCCO sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, ainsi qu'un exemple des spectres de poudre obtenus dans la littérature, lors de la synthèse de $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (figure II. 15).

Ligand organique	Temp. de traitement	Phases obtenues	Tc (K)
E.D.T.A	830°C	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 2223	75
		$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 2212	
		$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_y$ 2201	
		Ca_2PbO_4	
Acide oxalique	860°C	$(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 2223	110
		$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 2212	
		Ca_2PbO_4	

principaux résultats obtenus lors de la synthèse de l'oxyde BSCCO par

L'E.D.T.A et l'acide oxalique

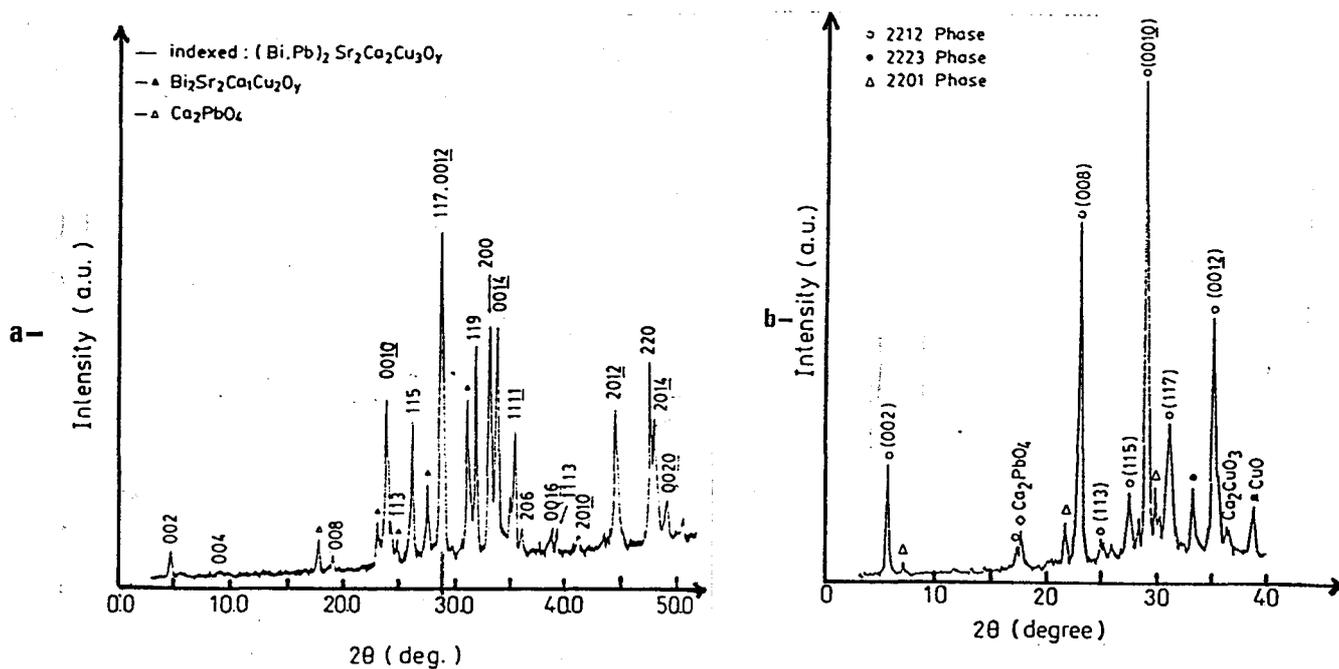


Figure II. 17 : spectres de poudres de $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ obtenus à partir de précurseurs : (a - E.D.T.A b - Acide oxalique)

II. 7. a. Elaboration et étude thermique du précurseur

La coprécipitation mixte de bismuth, plomb, strontium, calcium et cuivre dans les proportions 1.4 / 0.6 / 2 / 2 / 3 est effectuée à partir des solutions de nitrates. La cinétique de précipitation dépend du pH, les différents nitrates introduits initialement ayant des solubilités différentes; le contrôle de la concentration et de la température est très important pour garder la bonne stoechiométrie.

Après évaporation de la totalité du solvant, une étude par A.T.G (figure II. 16) effectuée sous oxygène, montre que la dégradation du précurseur organique A.P.D est terminée dès 350°C. A cette température on obtient un palier qui correspond à l'oxyde mixte 2223.

Une étude par A.T.D confirme les résultats observés par analyse thermogravimétrique.

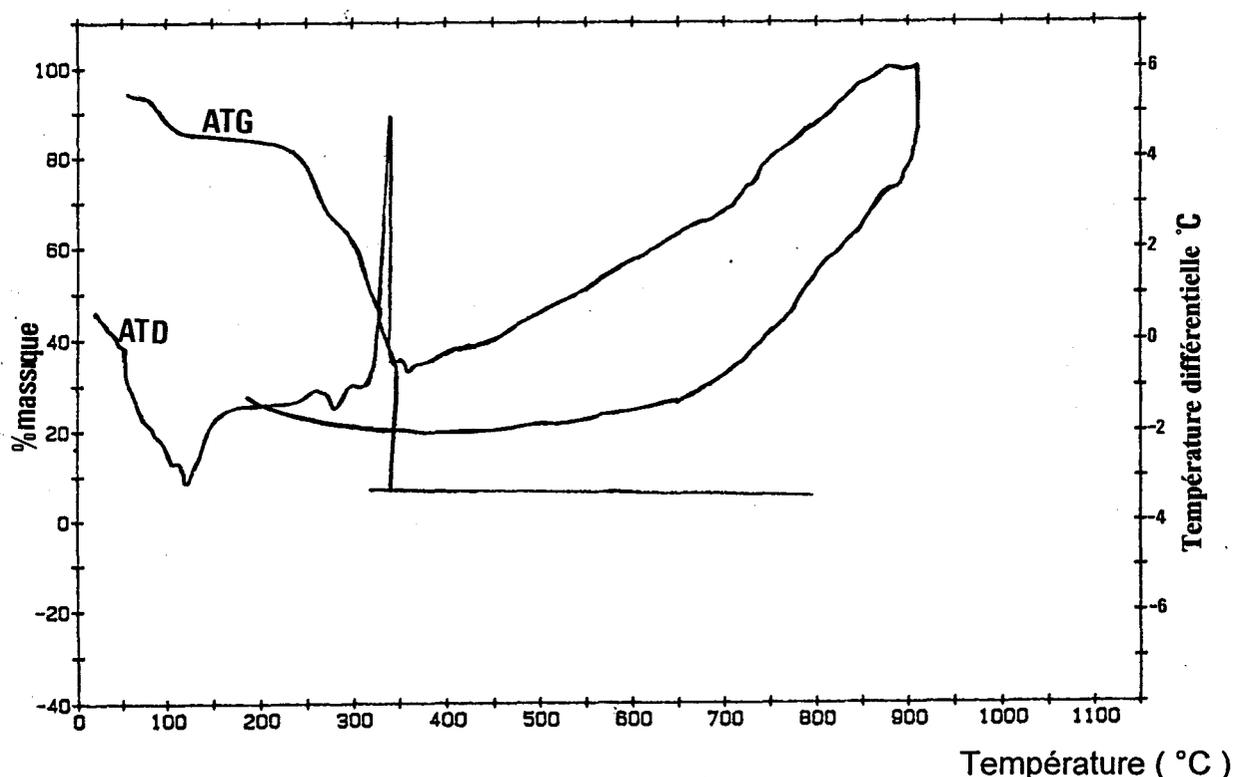


Figure II. 16 : Etude thermique par A.T.G et A.T.D du complexe 2223-acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique

* Identification de phase

Le spectre de poudre de la phase de $(\text{Bi,Pb})\text{SrCaCuO}$, après calcination à 900°C , est présenté dans la figure II. 17 L'obtention d'une phase pure s'avère difficile.

On obtient un mélange de phases :

- $(\text{Bi,Pb})/\text{Sr}/\text{Ca}/\text{Cu}$ dans le rapport stoechiométrique 2223.
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_y$.
- des traces de Ca_2CuO_3 .

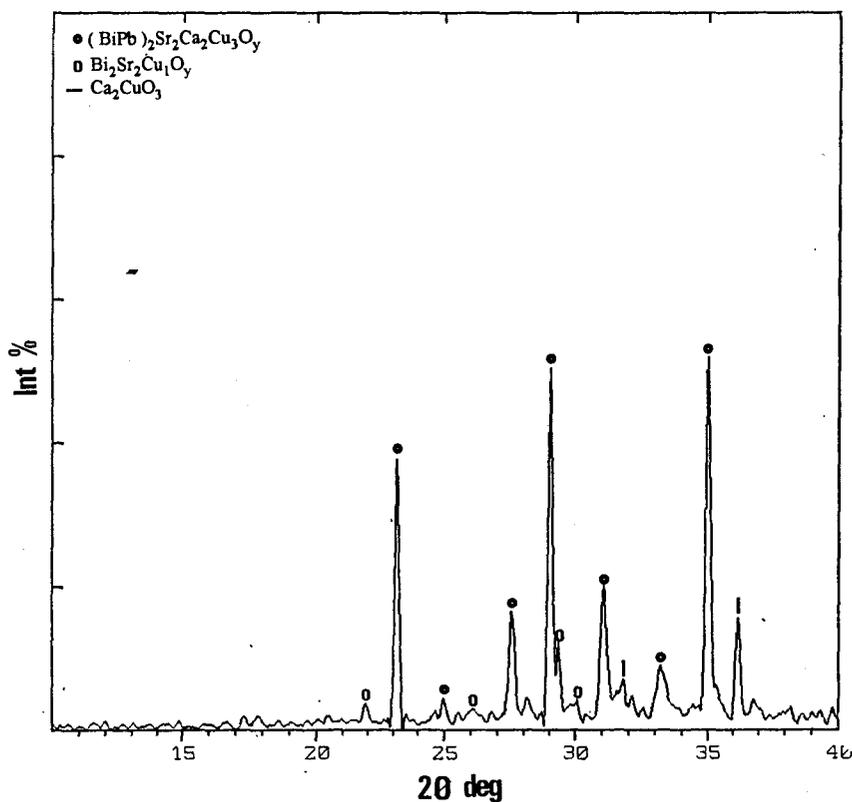


Figure II. 17 : spectre de poudre de $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ obtenue à partir du précurseur A.P.D

II. 7.b. Mesure de résistivité

Les analyses de supraconductivité sur une pastille frittée à 900°C, par la méthode à quatre pointes montre, dans la courbe $R = f(T)$ (Figure II. 19) que la transition en résistivité nulle est à $T = 95K$.

Le matériau Bi - Pb - Sr - Ca - Cu - O présente un comportement non métallique dans le domaine de mesure [300 - 120K]. Ceci est probablement dû à la présence de CO_2 dans la phase préparée. Les carbonates de calcium et de strontium sont stables respectivement entre 700 - 900°C et 900 - 1100°C, leur décomposition nécessite un traitement à haute température de plusieurs heures pour éliminer le CO_2 présent dans la phase et les transformer en oxyde SrO et CaO.

Pastille BiPbSrCaCuO(pyrazole)
frittée à 900°C

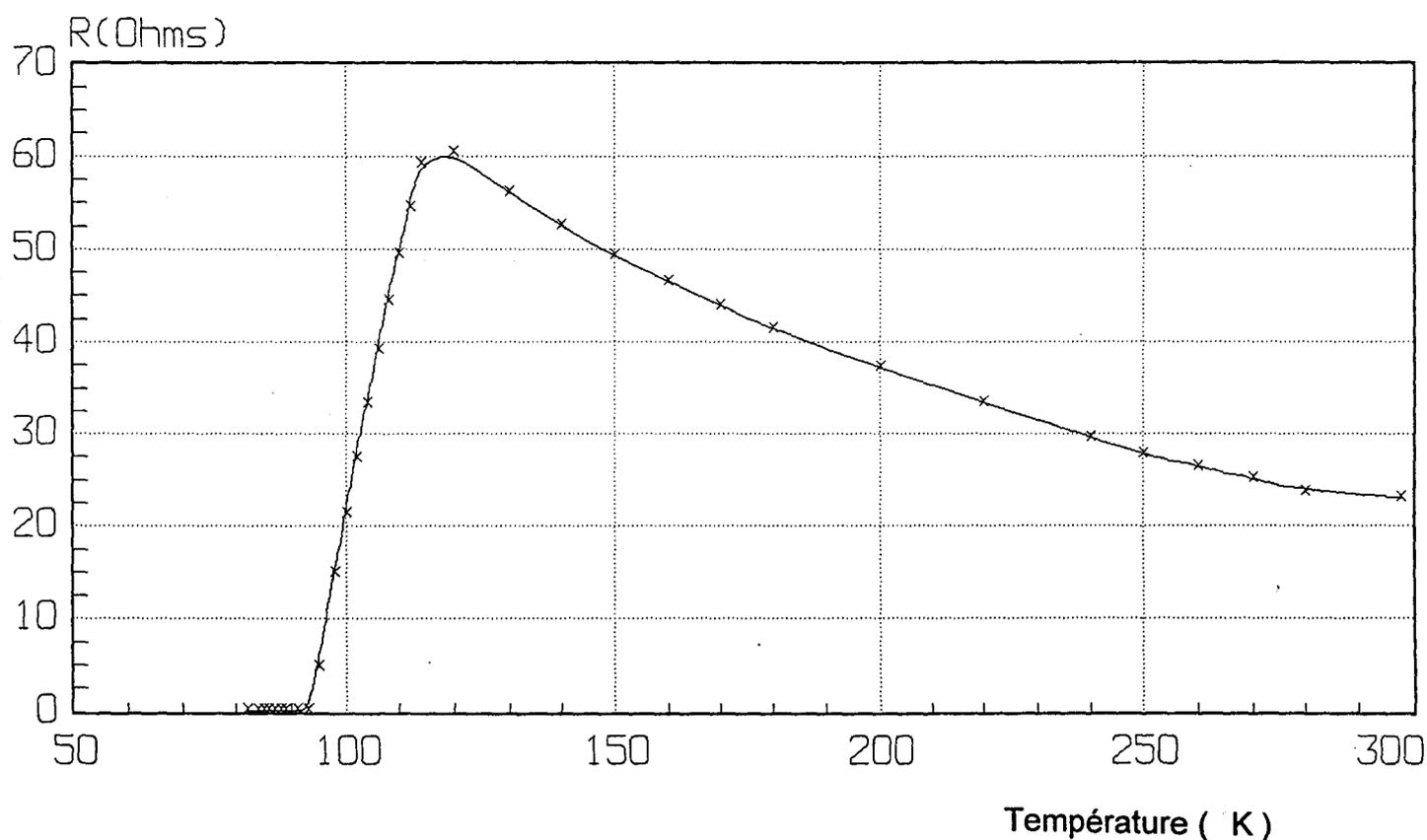


Figure II. 19 : Mesure de résistivité en fonction de la température

de $(Bi, Pb)_2 Sr_2 Ca_2 Cu_3 O_x$

CONCLUSION

La méthode par chimie douce, utilisée pour la synthèse des oxydes mixtes décrits précédemment, nous a permis d'éviter des cycles de chauffages-broyages, on a observé de plus :

- Les propriétés physiques des phases obtenues, sont identiques à celles obtenues par chimie du solide.

- La taille des grains est nettement plus petite que celle obtenue par la méthode classique, ceci laisse donc prévoir que la méthode de la chimie en solution pourrait être intéressante dans la réalisation de films minces texturés.

- Le contrôle de la texture du solide " porosité, surface spécifique " est beaucoup plus facile que dans les synthèses classiques de chimie du solide, réalisées à haute température.

- L'obtention d'oxydes mixtes à des températures sensiblement inférieures à celles nécessaires dans les synthèses par chimie du solide.

	T (K) Chimie du solide	T (K) Chimie douce	Différenc de T(K)
BiMeVO _x	1053 (forme α)	923 (forme γ)	130
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	1233	1113	120
(Bi,Pb) ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	1233	1173	60

L'utilisation de l'anion acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique reste limitée, car on est confronté à des problèmes liés à la différence de solubilité des cations, et aux vitesses de précipitations différentes. Le contrôle de la stoechiométrie s'avère donc très difficile.

La synthèse par mélange de complexes monométalliques de l'A.P.D pour la préparation des oxydes mixtes " YBa₂Cu₃O₇, (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x " est impossible à cause de la non complexation monométallique de certains métaux tels que le Strontium et l'Yttrium.

CHAPITRE III

ETUDE DU DIAGRAMME BaO - SrO - BiO_{1.6}

SYNTHESE ET ETUDE DE NOUVELLES PHASES

Bi^{III} - Bi^V - Sr - Ba - O

III. 1. Introduction

L'étude de matériaux de structure type pérovskite a connu un regain d'intérêt depuis la découverte de la supraconductivité dans deux composés dérivant de BaBiO_3 : $\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}, \text{Bi}_x)\text{O}_3$ (39) et $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (40), où le degré d'oxydation formel du bismuth est compris entre +3 et +5.

Au laboratoire, l'étude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ (41) a montré l'existence d'un composé à degré d'oxydation mixte de formulation $\text{Sr}_3(\text{Bi}^{3+}_x, \text{Bi}^{5+}_{1-x})\text{O}_{5.5-x}$ pour lequel le taux de Bi^{5+} dépend directement des températures de synthèse; la composition complètement oxydée est obtenue entre 300 et 400°C, et possède une maille de type pérovskite multiple ($2 \times 2 \times 4$), qui autorise la formulation $\text{Sr}_2(\text{Sr}, \text{Bi}^{5+})\text{O}_{5.5}$. La substitution du Bi par Sb conserve le type structural pérovskite multiple ($2 \times 2 \times 4$) (42). La substitution du Sr par Ba conduit à un mélange biphasé, constitué d'un excès de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ et d'un composé de structure double pérovskite, qui a été identifié comme étant " $\text{Ba}_2\text{BiO}_{4+\delta}$ ".

Par ailleurs les oxydes mixtes à structure type K_2NiF_4 tels La_2CuO_4 ou Ba_2PbO_4 (43) ont été décrits comme une intercroissance d'une pérovskite ABO_3 et d'un oxyde AO , ce qui permet de les identifier comme le terme $n = 1$ de la série générale $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ de RUDDLESDEN - POPPER, et dont le terme $n = \infty$ serait représenté par les pérovskites ABO_3 .

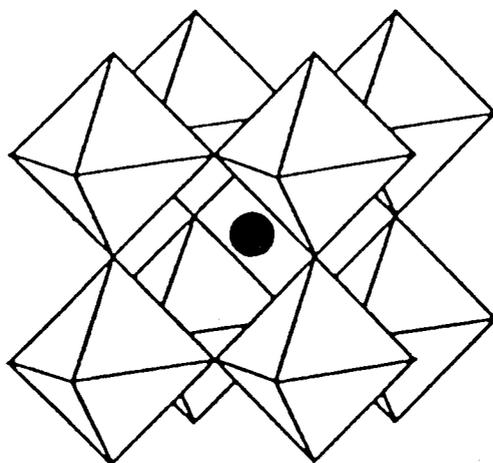
Des études récentes, effectuées sur le système $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)_{n+1}(\text{Pb}_{1-y}\text{Bi}_y)\text{O}_{3n+1}$ (44), ont constaté une homogénéité de la structure $\text{Ba}_2\text{Pb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_4$ (type La_2CuO_4) ($n = 1, x = 0$) observée jusqu'à $y < 0.3$, lors d'une étude par infrarouge et rayons X.

Le composé " $\text{Ba}_2\text{BiO}_{4+\delta}$ " n'adopte pas la même structure cristalline que Ba_2PbO_4 , et pourrait être une pérovskite lacunaire désordonnée de formule $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{6-\delta}$. Plusieurs travaux récents ont abordé l'étude structurale de " Ba_2BiO_4 " : la filiation structurale avec BaBiO_3 , a été mise en évidence, et la relation composition - structure dépend directement des conditions de synthèse. Un modèle double pérovskite cubique ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) désordonné a été initialement présenté par LICHERON (45) pour la phase " Ba_2BiO_4 ", formulée $\text{Ba}_2(\text{Ba}_{2/3}\text{Bi}^{3+}_{1/3})\text{Bi}^{5+}\text{O}_{5.67}$. Un travail plus récent de REISS et JACOBSON (46) décrit une évolution dans les phases $\text{Ba}_2(\text{Ba}_x\text{Bi}^{3+}_{1-x})\text{Bi}^{5+}\text{O}_{6-\delta}$ ou encore ($\text{Ba}_{2+x}\text{Bi}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$) : pour $0.05 < x < 0.67$, la parenté avec les doubles pérovskites F est conservée, avec cependant, une déformation monoclinique jusqu'en $x = 0.15$.

La symétrie rhomboédrique ($R\bar{3}$) est obtenue pour $x = 0.22, 0.4$ et 0.5 , et enfin pour $x = 0.67$ la formulation : $(\text{Ba}_{5/3-x}\text{Bi}_{1/3+x})(\text{Ba},\text{Bi}^{\text{V}})\text{O}_6$ est typique d'un ordre cationique 1/1.

La symétrie cubique ($Fm\bar{3}m$) est caractérisée par un ordre cationique 2/1 dans $\text{Ba}_2(\text{Ba}_{2/3}\text{Bi}^{\text{III}}_{1/3})\text{Bi}^{\text{V}}\text{O}_{6-\delta}$.

Ces résultats sont intéressants car ils mettent en lumière la possibilité d'occuper les sites B par des cations mixtes, en particulier par le Bismuth aux degrés d'oxydation III et V, le Baryum étant en site A.



Représentation de la structure pérovskite ABO_3 . Les octaèdres BO_6 , reliés par des sommets, piègent l'ion A en coordination 12.

Les principaux résultats bibliographiques structuraux concernant les composés BaBiO_3 et " $\text{Ba}_2\text{BiO}_{4+\delta}$ " sont résumés dans le tableau I. 1 et I. 2 respectivement.

Atomes	Sites	x	y	z	β (Å ²)
Ba	4(i)	0.5045(12)	0	0.2468(19)	0.6(1)
Bi(1)	2(a)	0	0	0	0.8(2)
Bi(2)	2(c)	0	0	0.5	-0.4(2)
O(1)	4(i)	0.0604(9)	0	0.2608(17)	1.5(3)
O(2)	8(j)	0.2613(9)	0.2552(2)	-0.0334(4)	2.0(2)

Tableau I. 1 : Résultats structuraux (47) concernant BaBiO₃

$$GS I2/m R = 6.15 R_w = 8.54$$

$$a = 6.181(1) \text{ \AA}$$

$$b = 6.136(1) \text{ \AA}$$

$$\beta = 90.17(1))$$

$$c = 8.670(1) \text{ \AA}$$

Atomes	Sites	x	y	z	β (Å ²)
Ba	8(c)	0.25	0.25	0.25	1.3(1)
Ba _{0.67} Bi _{0.33}	4(b)	0.5	0.5	0.5	0.9(1)
Bi	4(a)	0	0	0	1.0(1)
O	24(e)	0.20	0	0	1.6(2)

Tableau I. 2 : Résultats structuraux (45) concernant Ba₂BiO_{4+ δ}

$$a = 8.7760(1) \text{ \AA}, GS Fm \bar{3}m R_{Bragg} = 0.016$$

La substitution du Baryum par le Strontium dans " Ba₂BiO_{4+ δ} " a été étudiée et montre qu'on obtient un vaste domaine de solution solide, apparemment de symétrie cubique (type double pérovskite A₂BB'O₆).

Une étude du diagramme ternaire Bi₂O₃ - BaO - SrO a donc été entreprise afin de délimiter ce domaine de solution solide " double pérovskite ".

Enfin nous avons abordé la résolution structurale sur poudre, par la méthode de Rietveld de quelques compositions de la ligne " Ba₂BiO_{4+ δ} - BaSrBiO_{4+ δ} ".

III. 2. Rappels bibliographiques

Un nombre important de systèmes Bi_2O_3 - MO a fait l'objet d'études approfondies au laboratoire notamment par P. CONFLANT. Parmi ceux-ci figurent les systèmes binaires Bi_2O_3 - SrO (41) et Bi_2O_3 - BaO (48) dont nous rappellerons brièvement les résultats essentiels.

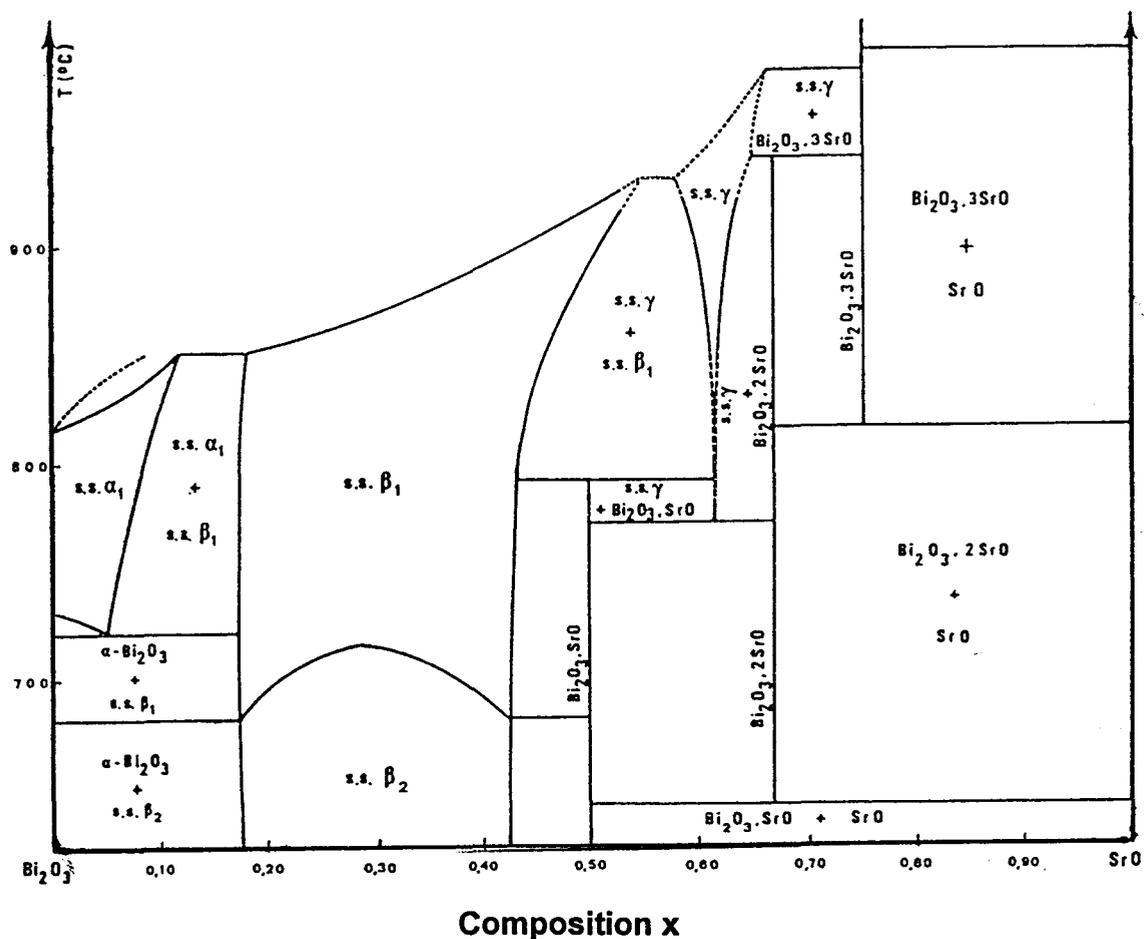


diagramme d'équilibre du système Bi_2O_3 - SrO

Les systèmes Bi_2O_3 - BaO et Bi_2O_3 - SrO sont qualitativement très proches. Ils présentent tous deux des solutions solides lacunaires en anions dans un domaine couvrant, à haute température environ le tiers du diagramme; tout comme à haute température, celles-ci présentent à température ambiante, une symétrie rhomboédrique.

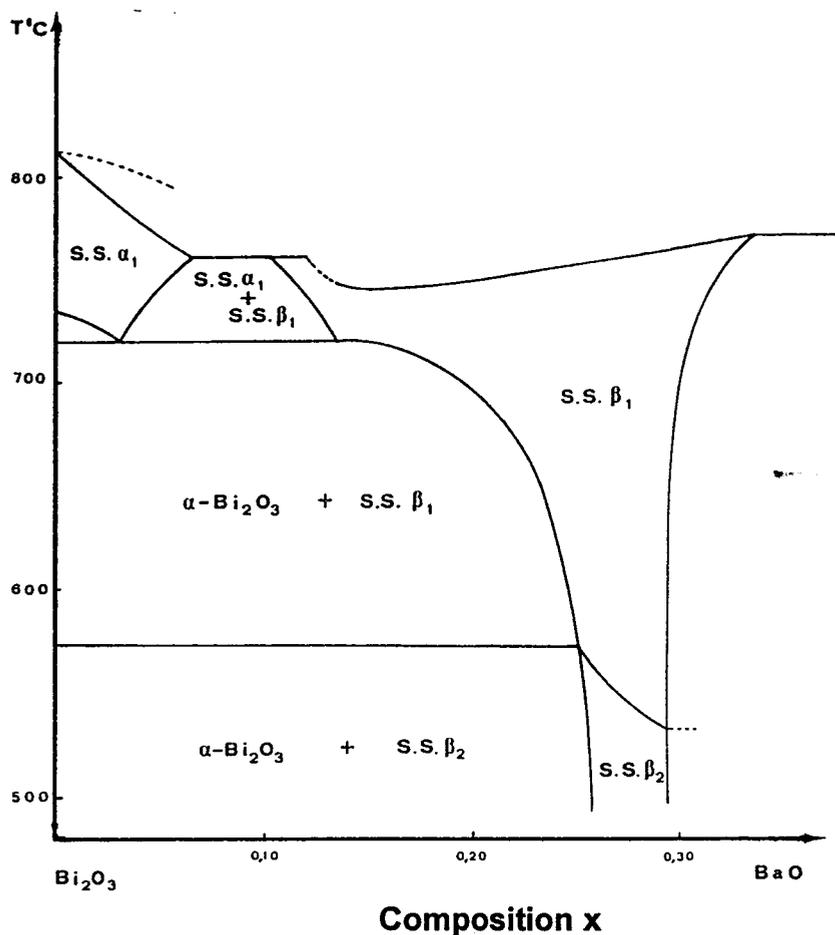


diagramme d'équilibre du système $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x} - \text{BaO}_x$ $0 < x < 0.31$

III. 3. Synthèses et étude préliminaire du ternaire Bi_2O_3 -SrO-BaO

L'investigation du ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{SrO}$ a été abordée dans le cadre d'une étude systématique des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{MO}$ ($M = \text{Ca}, \text{Ba}$) entreprise au laboratoire. La synthèse des différentes compositions du ternaire étudié, est effectuée à partir d'oxyde de Bismuth, de carbonates de Baryum et de Strontium mélangés dans les proportions stoechiométriques désirées, puis traités à 900°C en creusets d'alumine.

L'étude de la ligne $\text{Ba}_2\text{BiO}_{4+\delta} - \text{BaSrBiO}_{4+\delta}$ a montré l'existence d'une solution solide type double pérovskite, avec deux domaines cubiques séparés par un domaine monoclinique, dans lesquels le Bismuth présente systématiquement un degré d'oxydation mixte. Nous avons donc cherché à préciser l'extension de ces domaines au sein du ternaire.

Une étude préliminaire (figure III. 1) a été réalisée par l'exploration des pseudo-binaires suivants : $\text{BaBiO}_3 - \text{SrO}$, $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$ et " $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{O}_4$ " - Bi_2O_3 .

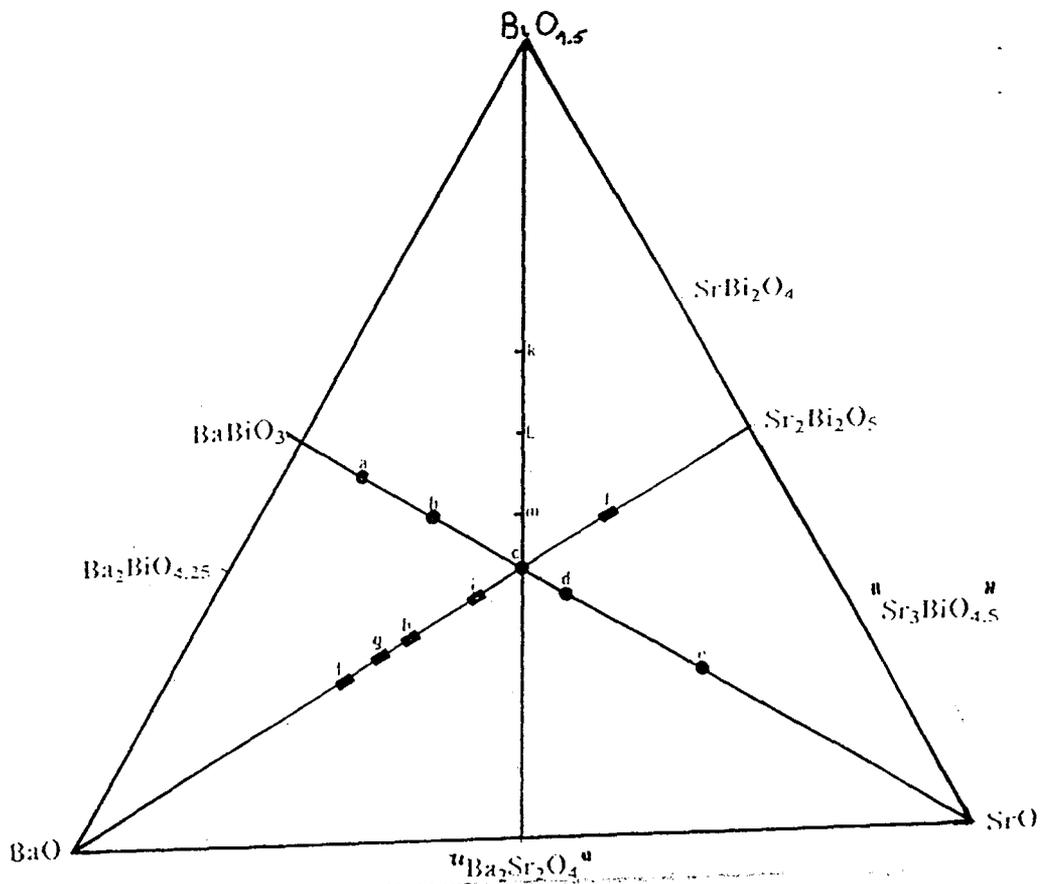
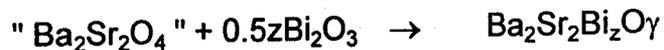
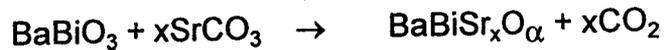


Figure III. 1 : Diagramme $\text{BiO}_{1.5}$ - SrO - BaO

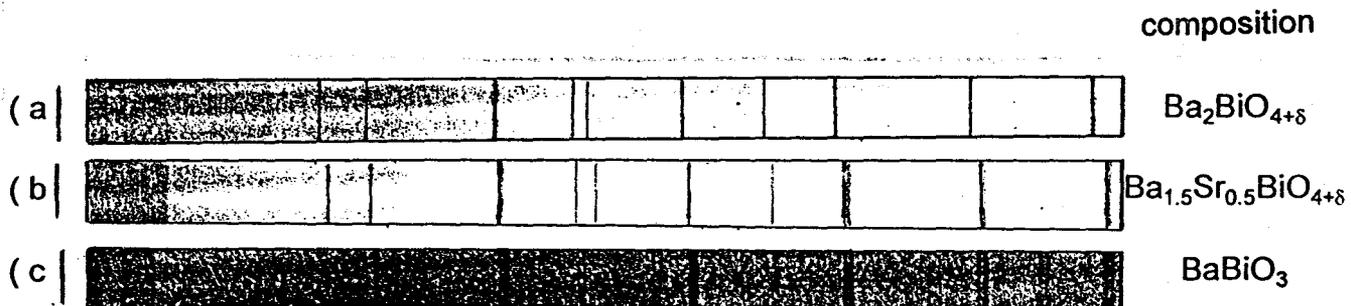
* Lignes BaBiO_3 - SrO, $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ - BaO et " $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{O}_4$ " - Bi_2O_3

Les mélanges sont réalisés respectivement selon les stoechiométries :



Clichés des R.X de référence :

phase type BaBiO_3 (a), phase double pérovskite cubique (b), Phase double pérovskite (déformation monoclinique) (c).



Les résultats sont rassemblés dans le tableau III. 3.

Points représentatifs	Composition en % mol. (BaO/BiO _{1.5} /SrO)	Phases présentes
a	45/45/10	phase type BaBiO ₃
b	40/40/20	double pérovskite monoclin.
c	33/33/33	double pérovskite cubique
d	30/30/40	double pérovskite monoclin.
e	20/20/60	double pérovskite cub.+ Sr(OH) ₂
f	60/20/20	double pérovskite cub.+ BaCO ₃
g	54/23/23	double pérovskite cubique
h	50/25/25	double pérovskite cubique
i	40/30/30	double pérovskite cubique
j	20/40/40	phase type BaBiO ₃ + Sr(OH) ₂
k	20/60/20	phase type BaBiO ₃ fondue à 900°C
l	25/50/25	phase type BaBiO ₃ + Bi ₂ O ₃
m	20/40/20	phase type BaBiO ₃

Tableau III. 3 : Principaux résultats des compositions étudiées du diagramme BaO - SrO - BiO_{1.5}

Une vingtaine de compositions ont ensuite été synthétisées afin de délimiter le domaine de solution solide double pérovskite; le diagramme figure III. 2 donne les points figuratifs des principales compositions préparées, les résultats de l'identification sont rassemblés dans le tableau III. 4.

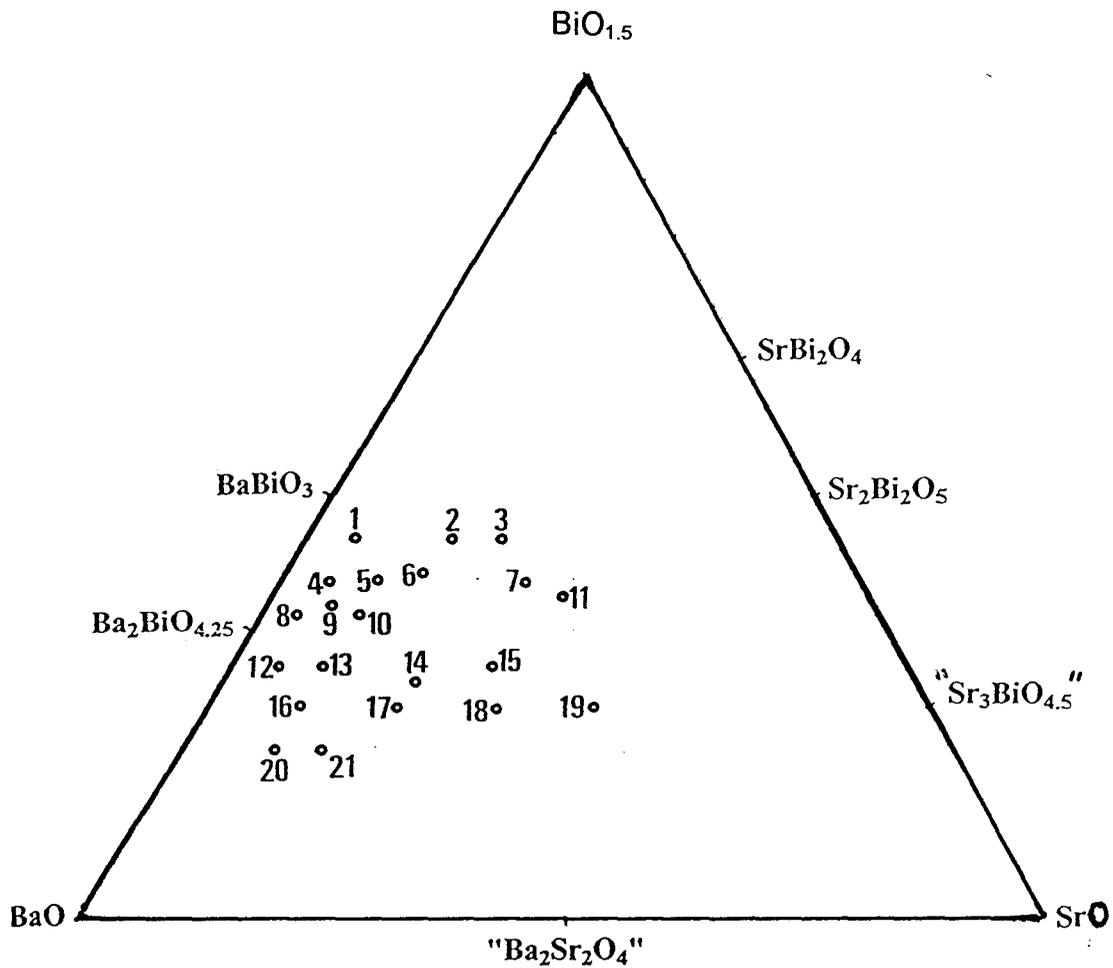


Figure III. 2 : Points figuratifs des principales compositions étudiées
dans le diagramme

La substitution partielle du Baryum par le Strontium dans le composé $\text{Ba}_2\text{BiO}_{4+\delta}$ met en évidence une solution solide continue de structure type pérovskite multiple, et permet de proposer les limites du domaine de solution solide (figure III.3).

Points représentatifs	Compositions en %Mol. (BaO / BiO _{1,5} / SrO)	Phases présentes
1	50/45/5	BaBiO ₃ monoclinique
2	40/45/15	BaBiO ₃ + ?
3	35/45/20	BaBiO ₃ + ?
4	55/40/5	double pérovskite monoclinique
5	50/40/10	double pérovskite monoclinique
6	44/42/14	double pérovskite monoclinique
7	35/40/25	double pérovskite monoclinique
8	60/36/4	double pérovskite cubique
9	56/37/7	double pérovskite monoclinique
10	54/36/10	double pérovskite monoclinique
11	32/38/30	double pérovskite monoclinique + ?
12	65/30/5	double pérovskite cubique
13	60/30/10	double pérovskite cubique
14	52/28/20	double pérovskite monoclinique
15	43/30/27	double pérovskite cubique
16	65/25/10	double pérovskite monoclinique
17	55/25/20	double pérovskite cubique
18	45/25/30	double pérovskite cubique + Sr(OH) ₂
19	35/25/40	double pérovskite cubique + Sr(OH) ₂
20	70/20/10	double pérovskite cubique + BaCO ₃
21	65/20/15	double pérovskite cubique + BaCO ₃

Tableau III. 4 : Identification des compositions préparées

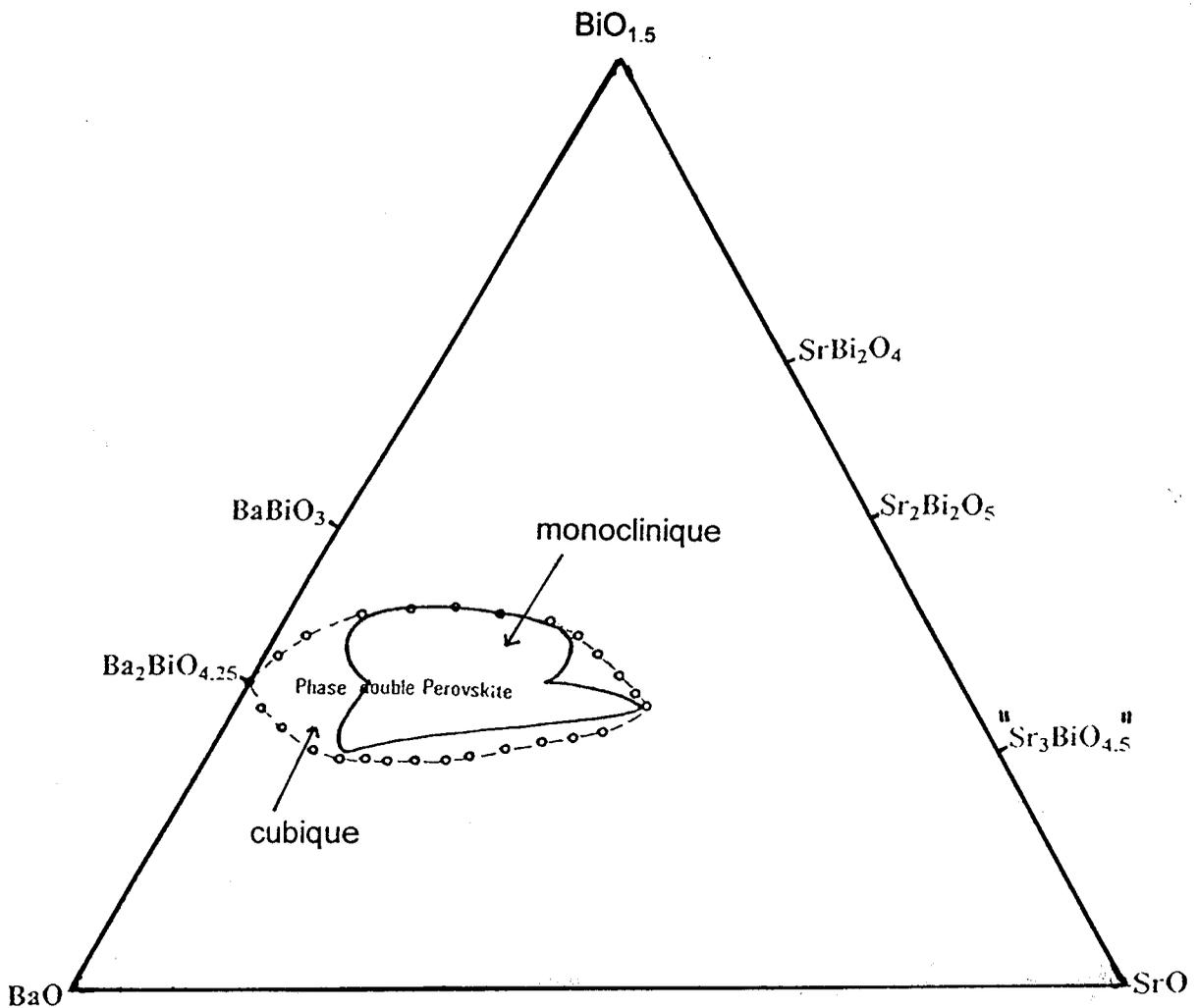


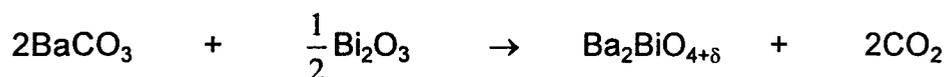
Figure III. 3 : limites identifiées de la solution solide double pérovskite

Conclusion

L'étude du système $\text{BiO}_{1.5}$ - SrO - BaO a permis de mettre en évidence une solution solide double pérovskite, de symétrie cubique ou monoclinique, correspondant à la formulation $\text{Ba}_2 (\text{Ba}_{2/3}\text{Bi}^{3+}_{1/3}) \text{Bi}^{5+} \text{O}_{5.67}$. Elle s'étend dans un large domaine de composition; l'étude cristallographique à température ambiante des échantillons trempés à l'air, montre qu'il faut atteindre une température de synthèse de 900°C pour obtenir la solution solide double pérovskite. Les diffractogrammes X, rendent compte d'une diminution des paramètres de maille lorsque le taux de substitution du baryum par le strontium augmente.

III. 4. Synthèse et identification de $Ba_2BiO_{4+\delta}$

Par réaction à l'état solide des réactifs $BaCO_3$ et Bi_2O_3 , la synthèse de $Ba_2BiO_{4+\delta}$ a été effectuée selon le schéma :



Le mélange est porté, dans une première étape, à $700^\circ C$ afin de décomposer lentement le carbonate; celle-ci est suivie d'un second traitement thermique de 5 jours à $900^\circ C$, avec broyages et trempes intermédiaires. Un cliché de diffraction X sur poudre montre qu'on obtient une phase cubique pure (figure III. 4)

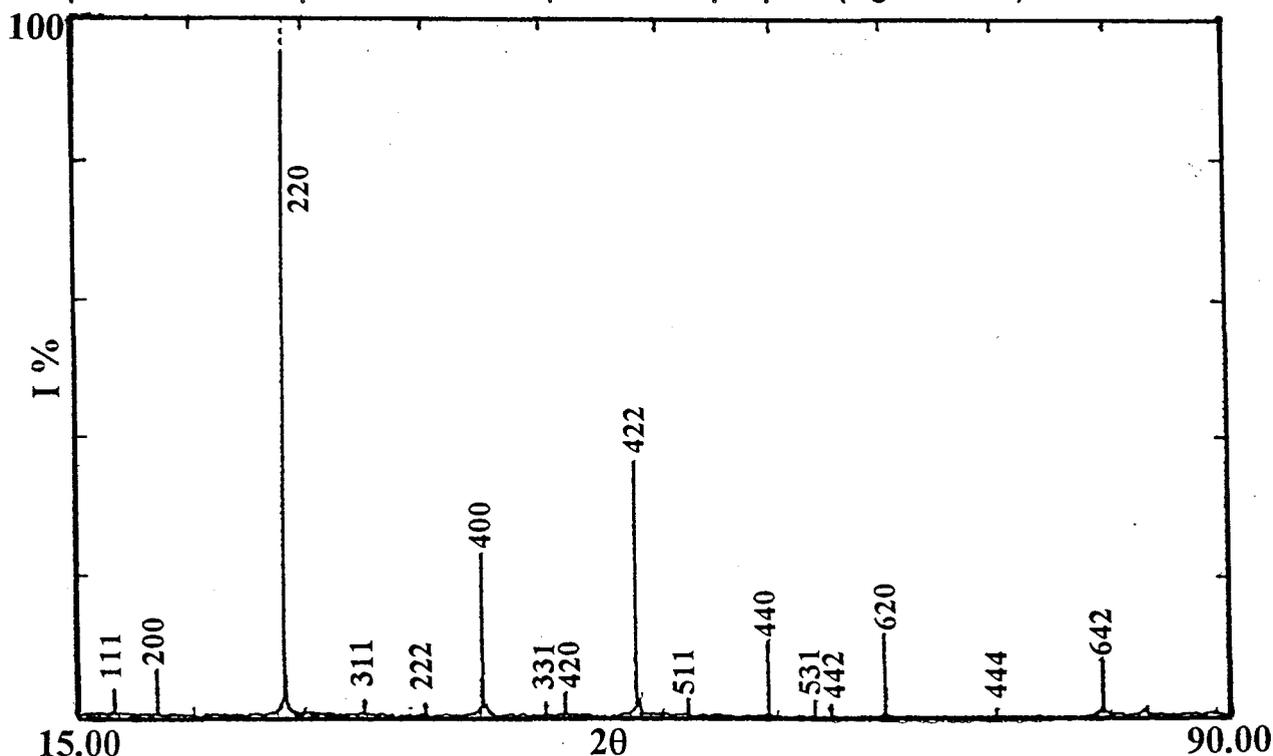


Figure III. 4 : Spectre de poudre du composé $Ba_2BiO_{4+\delta}$

Le paramètre de maille obtenu par indexation du cliché de poudre, étalonné par KCl, vaut : $a = 8.759(1)\text{\AA}$

L'évaluation du taux éventuel de Bi^{5+} repose sur des dosages du bismuth total par complexométrie, et du Bi^{5+} par iodométrie.

* Dosage des ions Bi^{5+}

Dans un Erlenmeyer on dissout 0.1g d'échantillon dans 5ml d'acide chlorhydrique (37%), auquel on ajoute une solution d'iodure de potassium KI en excès (50ml, 80g/l).

La réaction est : $\text{Bi}^{5+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{Bi}^{3+}$

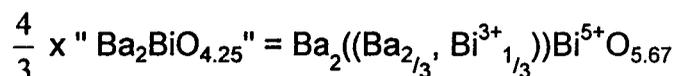
On dose ensuite l'iode formée par une solution de thiosulfate (N/10)

* Dosage du bismuth total

Le dosage du bismuth total se fait à l'aide d'une solution d'E.D.T.A :

On solubilise 0.1g d'échantillon dans 2ml d'acide nitrique R.P, 5ml d'eau oxygénée, puis on complète à 200ml d'eau distillée (pH \approx 1). L'orange de xylénol est utilisé comme indicateur coloré.

Après dosages, le pourcentage de Bi^{5+} dans le composé 2Ba/1Bi a pour valeur 74(2)% soit $x = 0.74(2)$ dans la formule brute $\text{Ba}_2(\text{Bi}^{3+}_{0.25} \text{Bi}^{5+}_{0.75})\text{O}_{4.25}$; ce résultat corrobore les données bibliographiques (45), et le cliché de diffraction X confirme la symétrie cubique de la double pérovskite, de formulation :



III. 4. a. Analyses thermiques (A.T.G et D.X.H.T)

Un cliché de diffraction des rayons X en fonction de la température (figure III. 5), révèle une évolution à environ 680°C; elle correspond à la décomposition intermédiaire de la phase double pérovskite " $\text{Ba}_2\text{BiO}_{4.25}$ " en carbonate de baryum et en une phase monoclinique type BaBiO_3 . Ce mélange polyphasé, évolue à nouveau vers une phase double pérovskite dès 760°C. Ceci montre que $\text{Ba}_2\text{BiO}_{4.25}$ préparé à 900°C, est métastable de l'ambiante jusqu'à 680°C.

Une analyse thermogravimétrique, effectuée sous oxygène, pour éviter toute intervention parasite de CO_2 (figure III. 6 a) montre une perte massique d'environ 1% dans le domaine de température de 600 - 780°C. Cette perte correspond à la décomposition de la double pérovskite selon le schéma :



Elle a été confirmée par une étude thermique sous Hélium.

Ce schéma réactionnel est en bon accord avec les résultats expérimentaux, en considérant une réduction d'environ 25% ($x = 2.96$).

Une A.T.G (figure III. 6 b) effectuée sous air montre un gain de masse entre 600 et 750°C, résultant de la carbonatation de BaO en BaCO_3 .

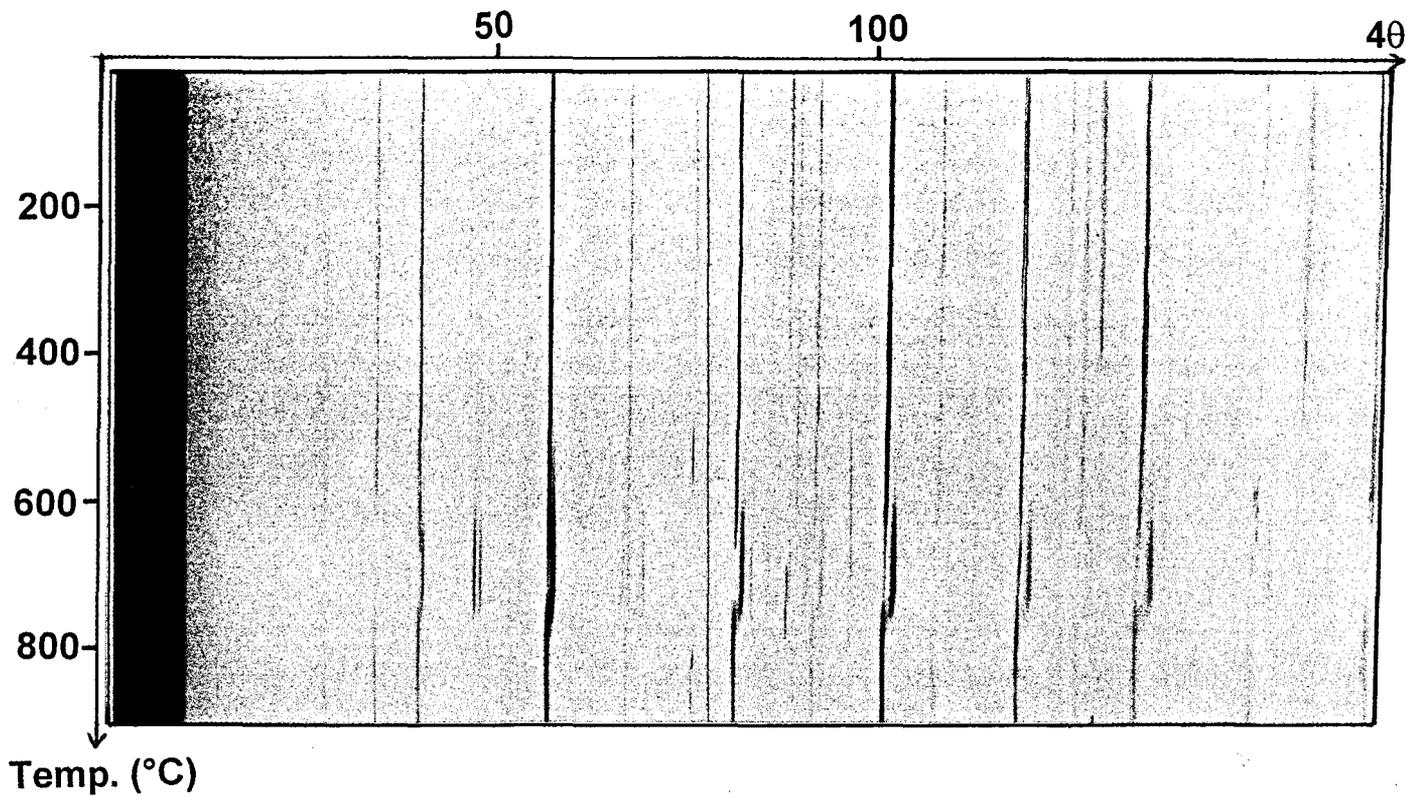


Figure III. 5 : Cliché de D.X.H.T du composé $\text{Ba}_2\text{BiO}_{4.25}$

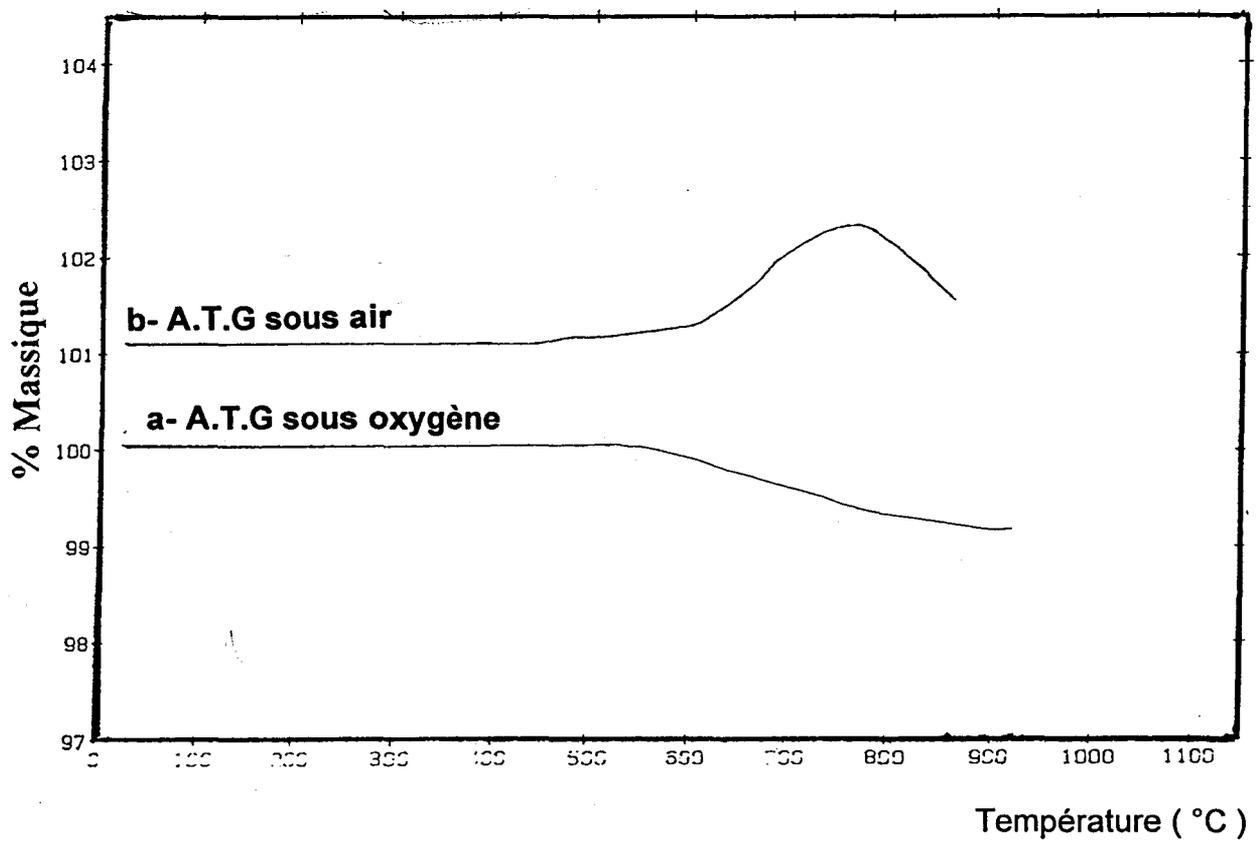


Figure III. 6 : A.T.G du composé $\text{Ba}_2\text{BiO}_{4.25}$

III. 4. b. Etude de la conductivité

L'évolution de la conductivité (figure III. 7) au cours de l'ensemble des cycles chauffage - refroidissement de l'échantillon " $Ba_2BiO_{4.25}$ ", s'interprète à l'aide des résultats obtenus lors de l'étude du comportement thermique (A.T.G, D.X.H.T).

Au chauffage, deux types d'évolution de la courbe $\log \sigma = f(1/T)$ sont observés : jusqu'à $560^\circ C$, un premier domaine sensiblement linéaire caractérise la forme trempée de la double pérovskite; l'énergie d'activation est de l'ordre de 0.39 eV. La diminution de la conductivité au delà de $560^\circ C$ traduit la disparition de la phase cubique $Ba_2BiO_{4.25}$ et l'apparition du mélange polyphasé $BaBiO_3$ et $BaCO_3$ du au phénomène de décomposition et de carbonatation.

L'écart observé, pour une même température, entre la conductivité au chauffage et au refroidissement peut caractériser la décomposition de $Ba_2BiO_{4.25}$ en $BaBiO_3$.

Une mesure du nombre de transport, effectuée sur la phase double pérovskite $Ba_2BiO_{4.25}$ ($t O^{2-} = 0.04$), nous permet de conclure que ce matériau a une conduction d'origine essentiellement électronique.

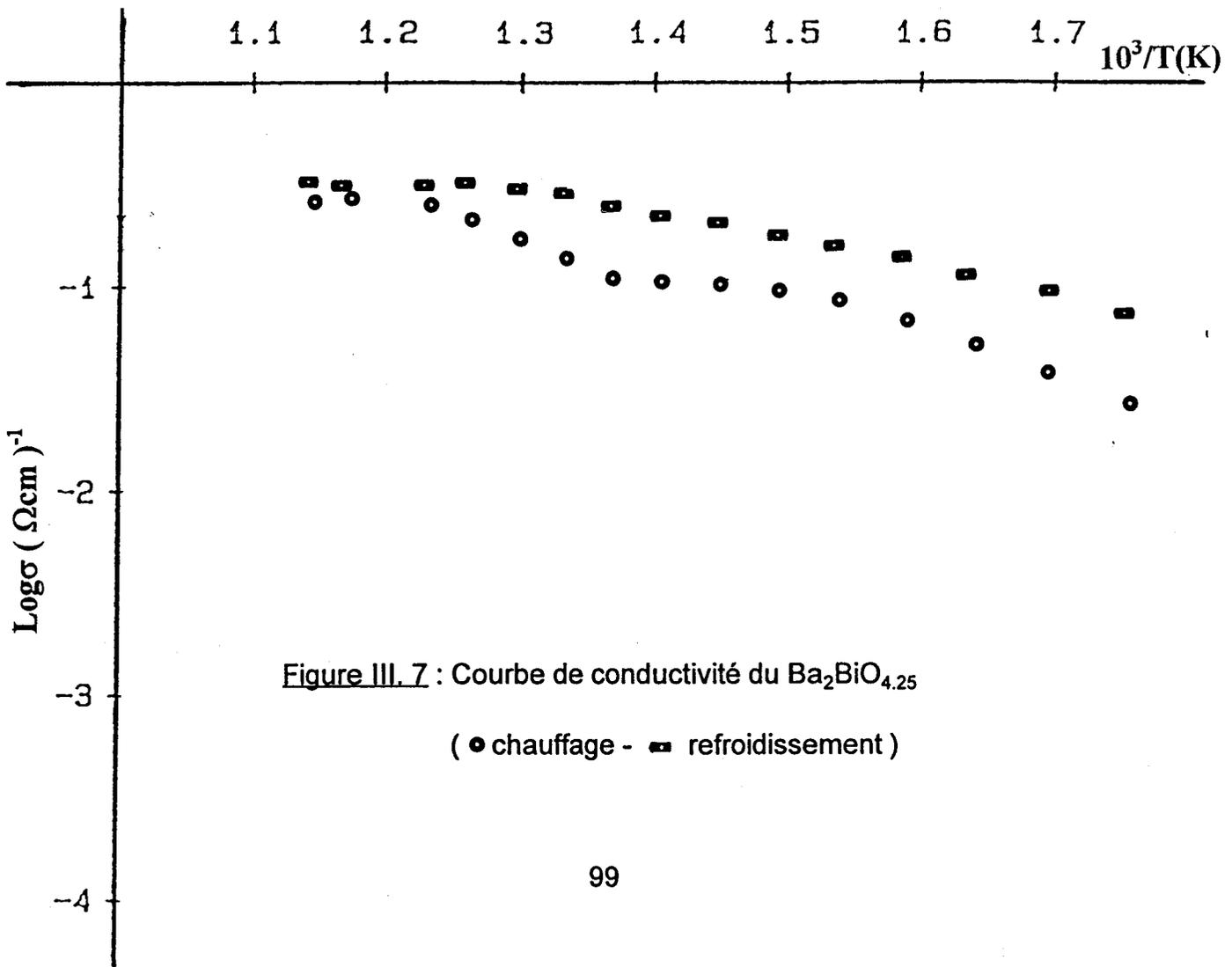


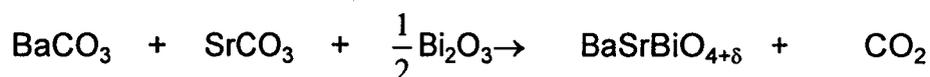
Figure III. 7 : Courbe de conductivité du $Ba_2BiO_{4.25}$

(● chauffage - ■ refroidissement)

III. 5. Etude du composé BaSrBiO_{4.25}

III. 5. a. Synthèse à l'état solide

Utilisant les mêmes conditions de synthèse que pour Ba₂BiO_{4.25} (prétraitement à 750°C, puis traitement de 5 jours à 900°C), nous avons essayé de substituer un baryum par un Strontium; le mélange est réalisé selon la stoechiométrie suivante :



Le cliché de diffraction X sur poudre montre qu'on obtient également un spectre caractéristique d'une phase cubique pure non signalée à ce jour, (figure III. 8). Après indexation du cliché, étalonné par KCl, le paramètre de maille affiné est :

$$a = 8.643(1) \text{ \AA}$$

Le dosage du Bi⁵⁺ a conduit à un pourcentage de 75%, la formulation est donc BaSrBi³⁺_{0.25}Bi⁵⁺_{0.75}O_{4.25}.

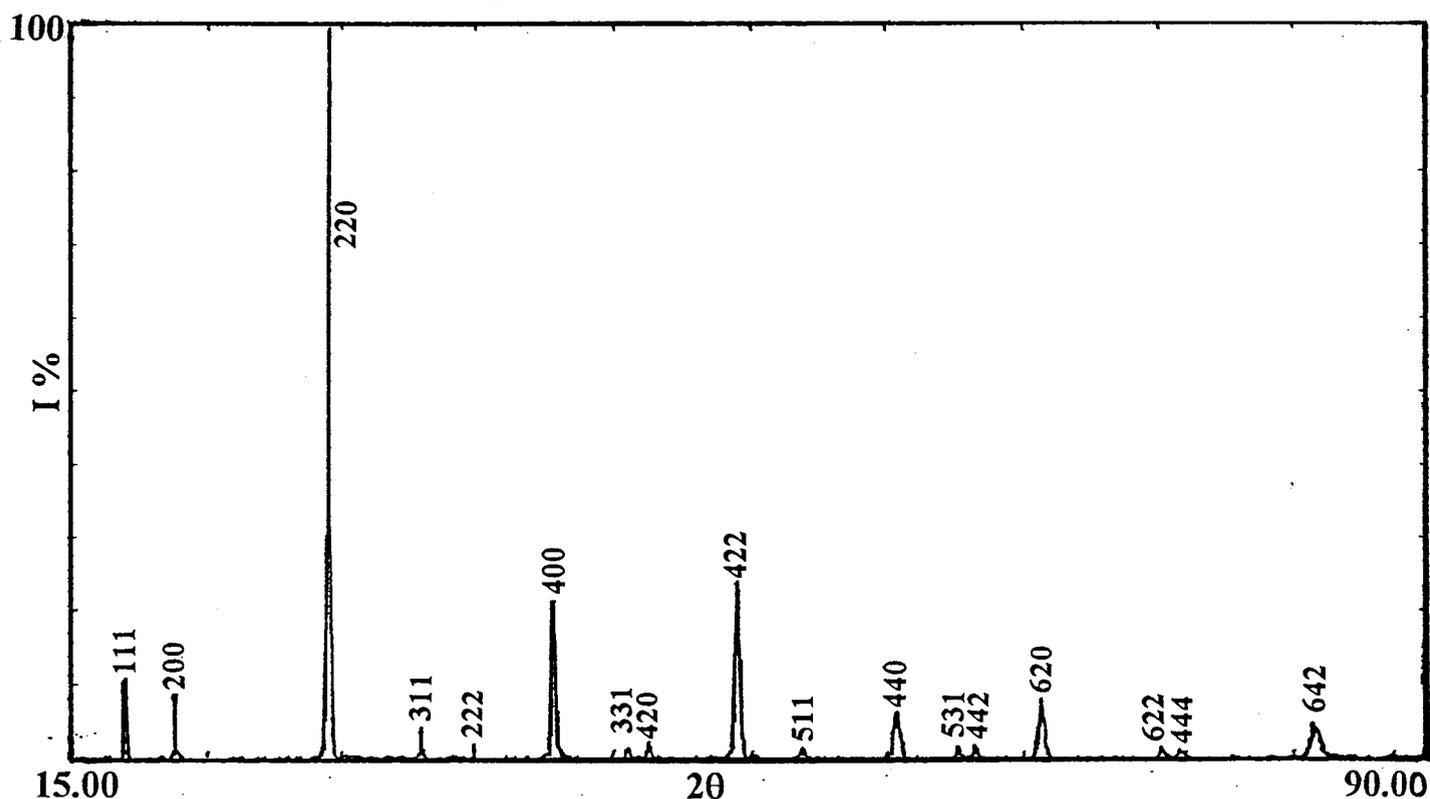


Figure III. 8 : Spectre de poudre de la phase BaSrBiO_{4.25}

Liste de raies de diffraction du composé BaSrBiO_{4.25}

h k l	d _{obs}	d _{cal}	I _{rel} (%)
1 1 1	4.9844	4.9900	10.98
2 0 0	4.3202	4.3215	8.88
2 2 0	3.0566	3.0558	100.00
3 1 1	2.6029	2.6060	4.40
2 2 2	2.4956	2.4950	< 1
4 0 0	2.1607	2.1607	19.09
3 3 1	1.9833	1.9828	2.30
4 2 0	1.9337	1.9326	3.17
4 2 2	1.7643	1.7639	20.06
5 1 1	1.6632	1.6632	< 1
4 4 0	1.5228	1.5278	7.17
5 3 1	1.4609	1.4602	< 1
4 4 2	1.4406	1.4405	< 1
6 2 0	1.3667	1.3666	6.22
6 2 2	1.3032	1.3031	<1
4 4 4	1.2481	1.2480	<1
6 4 2	1.1553	1.1551	4.70

Nous avons étudié l'évolution de la teneur en Bi⁵⁺ dans le matériau en fonction du temps de traitement, à la température standard de 900°C, par différents procédés :

*** Analyse des composés :**

Le tableau suivant présente l'évolution du taux du Bi⁵⁺:

Temps de trait. (h)	22	32	50	120	540
Taux du Bi ⁵⁺ (%)	30.45	40.47	69.14	75	84

Après chacun de ces traitements, nous avons obtenu le même cliché de poudre, seule une évolution de la coloration, qui passe du marron au jaune, a accompagné la variation du taux du Bi⁵⁺. Ce composé à structure double pérovskite

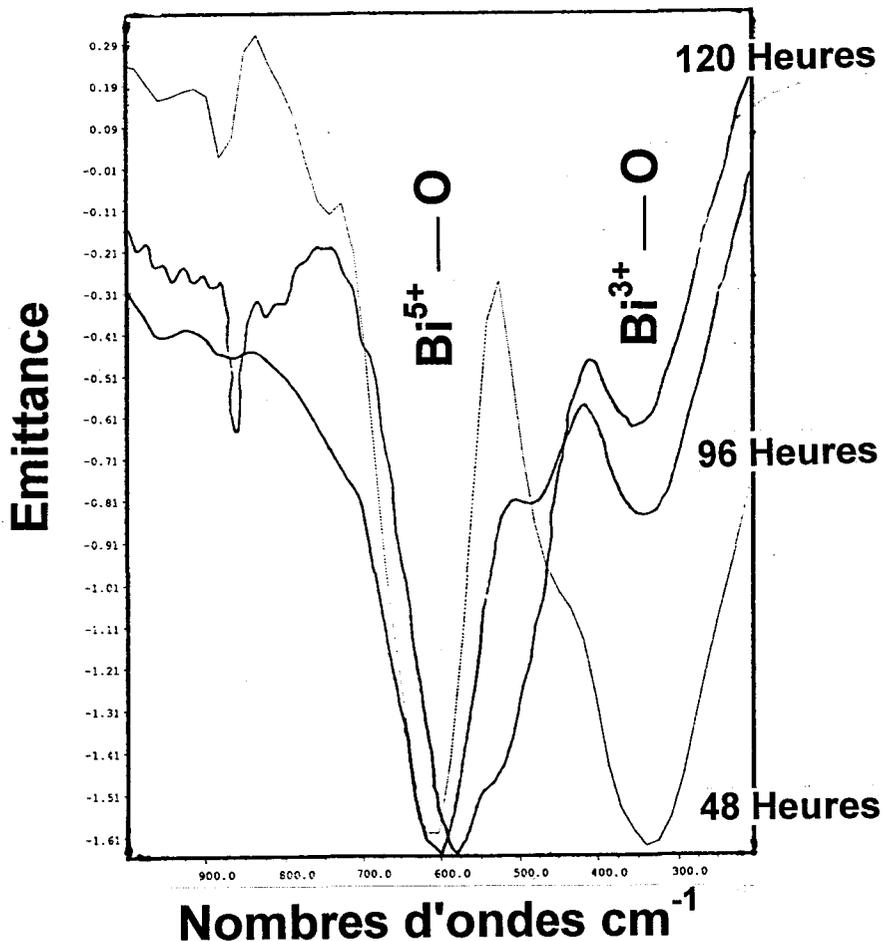
possède donc un degré d'oxydation mixte du bismuth, variable suivant son passé thermique.

Une évolution significative des paramètres de maille du composé $\text{BaSrBiO}_{4+\delta}$ est également observée, avec l'accroissement du temps de traitement.

$4 + \delta$	4.25	4.295
paramètre a en Å	8.643(1)	8.676(1)
Taux en Bi^{5+} (%)	75	84

• **Caractérisation par infra rouge :**

Les spectres infra-rouge sont enregistrés dans le domaine de fréquences de 200 - 1000 cm^{-1} au moyen d'un appareil Nicolet 510 FT - IR. Sur les spectres d'absorption, on observe les deux bandes caractéristiques des liaisons $\text{Bi}^{5+} - \text{O}$ et $\text{Bi}^{3+} - \text{O}$ (600 et 350 cm^{-1} respectivement) (49, 50), pour des échantillons ayant subi différents temps de traitement à 900°C. La bande d'absorption de la raie située à environ 350 cm^{-1} diminue lorsque le temps de traitement augmente, ce qui traduit une réaction d'oxydation au sein du matériau de Bi^{3+} en Bi^{5+} .



III. 5. b. Synthèse par chimie douce

*** Méthode sol/gel**

La synthèse du composé $\text{BaSrBiO}_{4.25}$ par la méthode sol/gel (51) a été effectuée selon le processus suivant :

A une solution aqueuse de 0.7l, contenant 54g (0.743mole) d'acide citrique monohydraté $\text{C}_5\text{O}_7\text{H}_8$, H_2O , 5.227g (0.02mole) de nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et 4.433g (0.02mole) de carbonate de strontium SrCO_3 , on ajoute 4.639g (0.01mole) de Bi_2O_3 dissout dans un léger excès d'acide nitrique concentré. On ajoute ensuite de l'ammoniaque, jusqu'à neutralité de la solution. Le précurseur "Ba/Sr/Bi" stable, est obtenu.

On dissout ensuite dans 0.1l de cette solution, 6g d'acrylamide, 0.6g de N-N'-méthylène-bis-acrylamide, 0.1ml de TEMED (N, N, N, N' - Tétraméthyl éthylène diamine $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$) et 1ml d'eau oxygénée (3%).

La solution est portée pendant 20 minutes à 80°C , puis à l'étuve pendant 24 heures à 150°C , au bout de ce temps on observe la formation d'un gel.

*** Décomposition thermique du précurseur :**

On procède, dans un premier temps, à un traitement thermique de 100°C à 500°C pendant 1000 minutes afin de décomposer tous les produits organiques.

Une deuxième étape : de 500°C à 900°C pendant 2000 minutes.

Une troisième étape : maintien à 900°C pendant 5 jours.

Il a été nécessaire de faire un traitement à 900°C et dans les même conditions que celles de chimie du solide, afin d'obtenir une phase pure et un taux de Bi^{5+} (75%) reproductible.

Un cliché de diffraction X sur poudre montre que le système de raies est typique d'une structure cubique, identique à celui de la phase obtenue précédemment par chimie du solide.

*** Méthode de coprécipitation :**

Une synthèse par coprécipitation des complexes organiques a été effectuée selon la stoechiométrie Ba/Sr/Bi; aucun abaissement de la température de synthèse n'est possible; la phase double pérovskite n'est obtenue pure qu'après traitement à

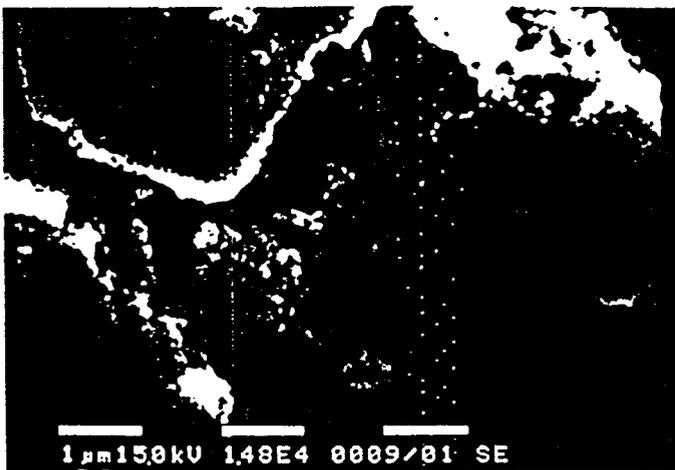
900°C. Apparemment ceci est indirectement dû à la stabilité des carbonates formés: BaCO_3 et SrCO_3 .

III. 5. c. Etude de la granulométrie

Les photographies réalisées au microscope électronique à balayage (M.E.B). de différents échantillons sont représentées sur la figure ci-dessous : Ils ont été synthétisés de la façon suivante :

- (1) méthode sol/gel.
- (2) méthode de coprécipitation.
- (3) mélange d'oxydes et de carbonates avec broyage dans l'alcool, suivi d'un traitement thermique.
- (4) mélange d'oxydes et de carbonates avec broyage à sec.

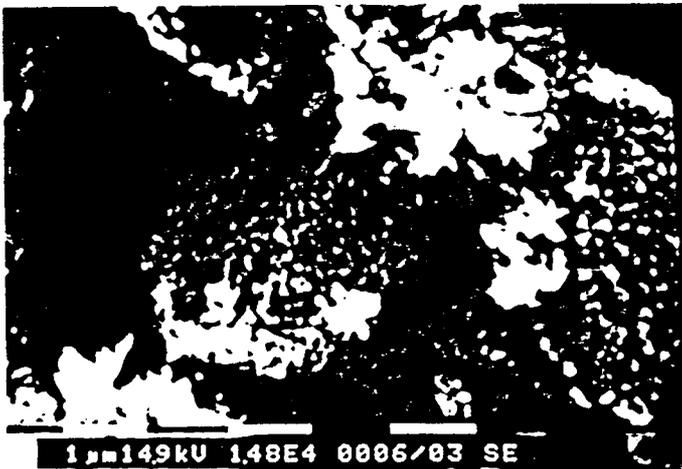
Après chauffage à 900°C, il n'a pas été possible d'obtenir un produit pulvérulent sans broyage, ce qui limite l'intérêt des trois premières méthodes, quand à la taille des grains; une meilleure cristallinité est cependant observable dans le cas de la synthèse par coprécipitation. Si les méthodes (2) (3) et (4) conduisent à une distribution comparable de la taille des particules, la méthode sol/gel produit des grains de taille nettement inférieure. Par ailleurs le cliché (3) montre un état de surface nettement plus divisé pour les grains obtenus.



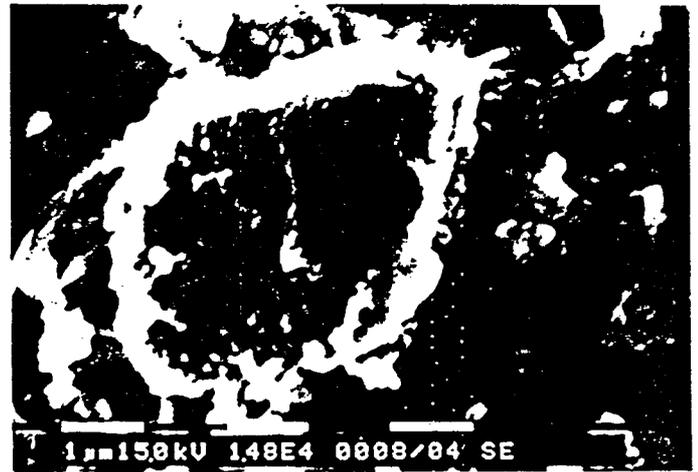
Cliché 1



Cliché 2



Cliché 3

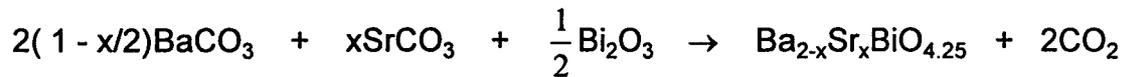


Cliché 4

Cliché prise au M.E.B pour le composé BaSrBiO_{4.25}

III. 6. Etude de la solution solide Ba_{2-x}Sr_xBiO_{4.25}

Les mélanges ont été effectués selon la stoechiométrie suivante :



Les échantillons de cette solution solide ont été réalisés dans les mêmes conditions de synthèse que celles de la phase pérovskite Ba₂BiO_{4.25}, (même temps de traitement) afin de conserver le même taux en Bi⁵⁺. Les clichés de diffraction X à température ambiante montrent l'obtention d'une solution solide de symétrie cubique pour $0 \leq x \leq 0.41$ et $0.7 \leq x \leq 1$.

Après indexation des clichés de diffraction X de ces compositions et affinements des paramètres, nous avons obtenu les résultats suivants :

Compos. x	0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4
a (Å)	8.759(1)	8.757(2)	8.755(2)	8.743(2)	8.734(3)	8.720(2)

Compos. x	0.41	0.7	0.75	0.8	0.9	1
a (Å)	8.718(3)	8.695(2)	8.671(2)	8.664(2)	8.660(3)	8.643(1)

Les résultats sont reportés sur la courbe d'évolution du paramètre de maille en fonction du taux de substitution (figure III. 9). La loi de Vegard n'est pas parfaitement vérifiée.

Dans le domaine $0.41 < x < 0.7$, une déformation du système cubique en monoclinique est observée.

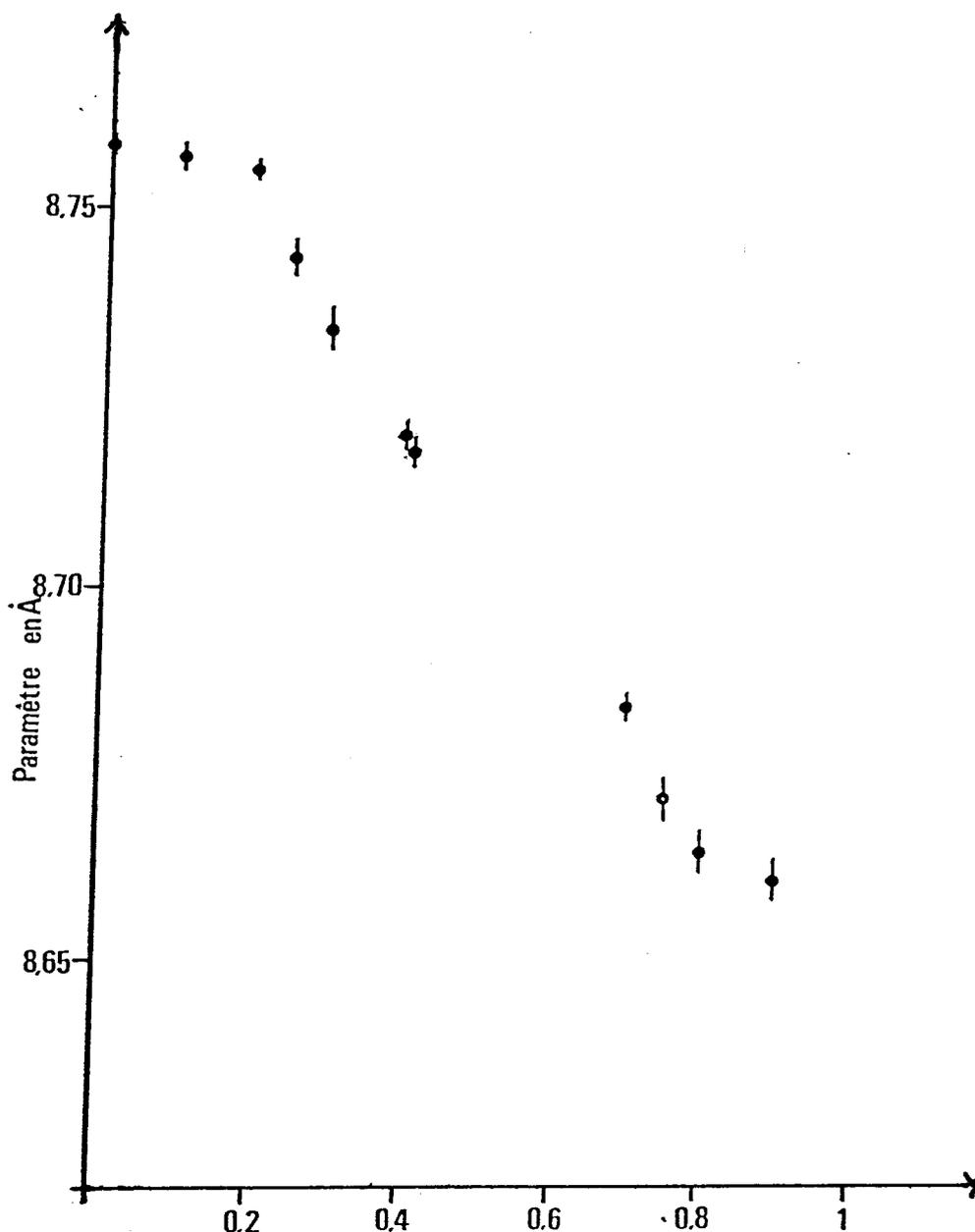


Figure III. 9 : Evolution du paramètre a (Å) en fonction du taux de substitution du baryum par le strontium dans



III. 7. Etude thermique de la phase monoclinique $Ba_{1.5}Sr_{0.5}BiO_{4.25}$

L'analyse thermogravimétrique (figure III. 10) du composé obtenu après traitement thermique à $900^{\circ}C$, de symétrie monoclinique (double pérovskite déformée), montre que la masse de l'échantillon passe par deux maxima, le premier se situe vers $250^{\circ}C$, le second vers $520^{\circ}C$: la première prise d'oxygène, passagère, résulte d'une transition de phase mise en évidence lors d'une étude par D.S.C, D.X.H.T et mesure de conductivité. Par contre, le second de ces phénomènes n'est pas visible, ni par diffraction X en fonction de la température, ni sur la courbe de conductivité.

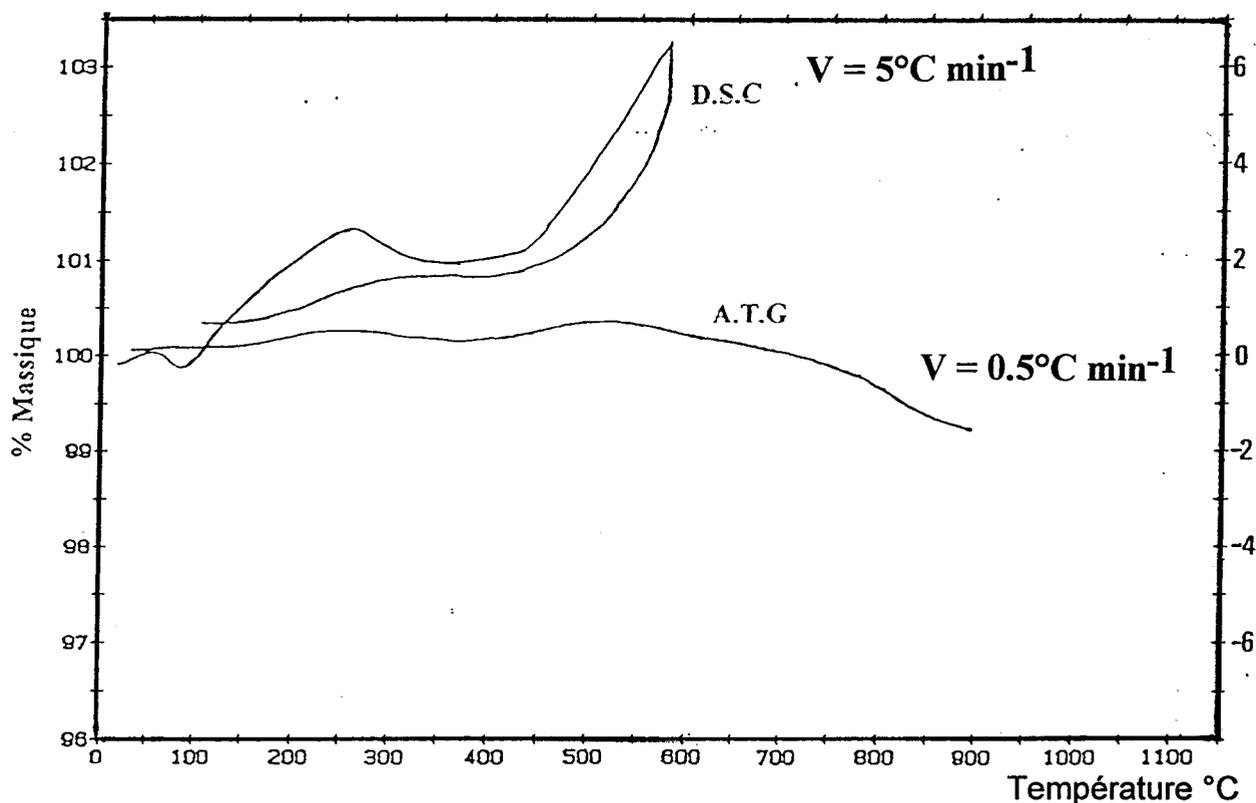


Figure III. 10 : A.T.G du composé $Ba_{1.5}Sr_{0.5}BiO_{4.25}$

Le cliché de diffraction X en fonction de la température (figure III. 11) , montre une transition de phase à environ $300^{\circ}C$, cette transition correspond au passage du système monoclinique au système cubique double pérovskite; après trempé depuis $400^{\circ}C$, on observe de nouveau la phase monoclinique de type double pérovskite. L'étude du matériau par D.S.C révèle quant à elle un large effet endothermique entre $250^{\circ}C$ et la température limite d'étude $575^{\circ}C$. La courbe $\log \sigma = f(T)$ (figure III. 12) présente deux domaines d'évolution de type Arrhenius avec un changement de pente vers $315^{\circ}C$.

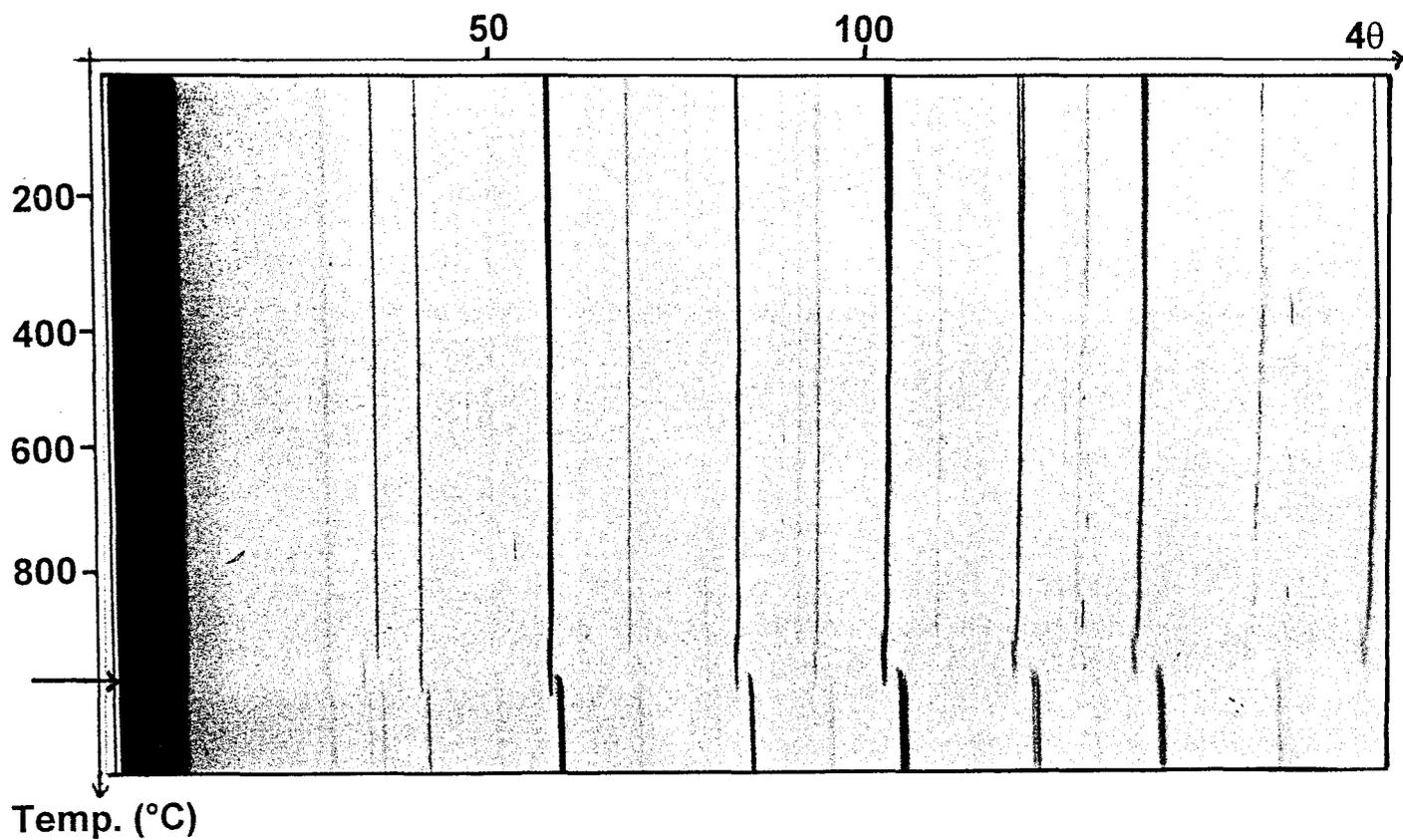


Figure III. 11 : Cliché de D.X.H.T du $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{BiO}_{4.25}$

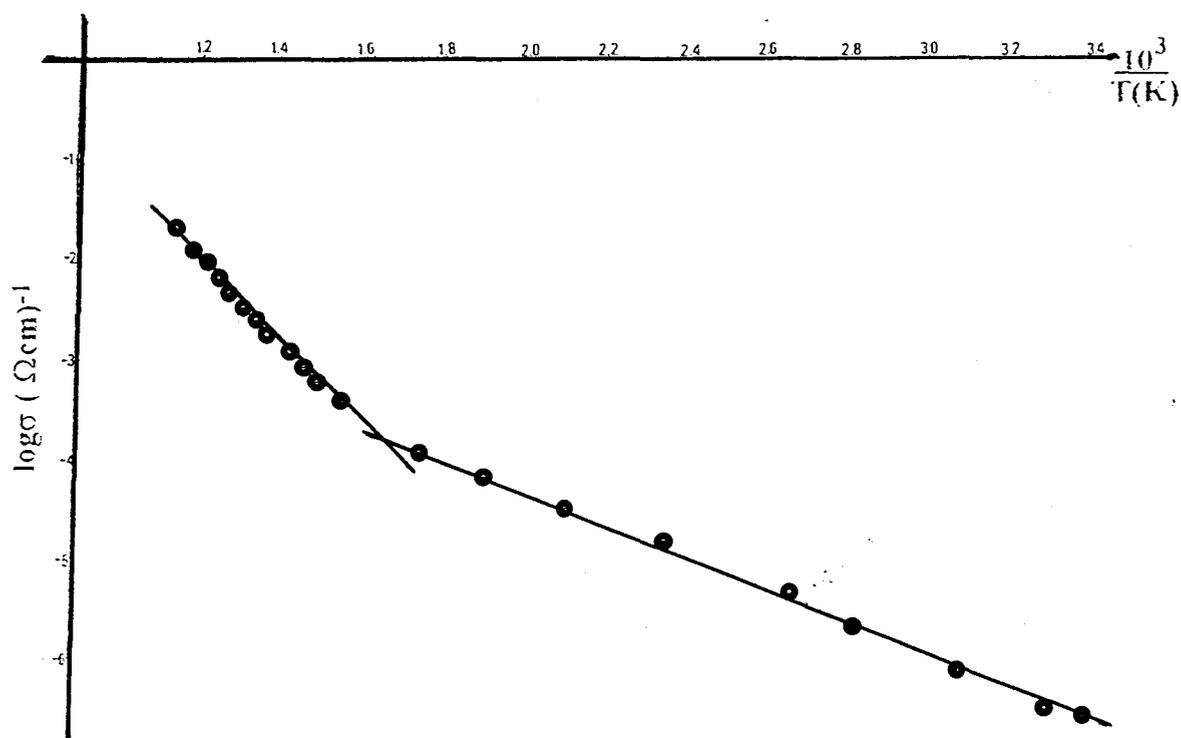


Figure III. 12 : Etude de conductivité du $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{BiO}_{4.25}$

III. 8. Etude de la conductivité de la série $Ba_{2-x}Sr_xBiO_{4.25}$

La métallisation des pastilles a été réalisée par l'intermédiaire d'un dépôt de laque d'or sous vide, les pastilles ont été frittées auparavant à leur température de synthèse.

Résultats

Une série de mesures a été effectuée dans l'intervalle de température 100 - 720°C, pour tous les échantillons appartenant à la solution solide type double pérovskite. Elles ont été réalisées tous les 20°C, après un temps de stabilisation d'une heure.

Pour un cycle de chauffage-refroidissement de trois échantillons, la mesure dure environ 48 heures.

Courbe $\log\sigma = f(10^3/T)$

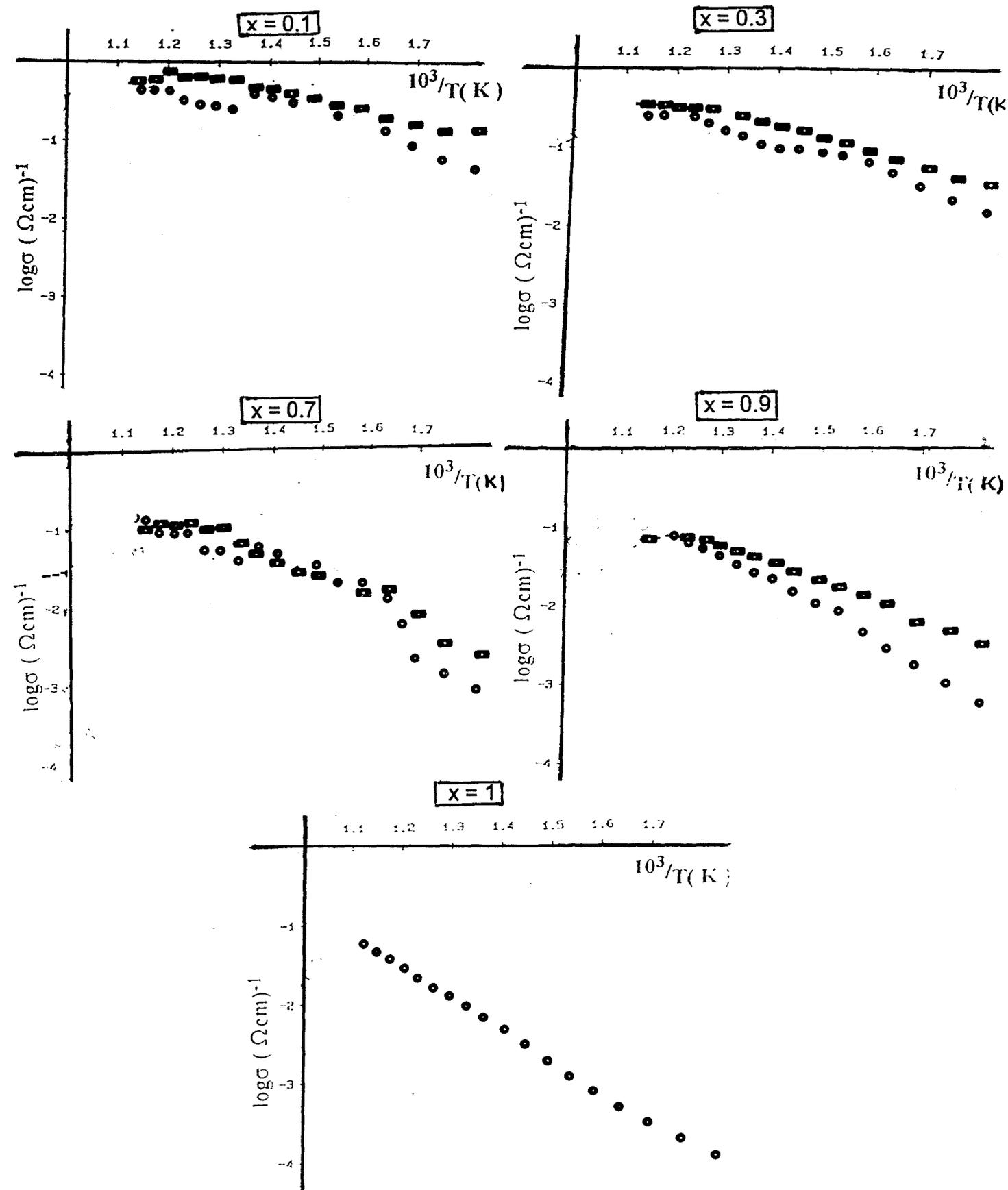
Les courbes obtenues au cours de l'ensemble des cycles chauffage - refroidissement des échantillons du domaine $Ba_2BiO_{4.25} \leftrightarrow BaBiSrO_{4.25}$ s'interprètent bien à l'aide des résultats obtenus lors de l'étude de leurs comportements thermiques.

L'évolution de la conductivité, pour une même température de 150°C, en fonction du taux de substitution dans le domaine double pérovskite cubique a été résumée dans le tableau suivant :

Composition.x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.7	0.8	0.9	1
$\log\sigma(\Omega\text{cm})^{-1}$	-2.6	-2.27	-2.84	-2.92	-3.66	-3.98	-4.25	-4.62	-5.01

La courbe $\log\sigma = f(x)$ (figure III. 13), montre une diminution régulière de la conductivité lorsque le taux de substitution du baryum par le strontium augmente.

Courbes de conductivité en fonction de la température de certaines compositions de la ligne $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{BiO}_{4+\delta}$



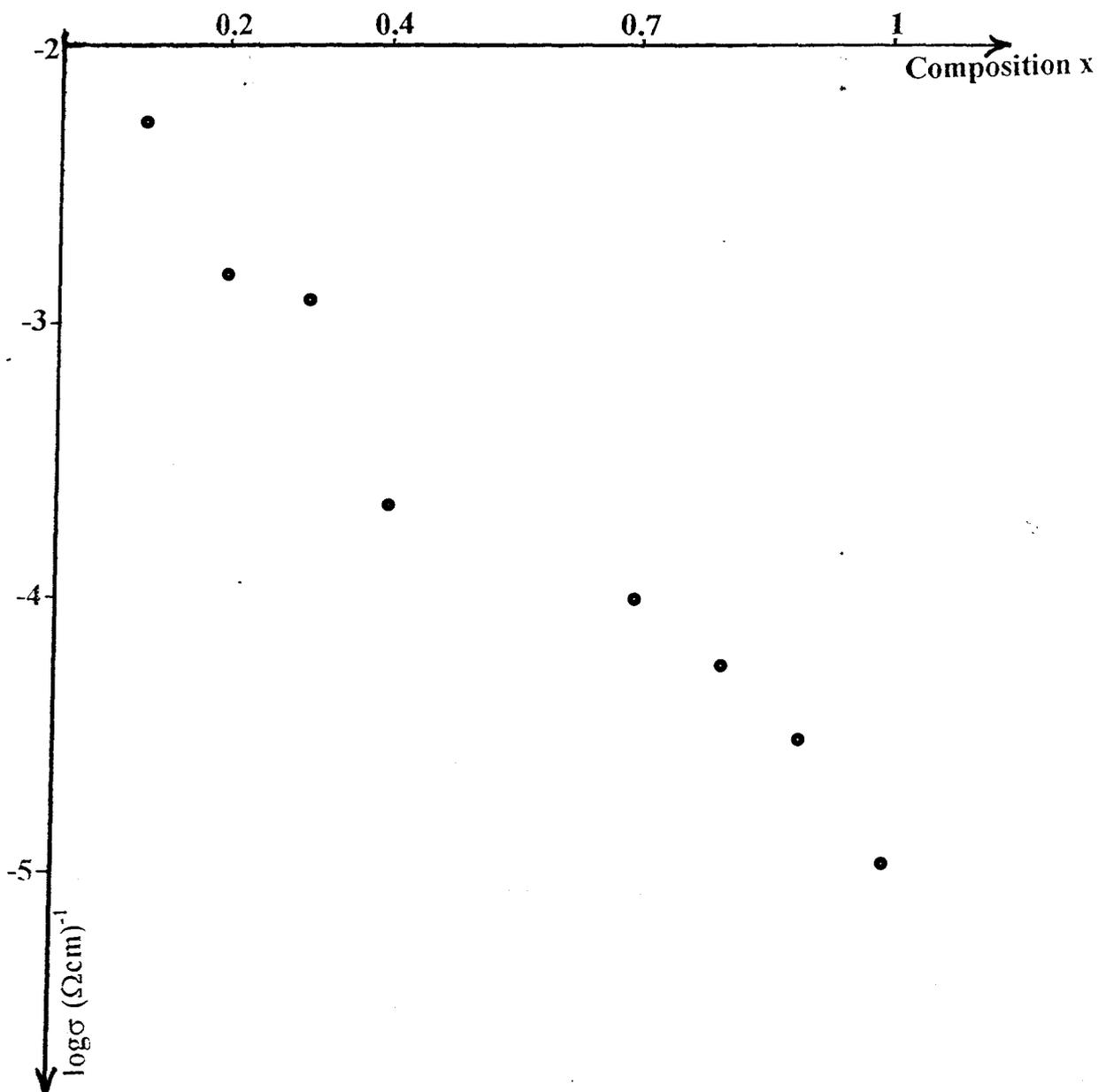


Figure III. 13 : Evolution de la conductivité en fonction de x
 (à la température de 150°C)

III. 9. Affinement des structures par la méthode de Rietveld

L'intérêt de la méthode de Rietveld, qui vient récemment d'être développée au laboratoire, est de permettre l'affinement d'une structure à partir du spectre de poudre.

III. 9. a. Généralités sur la méthode de Rietveld

L'information structurale, c'est à dire la répartition des atomes dans la maille, est contenue dans l'intensité diffractée que ce soit par diffraction X ou diffraction des neutrons.

Sur un diagramme de diffraction de poudre, quand un recouvrement important apparaît entre des réflexions adjacentes, il n'est pas possible d'obtenir directement l'intensité intégrée de chaque réflexion. En 1969, H. M. Rietveld (52) a décrit une méthode permettant d'extraire le maximum d'informations structurales à partir du profil du diagramme de diffraction.

III. 9. b. Principe de la méthode

Le caractère essentiel de la méthode est de considérer le profil d'un diagramme de poudre comme la somme de toutes les raies individuelles hkl, puis de considérer chaque point comme une observation. Les paramètres de la maille définissent la position angulaire de chaque réflexion de Bragg et un modèle approché de la structure est fourni de façon à estimer l'intensité de chacune de ces réflexions. Les contraintes d'ordre structural, associées à certains paramètres instrumentaux initiaux sont impliquées dans des cycles d'affinement jusqu'à ce que le meilleur compromis entre le diagramme observé, sur un domaine angulaire donné, et le diagramme calculé, fondé sur le modèle, soit atteint.

Un diagramme entier calculé est donc confronté au diagramme expérimental, point par point. L'intensité de la kⁱème réflexion de Bragg est donnée par l'expression :

$$I_k = S M_k L_k |F_k|^2 \quad (1)$$

où S est le facteur d'échelle, M_k la multiplicité de la réflexion, L_k le facteur de Lorentz polarisation et F_k le facteur de structure de formule :

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp (2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)) \exp (-B_j) \quad (2)$$

où x_j, y_j, z_j sont les coordonnées de l'atome j , B_j le facteur d'agitation thermique, f_j le facteur de diffusion atomique et N_j le taux d'occupation du site.

L'intensité diffractée I_k est distribuée sur un domaine angulaire centré sur la valeur de l'angle de Bragg correspondant. Le profil de la raie est calculé par une fonction sélectionnée parmi les cinq les plus couramment utilisées en diffraction (Gauss, Lorentz, Pearson VII, Voigt et Pseudo-Voigt) répertoriées par Young et Wiles (53). La dépendance angulaire des largeurs à mi-hauteur F_{WHM} des raies de diffraction est représentée par la forme quadratique suivante :

$$F_{WHM}^2 = Utg\theta^2 + Vtg\theta + W \quad (3)$$

où U, V et W sont des constantes.

En général plus d'une réflexion de Bragg contribue à l'intensité de la i ème position angulaire x_i , l'équation donnant l'intensité discrète calculée au point x_i s'écrit :

$$y_{ical}(x_i) = b(x_i) + \sum_k \phi(2\theta_i - 2\theta_k) I_k P_k \quad (4)$$

où $b(x_i)$ représente la contribution du fond continu, $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ est la fonction normalisée, caractérisant le profil des réflexions, qui représente les effets instrumentaux et d'éventuelles contributions microstructurales et P_k est le facteur d'orientation préférentielle.

III. 9. c. Les paramètres de l'affinement structural

Au cours de l'affinement structural par la méthode de Rietveld plusieurs paramètres, que l'on classe généralement en deux groupes sont autorisés à varier simultanément.

- Les paramètres du modèle " non structural ", qui regroupent les facteurs de profil, définissant les positions angulaires, les largeurs à mi-hauteur, l'asymétrie des pics de diffraction, les coefficients U, V et W de l'équation (3), le décalage de l'origine du diagramme, les paramètres de la maille élémentaire ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), le facteur d'asymétrie, les facteurs de forme caractéristiques des fonctions pseudo-Voigt et Pearson VII (η, m), les coefficients B_n d'un polynôme de degré 5 décrivant le fond continu, selon la relation

$$b(x_i) = \sum B_n 2\theta_i^n \quad (5)$$

- Les paramètres structuraux, qui définissent le contenu de l'unité asymétrique, le facteur d'échelle, les coordonnées sous forme fractionnaire x_j , y_j , z_j , les facteurs d'agitation thermique isotope B_j ou les facteurs d'agitation thermique anisotrope b_{ij} et le taux d'occupation N_j .

Il existe également, la possibilité d'affiner l'exposant G de la fonction correctrice P_k de l'orientation préférentielle des cristallines, qui sous deux formes :

- la forme usuelle employée par Rietveld (52)

$$P_k = \exp (-G\alpha^2)$$

- ou la forme plus ancienne mais plus élaborée due à March (54)

$$P_k = [(G \cos\alpha)^2 + (\sin\alpha)^2 / G]^{-3/2}$$

où α représente l'angle aigu entre le vecteur de diffraction et la normale aux cristallites (échantillon plan)

III. 9. d. Version modifiée du programme Rietveld : Fullprof

Un programme récent crée par wiles et young (55), offre désormais la possibilité d'ajuster le profil de raies d'un diagramme de diffraction sans connaissance à priori de la structure. La méthode dite de "Pattern Matching", s'appuie sur un calcul par itération des intensités intégrées. Le reste des paramètres de profil est affiné selon la méthode de Rietveld (56)

III. 9. c. Les critères de convergence

Le degré de convergence d'un affinement entre le profil des intensités observées et le profil des intensités calculées (modèle) se mesure à l'aide de plusieurs facteurs quantitatifs, rassemblés comme suit :

$$R_p = 100 \sum |y_i \text{ obs} - y_i \text{ cal}| / \sum y_i \text{ obs}$$

$$R_{wp} = 100 [\sum \omega_i (y_i \text{ obs} - y_i \text{ cal})^2 / \sum \omega_i y_i^2 \text{ obs}]^{1/2}$$

$$R_{exp} = 100 [(N - P + C) / \sum \omega_i y_i^2 \text{ obs}]^{1/2}$$

N : nombre d'observations

P : nombre de paramètres affinés

C : nombre total de contraintes

$$\text{Chi}^2 = (R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}})^2$$

$$R_{\text{Bragg}} = 100 \sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}| / \sum I_{\text{obs}}$$

$$R_{\text{F}} = 100 \sum |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}| / \sum F_{\text{obs}}$$

Les facteurs R_p , R_{wp} et R_{exp} sont les critères les mieux adaptés pour juger de la qualité de l'affinement du profil.

Les facteurs R_{Bragg} et R_{F} sont utilisés pour juger la qualité du modèle structural. R_{F} est celui qui s'apparente le mieux au facteur conventionnel d'affinement structural à partir des intensités intégrées sur monocristal.

• Appareillage utilisé

Les spectres de diffraction X sont enregistrés au moyen d'un diffractomètre Siemens D5000, opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$). Il est équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur arrière. Le porte échantillon est animé d'un mouvement de rotation (30 tours/min). Un compteur à scintillation assure l'enregistrement.

III. 10. Détermination et affinement des paramètres de maille

des compositions $x = 0.425$, et 0.66

III. 10. a. Conditions expérimentales

Un diagramme de diffraction X a été collecté à l'aide du diffractomètre automatique Siemens D5000, le pas de mesure est de $0,02^\circ$ (2θ) pour un domaine angulaire de $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ pour les compositions étudiées. Le temps d'intégration à chaque pas de mesure est de 30s.

Les produits très finement broyés, sont placés dans un porte échantillon assez profond (2mm) afin d'absorber de manière pratiquement quantitative le rayonnement X incident.

L'extraction des composantes de Bragg est effectuée au moyen du logiciel FIT, par la déconvolution du diagramme de diffraction. La détermination des paramètres de maille initiaux a été effectuée grâce à l'emploi du programme d'indexation automatique TREOR (57, 58).

Après une recherche dans les symétries les plus élevées (cubique, quadratique, hexagonale, orthorhombique) qui n'a pas donné de résultats satisfaisants, une solution monoclinique est proposée :

$$a = 5.329\text{\AA}, b = 3.074\text{\AA}, c = 5.290\text{\AA}, \beta = 109.65^\circ$$

avec les figures de mérite $M_{20} = 44$ et $F_{20} = 24$ (0.0115, 73).

A partir de ces informations, nous avons indexé toutes les raies du spectre expérimental. Les paramètres de maille, affinés par la méthode dite Pattern Matching du programme Fullprof, des compositions $x = 0.425$ et 0.66 sont rapportés dans le tableau suivant :

Composition x	maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg)
0.425	monoclinique	5.3426(1)	3.0846(1)	5.3167(1)	109.567(1)
0.66	monoclinique	5.3316(3)	3.0762(1)	5.2941(3)	109.648(3)

La multiplicité de telles mailles, contenant un motif pérovskite de type ABO_3 , correspond à $Z = 1$.

Les masses volumiques, mesurées au moyen d'un densitomètre Micrometrics à Helium Accupyc 1330, des compositions étudiées sont en bon accord avec les masses volumiques calculées (tableau ci-dessous).

	V (Å ³)	M g/mole	dmes(g/cm ³)	dcal(g/cm ³)	Z
0.425	82.56(1)	353.51	7.238(5)	7.110(3)	1
0.66	81.78(3)	345.11	7.122(6)	7.010(3)	1

Nous avons remarqué que la maille suggérée par TREOR présente la particularité d'une maille monoclinique primitive. Par suite il n'y a qu'un seul site de bismuth possible. L'évaluation du taux du Bi^{5+} est de l'ordre de 75%, ce qui laisse

prévoir qu'il existe au moins deux sites occupés par le bismuth. Ces considérations nous ont conduit à envisager une maille multiple.

• **Microscopie électronique**

Les travaux de microscopie électronique ont été effectués sur un microscope JEOL 200CX, de tension 200Kv.

Seules les taches principales hkl de la maille réciproque monoclinique sont visibles (figure III. 14). La reconstruction de l'espace réciproque conduit aux conditions d'extinction (hkl, h + k + l = 2n) correspondant au mode de bravais I, avec des paramètres de maille d'environ :

$$a = b \approx 6.2 \text{ \AA} \quad c \approx 8.6 \text{ \AA}$$

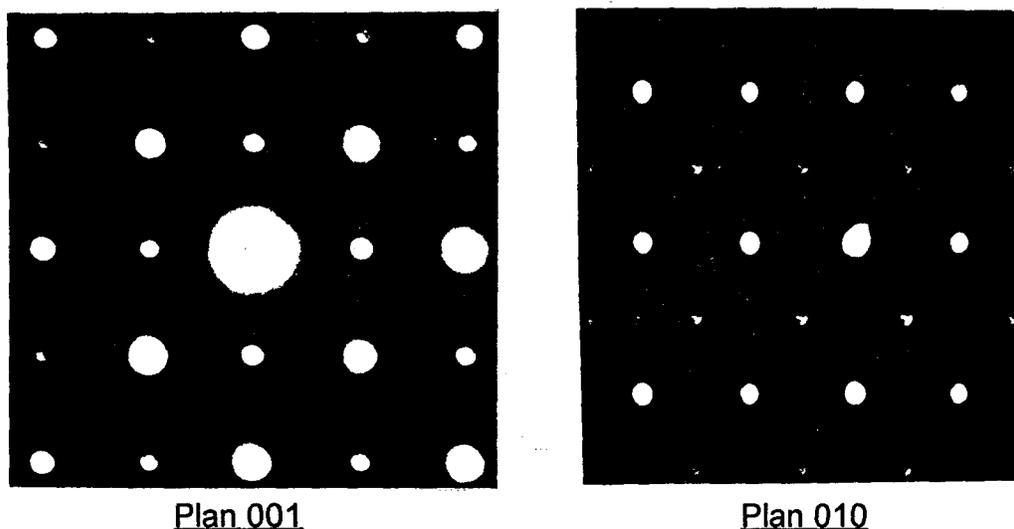


Figure III. 14 : Cliché du microscopie électronique de la composition x = 0.66

La matrice de passage de la maille primitive à la maille multiple monoclinique est :

$$\begin{vmatrix} a'_m \\ b'_m \\ c'_m \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_m \\ b_m \\ c_m \end{vmatrix}$$

La transformation de la maille conduit aux valeurs des paramètres de maille, qui sont ensuite affinés par la méthode dite Pattern-Matching pour les deux compositions; le tableau III. 5 rassemble les résultats. La multiplicité devient alors $Z = 4 \times \text{ABO}_3$ par maille.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg)
$\text{Ba}_{1.575}\text{Sr}_{0.425}\text{BiO}_{4.25}$	6.1470(9)	6.169(1)	8.709(1)	90.30(1)
$\text{Ba}_{1.34}\text{Sr}_{0.66}\text{BiO}_{4.25}$	6.1308(5)	6.1517(6)	8.6726(7)	90.45(1)

Tableau III. 5 : Les paramètres de maille des phases monocliniques

III. 10. b. Détermination de la structure

L'examen des extinctions systématiques permet la déduction du groupe d'espace. Les compositions étudiées présentent une symétrie monoclinique avec un angle β différent de 90° , par suite la symétrie de Laüe serait donc $2/m$. La détermination de la structure a donc été poursuivie dans le groupe spatial $I2/m$.

Les positions des atomes de Bismuth, Baryum et Strontium ont été déterminées : la liste complète des 522 réflexions dans le domaine angulaire $10 - 120^\circ$ est utilisée comme données dans le programme SHELXS (59), dans le but de localiser les atomes lourds par méthode directe; ce traitement conduit aux positions suivantes :

x, y, z	intensité des pics
0, 0, 0	999
0.5, 0, 0.24	623
0, 0, 0.5	290

Une synthèse de Fourier - différence consécutive à l'introduction des atomes lourds dans ces sites et à un affinement, permet de localiser les atomes d'oxygènes dans les deux sites cristallographiques de multiplicités 4 et 8.

L'affinement du modèle structural partiel a été réalisé au moyen du programme FULLPROF. Les paramètres structuraux (coordonnées atomiques et

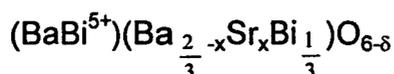
facteurs d'agitation thermique) ont été ajoutés aux paramètres instrumentaux déjà affinés dans la première partie de l'étude.

Différentes hypothèses, basées sur les modèles structuraux rencontrés dans la littérature pour la phase non substituée " Ba₂BiO₄ ", ont été testées.

Tout d'abord, une distorsion orthorhombique, monoclinique ou rhomboédrique d'une double pérovskite cubique F a été envisagée et n'a pas conduit à des valeurs significatives des indices d'accord. L'hypothèse d'une structure I, avec Z = 2 (A₂B₂O₆), a donc été retenue.

Dans le groupe d'espace I2/m quatre modèles ont successivement été envisagés à partir des résultats de dosage Bi³⁺/Bi⁵⁺; qui ont été pris en compte par l'occupation d'un site A par Bi⁵⁺ et $\frac{1}{3}$ du site B par Bi³⁺.

Modèle 1 : ce modèle est basé sur un ordre 1Ba/1Bi dans les sites A :



Modèle 2 : une inversion Bi⁵⁺ ↔ Ba, toujours dans les sites A.

Modèle 3 : une formulation (Ba_{1-y}Sr_y)(Ba _{$\frac{2}{3}-x$} Sr_xBi _{$\frac{1}{3}$})Bi⁵⁺ O_{6-δ} (x+y = 1.33)

basée sur la substitution du Ba par Sr dans le modèle initial " Ba₂BiO₄ "

Les résultats sont résumés respectivement dans les tableaux ci-dessous.

modèle 1 : ordre 1/1 en site A : (BaBi⁵⁺)(BaSrBi)₂O₆

Atomes	sites	x	y	z	β(Å ²)	Multiplicité
Bi1	2(c)	0	0	0.5	-0.185(76)	2
Ba1	2(a)	0	0	0	-0.28(10)	2
Bi2	4(i)	0.506(2)	0	0.249(2)	0.67(5)	0.66
Ba2	4(i)	0.506(2)	0	0.249(2)	0.67(5)	1.58
Sr2	4(i)	0.506(2)	0	0.249(2)	0.67(5)	1.76
O1	4(i)	0.0598	0	0.2603	2.7(6)	4
O2	8(j)	0.2653	0.2550	-0.0333	2.7(6)	8

(R_{Bragg} = 13.2, R_F = 7.43)

modèle 2 : inversion (BaBi⁵⁺)(BaSrBi)₂O₆, Ba ↔ Bi⁵⁺

Atomes	sites	x	y	z	β(Å ²)	Multiplicité
Ba1	2(c)	0	0	0.5	-0.215(7)	2
Bi1	2(a)	0	0	0	-0.21(10)	2
Bi2	4(i)	0.496(3)	0	0.250(2)	0.69(6)	0.66
Ba2	4(i)	0.496(3)	0	0.25(2)	0.69(6)	1.58
Sr2	4(i)	0.496(3)	0	0.25(2)	0.69(6)	1.76
O1	4(i)	0.0598	0	0.2603	3.1(6)	4
O2	8(j)	0.2653	0.2550	-0.0333	3.1(6)	8

(R_{Bragg} = 13.6, R_F = 7.5)

modèle 3 : (Ba,Sr)(BaSrBi³⁺)₂Bi⁵⁺O₆

Atomes	sites	x	y	z	β(Å ²)	Multiplicité
Bi1	2(c)	0	0	0.5	-0.149(84)	2
Ba1	2(a)	0	0	0	-0.7(1)	1.6
Sr1	2(a)	0	0	0	-0.7(1)	0.4
Bi2	4(i)	0.496(2)	0	0.250(2)	1.10(6)	0.66
Ba2	4(i)	0.496(2)	0	0.250(2)	1.10(6)	1.98
Sr2	4(i)	0.496(2)	0	0.250(2)	0.76(6)	0.136
O1	4(i)	0.0598	0	0.2603	2.4(6)	4
O2	8(j)	0.2653	0.2550	-0.0333	2.4(6)	8

(R_{Bragg} = 13.7, R_F = 8.01)

Enfin un modèle particulier (Ba $\frac{1}{3}$ Sr $\frac{1}{3}$ Bi³⁺ $\frac{1}{3}$)Bi⁵⁺(Ba_{2-x}Sr_x)O_{6-δ} a été testé, ce modèle serait le plus vraisemblable, sur la base des facteurs d'accord R_F = 7.73, R_{Bragg} = 10.8 et χ² = 1.94

Il correspond à une solution solide avec une distribution de substitution statistique du Baryum et du Strontium, à la fois dans les sites A et B du modèle de départ de Ba₂BiO₄ (type Fm $\bar{3}$ m).

Les détails de l'affinement de Rietveld sont regroupés dans le tableau III. 6, les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope de chaque composition sont rassemblés dans le tableau III. 7. L'accord obtenu entre le diagramme observé et le diagramme calculé ainsi que la différence entre les deux apparaissent sur la figure III. 15.

Composition x	0.425	0.66
Groupe spatial	I2/m	I2/m
Paramètres de maille		
a(Å)	6.1470(9)	6.1308(5)
b(Å)	6.169(1)	6.1517(6)
c(Å)	8.709(1)	8.6726(7)
β (deg)	90.30(1)	90.45(1)
Volume (Å ³)	330.283(3)	327.077(5)
Z	2	2
Masse volumique mesurée (g/cm ³)	7.243(5)	7.122(6)
Masse volumique calculée (g/cm ³)	7.203(3)	7.001(3)
Domaine angulaire en (2 θ)	8 - 120	8 - 120
Pas de mesure (2 θ)	0.028	0.028
Temps de comptage (s)	40	40
Nombre de points	4001	4001
Nombre de paramètres affinés	28	28
Décalage d'origine (2 θ)	0.04	0.09
Paramètres de profil		
U	0.035(2)	0.123(1)
V	-0.018(2)	-0.038(11)
W	0.0064(5)	0.0116(2)
R _F	7.73	7.93
R _{Bragg}	10.8	13.3
Chi ²	1.94	2.07

Tableau III.6 : détails de l'affinement du modèle structural des compositions étudiées par la méthodes de Rietveld

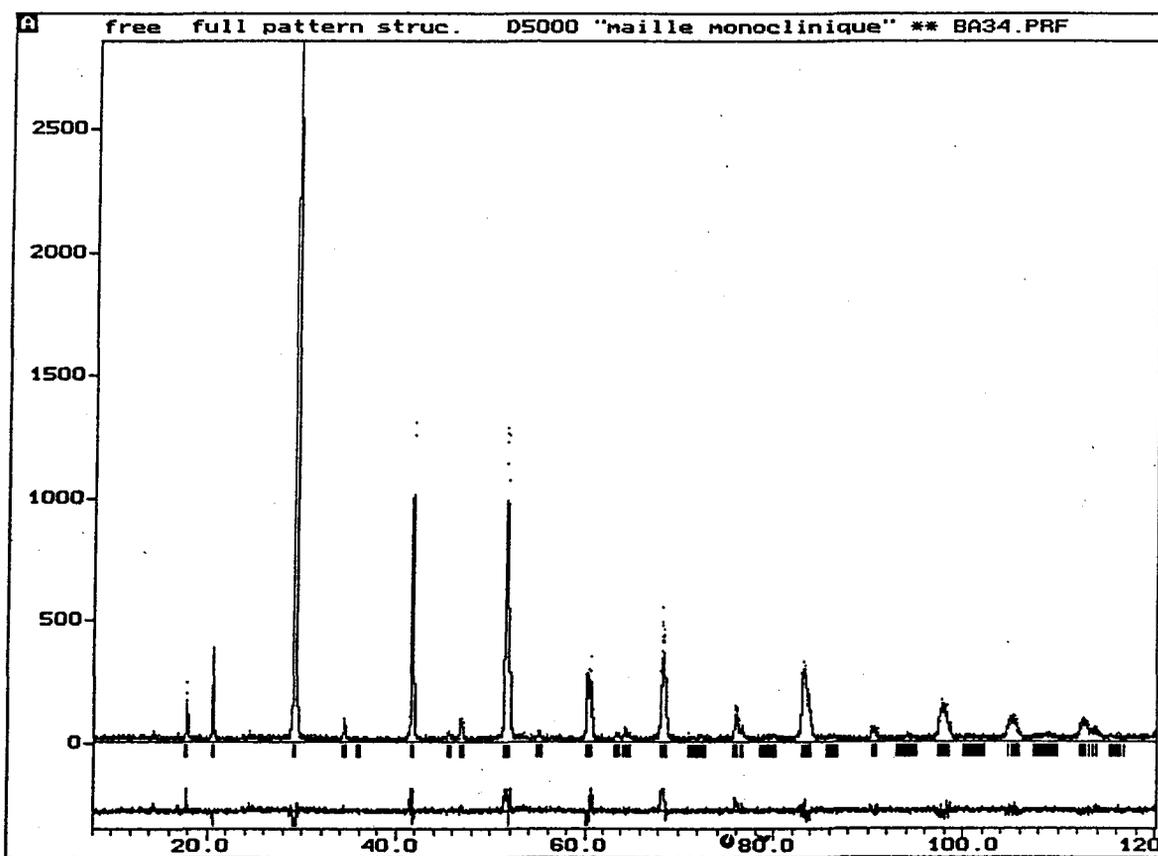
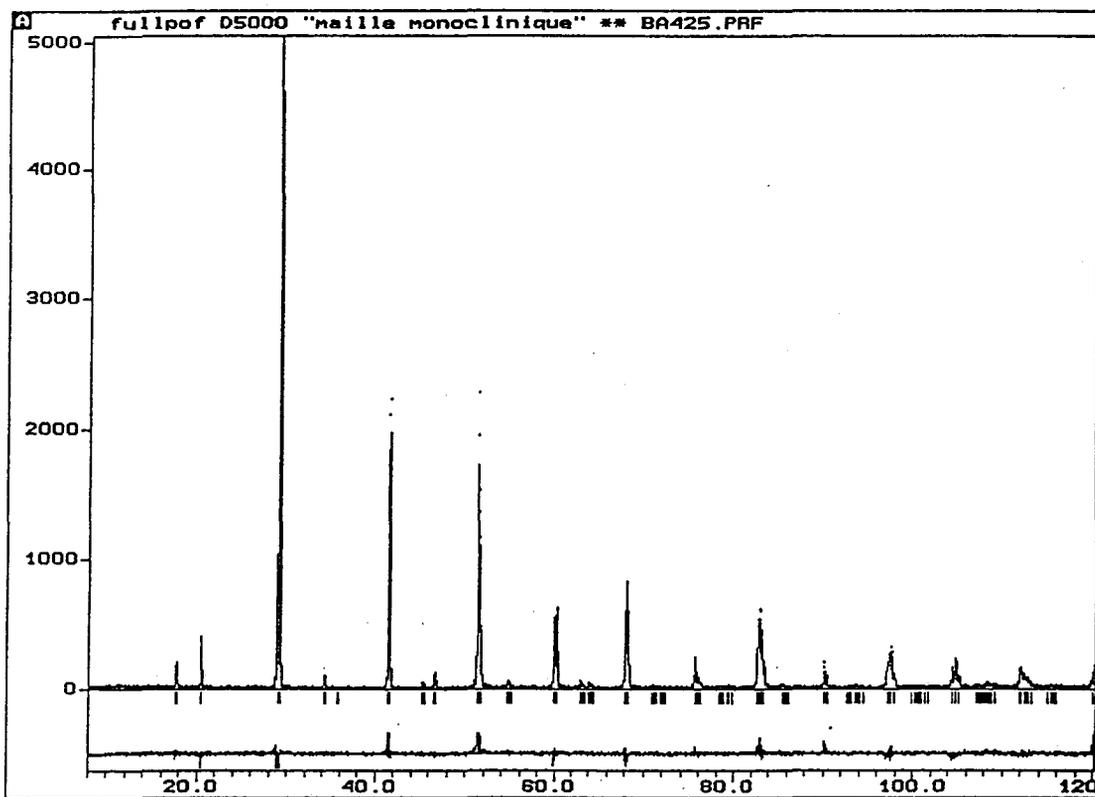


Figure III. 15 : diagrammes observés (---) et calculés (...) des compositions $x=0.425$ et 0.66 , les courbes de la partie inférieure représente la différence entre les deux.

(Composition x = 0.425)

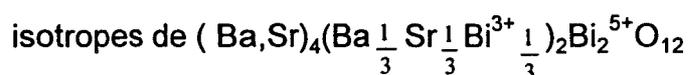
Atomes	Site	x	y	z	β (\AA^2)	Multiplicité.
Ba(1)	4(i)	0.5040(14)	0	0.2455(15)	0.02(6)	3.52
Sr(1)	4(i)	0.5040(14)	0	0.2455(15)	0.02(6)	0.48
Ba(2)	2(a)	0	0	0	0.09(14)	0.66
Sr(2)	2(a)	0	0	0	0.09(14)	0.66
Bi(2)	2(a)	0	0	0	0.09(14)	0.66
Bi(1)	2(c)	0	0	0.5	-0.31(86)	2
O(1)	4(i)	0.062(9)	0	0.249(7)	1.41(52)	4
O(2)	8(j)	0.266(6)	0.255(7)	-0.035(4)	1.41(52)	8

(Composition x = 0.66)

Atomes	Site	x	y	z	β (\AA^2)	Multiplicité
Ba(1)	4(i)	0.5061(18)	0	0.2481(18)	0.42(6)	2.90
Sr(1)	4(i)	0.5061(18)	0	0.2481(18)	0.42(6)	1.10
Ba(2)	2(a)	0	0	0	0.12(11)	0.66
Sr(2)	2(a)	0	0	0	0.12(11)	0.66
Bi(2)	2(a)	0	0	0	0.12(11)	0.66
Bi(1)	2(c)	0	0	0.5	-0.19(8)	2
O(1)	4(i)	0.062(5)	0	0.247(7)	3.06(68)	4
O(2)	8(j)	0.264(6)	0.255(7)	-0.035(4)	3.06(68)	8

Tableau III. 7

coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique



hkl	2 θ corr	2 θ calc	I/I ₀
10 $\bar{1}$	17.601	17.602	4.26
002	20.376	20.377	7.11
11 $\bar{2}$	28.918	28.919	94.78
112	29.027	29.027	100
013	34.102	34.103	1.89
211	34.197	34.197	1.42
220	41.437	41.437	67.30
21 $\bar{3}$	45.267	45.267	1.42
222	46.670	46.670	1.42
13 $\bar{2}$	51.251	51.251	29.85
024	51.317	51.317	31.75
312	51.520	51.520	28.44
10 $\bar{5}$	54.643	54.644	1.42

hkl	2 θ corr	2 θ calc	I/I ₀
22 $\bar{4}$	59.918	59.919	18.44
224	60.161	60.162	20.38
33 $\bar{2}$	67.939	67.939	11.85
116	68.106	68.106	11.37
044	75.469	75.469	11.85
404	75.902	75.902	5.902
24 $\bar{4}$	82.696	82.697	8.53
152	82.751	82.751	7.58
244	82.909	82.909	8.05
424	83.172	83.173	7.58
008	90.067	90.067	5.21
440	90.070	90.072	10.90

Diagramme de poudre de Ba_{2.1}Sr_{0.57}Bi_{1.33}O_{5.67}

hkl	2 θ corr	2 θ calc	I/I ₀
10 $\bar{1}$	17.635	17.635	4.54
011	17.661	17.661	5.11
110	20.434	20.434	10.79
11 $\bar{2}$	28.993	28.993	96.5
020	29.004	29.005	50.00
112	29.160	29.161	100
211	34.322	34.323	2.27
220	41.556	41.557	73.86
004	41.620	41.620	34.09
130	46.667	46.667	2.27
13 $\bar{2}$	51.403	51.403	31.25
132	51.507	51.507	32.38

hkl	2 θ corr	2 θ calc	I/I ₀
312	51.737	51.737	26.70
22 $\bar{4}$	60.085	60.086	15.34
224	60.460	60.460	21.59
33 $\bar{2}$	68.118	68.118	18.18
420	68.318	68.318	14.20
116	68.470	68.471	13.64
40 $\bar{4}$	75.633	75.634	6.25
044	75.765	75.765	14.77
24 $\bar{4}$	82.966	82.966	7.95
244	83.294	83.295	7.38
316	83.676	83.676	6.82
440	90.390	90.390	7.38

Spectre de poudre de Ba_{1.78}Sr_{0.88}Bi_{1.33}O_{5.67}

III. 10. c. Description de la structure

L'affinement des coordonnées atomiques des deux composés étudiés montre leur isotypie. Nous ne ferons donc que la description d'un seul composé, les principales distances et angles interatomiques de $Ba_{2.1}Sr_{0.57}Bi_{1.33}O_{5.67}$ sont rassemblés dans le tableau III. 8.

Dans la phase double pérovskite de formule brute $Ba_{2.1}Sr_{0.57}Bi_{1.33}O_{5.67}$, les cations mixtes (BaSr), (BaSrBi) et Bi(1) occupent des sites cristallographiques différents, respectivement 4(i), 2(a) et 2(c).

Les coordinations des atomes occupant les sites 2(a) et 2(c) peuvent être décrites, par des plans carrés ($MO(2)_4$), qui sont complétés par deux oxygènes O(1) pour former des octaèdres légèrement déformés (figure III. 16).

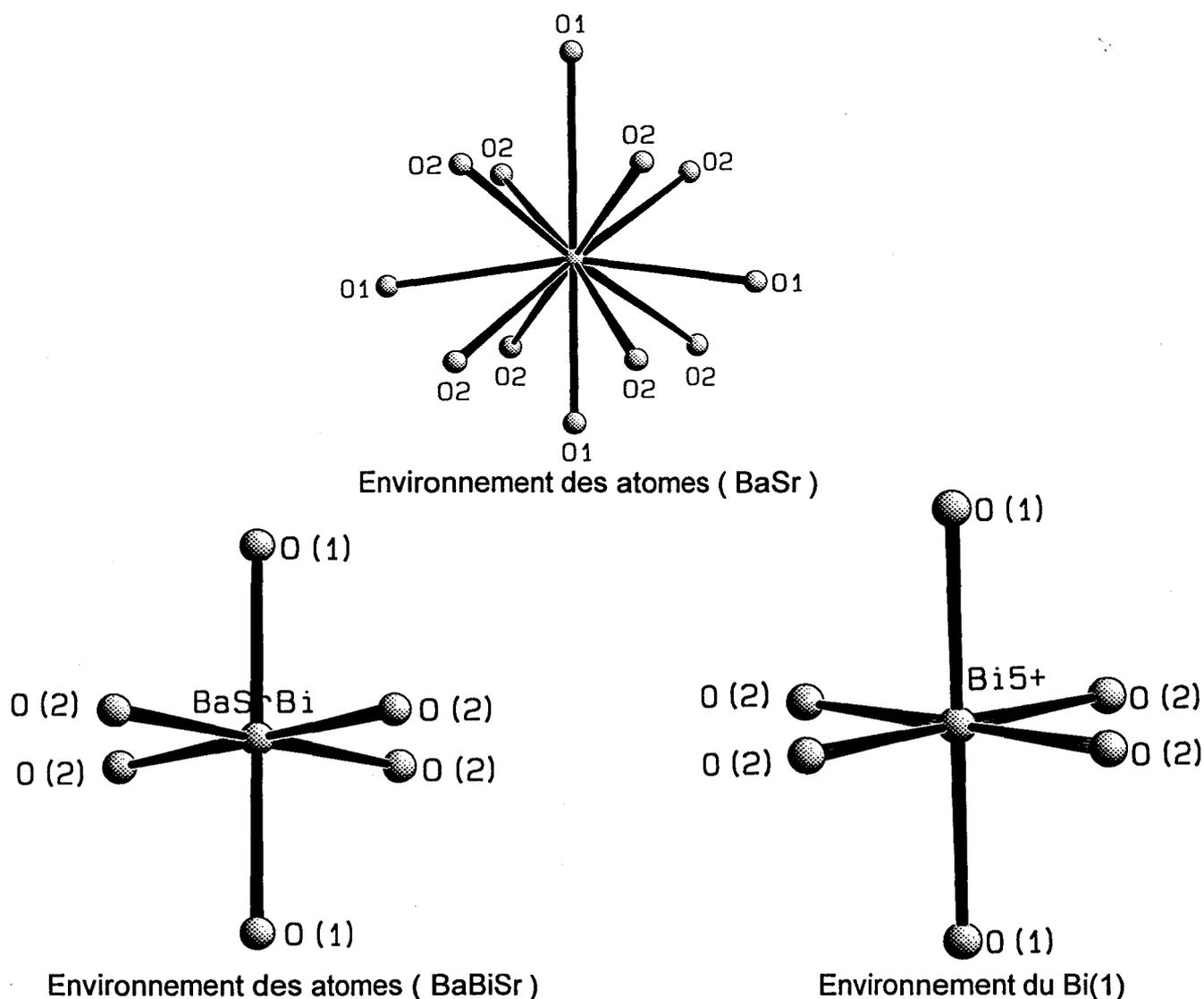


Figure III. 16 : environnement des atomes dans les trois sites cristallographiques

Distances Å		angles interatomiques(°)	
<u>Environnement de (BaSr)</u>			
(BaSr)-O(1)	2.716(9)	O(1)-(BaSr)-O(2)	122.82(5)
(BaSr)-O(1) ₁₀₀	3.430(5)	O(1)-(BaSr)-O(2) ² ₀₋₁₀	120.92(5)
(BaSr)-O(2) ³ ₁₀₀	2.809(9)	₀₋₁₀ ² O(2)-(BaSr)-O(2) ³ _{10 1}	116.12(4)
(BaSr)-O(2) ⁶	2.908(9)	₀₋₁₀ ² O(2)-(BaSr)-O(2) ⁶	62.53(1)
(BaSr)-O(2) ⁸	3.382(3))	₀₋₁₀ ² O(2)-(BaSr)-O(2) ⁷ ₁₀₀	81.82(2)
(BaSr)-O(1) ⁴	3.111(7)	₁₀₀ ³ O(2)-(BaSr)-O(2) ⁷ ₁₀₀	68.27(2)
(BaSr)-O(2) ⁵	3.247(3)		
<u>Environnement de Bi(1)</u>			
Bi(1)-O(1)	2.232(4)	O(1)-Bi(1)-O(1) ³ ₀₀₁	180.02(4)
Bi(1)-O(1) ³ ₀₀₁	2.232(4)	O(1)-Bi(1)-O(2) ² ₋₁₋₁₀	88.72(2)
Bi(1)-O(2) ² ₋₁₋₁₀	2.113(2)	O(1)-Bi(1)-O(2) ⁴ ₀₋₁₀	91.24(2)
Bi(1)-O(2) ⁴ ₀₋₁₀	2.113(2)	₋₁₋₁₀ ² O(2)-Bi(1)-O(2) ⁴ ₀₋₁₀	88.82(2)
Bi(1)-O(2) ⁶ ₋₁₀₀	2.113(2)	₋₁₋₁₀ ² O(2)-Bi(1)-O(2) ⁶ ₋₁₀₀	91.24(2)
Bi(1)-O(2)	2.113(2)		
<u>Environnement de (BaSrBi)</u>			
(BaSrBi)-O(1)	2.190(4)	O(1)-(BaSrBi)-O(1) ³	180.00(2)
(BaSrBi)-O(1) ³	2.190(4)	O(1)-(BaSrBi)-O(2)	90.64(2)
(BaSrBi)-O(2)	2.285(3)	O(1)-(BaSrBi)-O(2) ³	89.36(2)
(BaSrBi)-O(2) ³	2.285(3)	O(2)-(BaSrBi)-O(2) ³	92.82(2)
(BaSrBi)-O(2) ⁵	2.285(3)	O(2)-(BaSrBi)-O(2) ⁵	87.17(2)
(BaSrBi)-O(2) ⁴	2.285(3)		

Tableau III. 8 : Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (degrés) dans $Ba_{2.1}Sr_{0.57}Bi_{1.33}O_{5.67}$

$O(n)^x_{pqr}$: représente l'atome O(n) avec la symétrie x et la translation $pa+qb+rc$.

Les cartes de symétrie :

2 : $x+1/2, y+1/2, z+1/2$; 3 : \bar{x}, y, \bar{z} ; 4 : $\bar{x}+1/2, y+1/2, \bar{z}+1/2$; 5 : x, \bar{y}, z

6 : $x+1/2, \bar{y}+1/2, z+1/2$; 7 : $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; 8 : $\bar{x}+1/2, \bar{y}+1/2, \bar{z}+1/2$

La valeur moyenne de la longueur de la liaison Bi - O est de l'ordre de 2.15Å, cette valeur est en bon accord avec celle calculée à partir des rayons ioniques ($r_{O^{2-}} = 1.40\text{Å}$, et $r_{Bi^{5+}} = 0.76\text{Å}$). Le tableau III. 9 rassemble les distances interatomiques (Bi^{3+} , Bi^{5+}) - O comparées à celles observées dans la double pérovskite monoclinique $BaBiO_3$ par certains auteurs. Ceci confirme la distribution des états d'oxydations du Bi^{5+} et Bi^{3+} dans les octaèdres décrits précédemment.

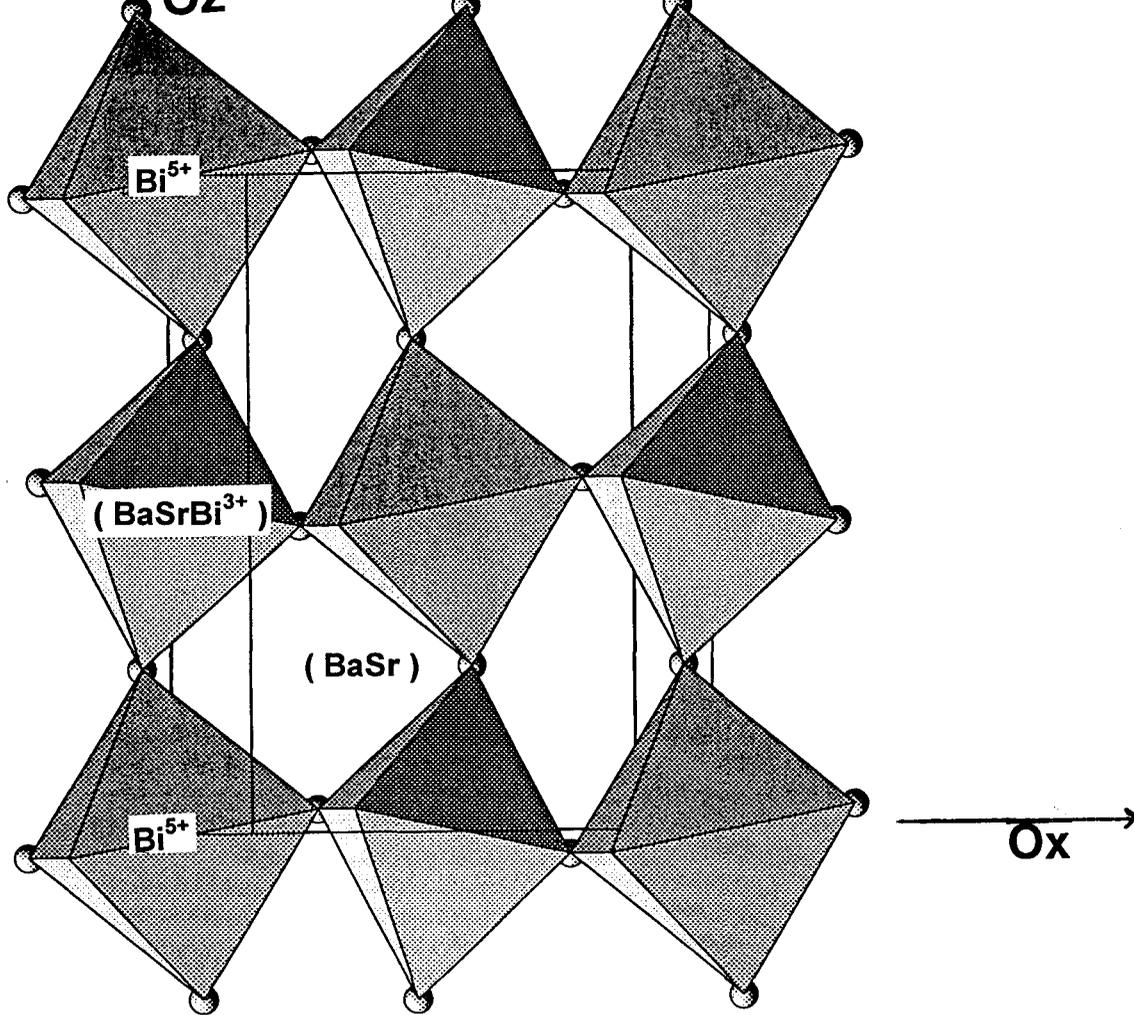
Distances (Å) moyennes	$Ba_{2.1}Sr_{0.57}Bi_{1.33}O_{5.67}$	$BaBiO_3$		
		Cox - Slieght (47)	Jacobson(42)	Marezio (60)
(M^{II} , Bi^{III}) - O "6"	2.2533(3)	2.283(7)	2.263(6)	2.201(3)
Bi^{5+} - O "6"	2.1525(3)	2.126(7)	2.140(7)	2.187(3)
$\Delta(BaSrBi, Bi^{5+} - O)$	0.10	0.16	0.12	0.01

Tableau III. 9 : Distances interatomiques dans $Ba_{2.1}Sr_{0.57}Bi_{1.33}O_{5.67}$ et $BaBiO_3$

La structure globale peut être décrite à partir d'enchaînements octaédriques ($Bi^{5+}O_6$) et $(BaSrBi)O_6$ (figure III. 17) se développant en alternance suivant l'axe c de la maille, et reliés entre eux par mise en commun d'un sommet oxygène O(1). Les octaèdres sont " tiltés ", les liaisons (M^{II} , Bi^{3+})-O et Bi^{5+} -O étant situées alternativement de part et d'autre de l'axe internucléaire (M^{II} , Bi^{3+}) et Bi^{5+} .

Le cation " mixte " alcalino-terreux (Ba,Sr) est en coordination 12 déformée (figure III. 15) avec 8 liaisons $M^{II} - O_2$ et 4 liaisons $M^{II} - O_1$ dont deux sont égales : 2.716(9), 3.430(5) et 3.111(7).

Une détermination structurale plus fine nécessiterai l'emploi de la diffraction des neutrons.



Empilement des octaèdres dans la maille

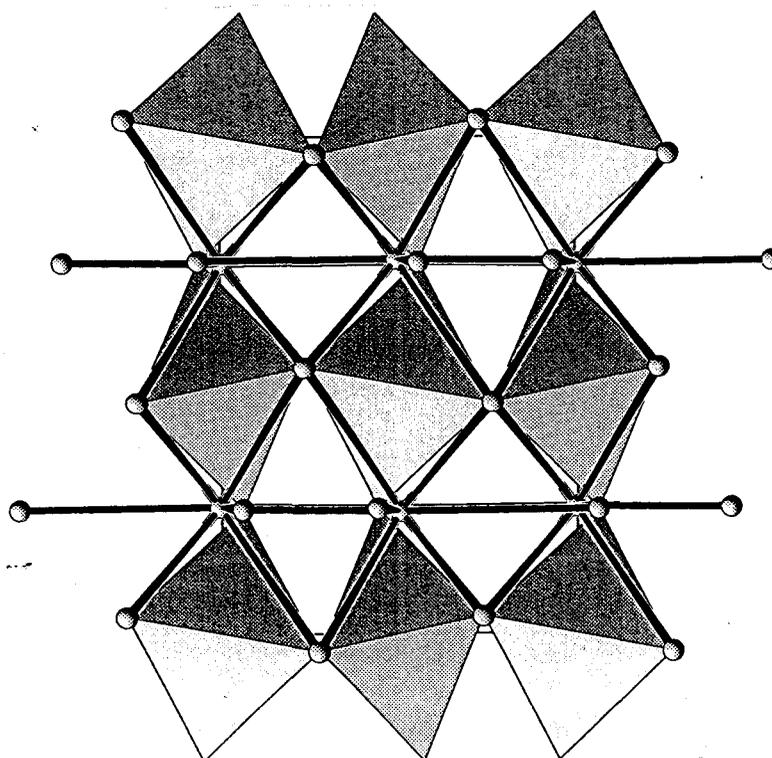


Figure III. 17 : Projection de la structure dans le plan xoz

CONCLUSION GENERALE

L'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique (A.P.D) est un agent complexant capable de réagir avec un grand nombre de sels métalliques.

Nous avons synthétisé plusieurs complexes (Cu, Bi, VO, Ba, Pb, Ni, Co) que nous avons caractérisés grâce à l'analyse élémentaire et à l'analyse thermogravimétrique (A.T.G). Leur décomposition thermique en présence d'oxygène conduit selon les cas aux oxydes ou aux carbonates des métaux complexés. Dans certains cas, ces complexes ont été isolés sous forme de monocristaux.

Malgré la présence des deux fonctions acides carboxyliques, l'étude structurale du complexe de Nickel montre que l'APD se comporte comme un bidentate. Dans cet exemple, le Nickel est complexé par un ligand et quatre molécules d'eau : l'environnement du métal est octaédrique.

L'étude structurale du complexe du Baryum montre que le ligand se comporte également comme un bidentate; deux molécules de ligand complexent le baryum par la fonction acide déprotonée et l'atome d'azote non protoné de l'hétérocycle. Dans ce cas l'environnement du métal est plan presque rectangulaire.

Les complexes métalliques se décomposent thermiquement avec perte de masse et obtention des oxydes ou des carbonates correspondants. La taille des particules obtenues est très faible (inférieure à 1 micron) ce qui permet d'en améliorer la réactivité lors de la synthèse d'oxydes mixtes.

L'étude par diffraction de rayons X en fonction de la température de décomposition de ces complexes, montre que l'on obtient parfois les oxydes sous des formes différentes. Par exemple, le complexe du Bismuth fournit la forme $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ (quadratique) avant d'observer la forme $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ monoclinique utilisée en chimie du solide. La décomposition du complexe du Plomb donne un mélange d'oxydes PbO rouge et PbO jaune puis Pb_3O_4 . Tout comme la faible granulométrie, les différentes formes d'oxydes obtenues peuvent expliquer la différence de réactivité observée lors de la synthèse des oxydes mixtes. Deux méthodes ont été utilisées :

- Les complexes sont d'abord préparés individuellement, mélangés dans les proportions requises, puis calcinés à la température adéquate préalablement déterminée par analyse thermogravimétrique.

- Une autre méthode consiste à effectuer la synthèse du précurseur par coprécipitation, c'est à dire par réaction d'un mélange de sels métalliques avec l'A.P.D. Cette dernière méthode donne des mélanges plus intimes que la première.

L'analyse thermique du coprécipité montre que la décomposition est plus compliquée que la simple superposition des thermogrammes des complexes isolés.

Les oxydes mixtes sont obtenus plus rapidement que par la synthèse classique par réaction à l'état solide (sans de multiples cycles de calcination), à température plus basse avec une granulométrie nettement plus fine.

Nous avons utilisé la coprécipitation pour synthétiser en une seule étape les oxydes supraconducteurs YBaCuO et BiPbSrCaCuO. Dans ce cas nous n'avons pas observé d'abaissement significatif de la température de synthèse, vraisemblablement à cause de la formation intermédiaire des carbonates de Baryum et de Strontium, qui se décomposent en oxydes à haute température.

Le composé $Ba_2BiO_{4.25}$ n'adopte pas la même structure que Ba_2PbO_4 type K_2NiF_4 , et qui ont été décrits comme une intercroissance d'une pérovskite ABO_3 et d'un oxyde AO, ce qui permet de les identifier comme le terme $n = 1$ de la série générale $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

Nous avons montré qu'il était possible de garder le type structural double pérovskite de $Ba_2BiO_{4.25}$ par substitution du Baryum par le Strontium. La conductivité de type majoritairement électronique, permet d'envisager son utilisation en tant que matériau d'électrodes. L'exploration des domaines de solution solides $Ba_{2-x}Sr_xBiO_{4.25}$ est à compléter; d'autres substitutions de Baryum par des cations divalents, ou aliovalents sera envisagée.

Enfin, une détermination structurale plus fine serait envisageable à partir d'une étude de diffraction des neutrons.

ANNEXE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'annexe résume les différentes techniques de synthèses et de mesures physiques utilisées lors de ce travail.

1. Synthèses

1. a. Par mélange d'oxydes

Les différents échantillons synthétisés à l'état solide, ont été préparés à partir de :

- Bi_2O_3 : Oxyde de bismuth Riedel de Haén, 99.5 % en pureté ou Aldrich 99.9 % en pureté, préalablement décarbonaté à 600°C.

- BaCO_3 : Carbonate de baryum, existe sous deux formes : orthorhombique et cubique. La variété cubique n'est stable qu'au voisinage de 1000°C. Le carbonate de baryum Prolabo a été traité pendant 24 heures à l'étuve afin de le débarrasser de toute trace d'eau; sa pureté dépasse 99.5%.

- SrCO_3 : Carbonate de strontium Prolabo dont la pureté dépasse 99.8% et qui cristallise dans le système orthorhombique a été porté à l'étuve 24 heures, pour enlever toute trace d'humidité.

Ces produits sont pesés dans les proportions stoechiométriques désirées, broyés ensemble en mortier d'agate puis portés, dans une première étape, à 700°C pendant une nuit, afin de décomposer lentement le carbonate. Un second traitement thermique de 5 jours à 900°C avec broyages et trempes intermédiaires est ensuite effectué.

Ces synthèses ont été généralement effectuées dans des creusets d'alumine.

1. b. Par décomposition de précurseurs

Le ligand utilisé est l'acide 3,5-pyrazole dicarboxylique. Les différents précurseurs organométalliques ont été synthétisés à partir des nitrates métalliques correspondants.

Une solution d'acide nitrique 2N est réalisée par dilution d'acide nitrique R.P.

Le nitrate du cation métallique désiré est dissout dans la solution ainsi préparée. Le ligand est solubilisé séparément de la même manière.

En mélangeant alors, sous agitation, les deux solutions thermostatées à 50°C, un précipité est obtenu plus ou moins rapidement (selon le cation métallique utilisé). Après filtration, le précipité est conservé à l'étuve sous vide pendant une nuit.

2. Analyses élémentaires

L'analyse des éléments C, H, N, O, M (M = Cu, V, Co, Ni,...) dans les complexes monométalliques synthétisés, ont été effectuées au Service central de Microanalyse du C.N.R.S de Venaison (France).

3. Diffraction des rayons X sur poudre

L'identification des phases est réalisée par diffraction X sur poudre à l'aide d'une chambre à focalisation de Guinier-De-Wolff (Enraf-Nonius) montée sur un générateur type SIEMENS KRISTALLOFLEX. Le faisceau de rayons X est issu d'un tube à anticathode de cuivre. La radiation Cu K α ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) est isolée par un monochromateur à cristal courbe en quartz.

Les clichés sont étalonnés à l'aide de chlorure de potassium de haute pureté. Les paramètres de maille sont ensuite affinés par moindre carrés.

Enfin, un programme mis au point au laboratoire sur ordinateur permet, moyennant la connaissance de la symétrie de la maille, d'en affiner les paramètres.

Les clichés de diffraction X en fonction de la température (D.X.H.T) sont obtenus à l'aide d'une chambre de Guinier Lenné. L'exploitation des données recueillies se fait de la même façon en utilisant les raies de l'or ou du platine comme étalon. Le cliché D.X.H.T permet de mettre en évidence toute transformation structurale, survenant au sein du produit lors du traitement thermique.

4. Analyses thermiques

Les analyses thermiques différentielles (A.T.D), thermogravimétriques (A.T.G) et calorimétriques différentielles (D.S.C) sont effectuées à l'aide d'un appareillage Dupont Instruments 910 couplé avec un analyseur thermique 1090B; quelques dizaines de mg de produit sont étudiés. Les mesures peuvent se faire à différentes vitesses de chauffage, notamment 5°C/min, 2°C/min et 0.5°C/min et sous différentes atmosphères selon les besoins : atmosphère d'hélium, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène ou d'air.

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer le domaine de température de dégradation du précurseur organique ainsi que la température

d'obtention de l'oxyde correspondant. Dans ce cas l'échantillon finement broyé déposé dans une nacelle de platine est soumis à une vitesse de chauffe déterminée.

Sur les courbes d'analyses calorimétriques différentielles les pics dirigés vers le haut traduisent par convention un phénomène exothermique.

5. Mesures de conductivité

5. a. Par la méthode des impédances complexes

Les mesures de conductivité par la méthode des impédances complexes sont effectuées à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert automatisé solartron 1170 piloté par un micro-ordinateur.

La relation entre la conductivité et la température absolue T est de la forme :

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu$$

n : représente le nombre de porteurs de charge q et de mobilité μ .

μ : varie avec la température absolue T selon la loi :

$$\mu = \mu^{\circ} \exp(-E/kT)$$

E : représente l'énergie d'activation exprimée en (eV)

Cette énergie est une caractéristique de l'électrolyte, et ne dépend ni du champ électrique ni de la nature des électrodes.

La conductivité peut être exprimée suivant une loi de type d'Arrhenius :

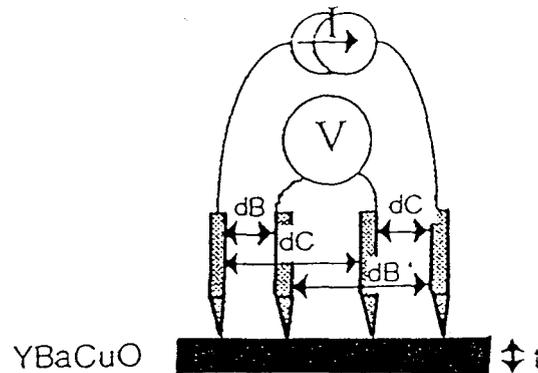
$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \exp(-E/kT) = \sigma_0 \exp(-E/kT)$$

La pente de la droite $\log \sigma : f(1/T)$ fournit la valeur de E. Les mesures ont été effectuées sur des pastilles cylindriques obtenues par pressage des poudres préalablement broyées, puis frittées à une température identique à celle de la synthèse du produit correspondant. Les pastilles ont été équipées d'électrodes en or déposées par métallisation sous vide.

5. b. Par la méthode à quatre points

Nous avons utilisées comme méthode de mesure de supraconductivité, la méthode à quatre points. Notre objectif principal, en utilisant cette mesure, est la

mesure de la résistance du matériau en fonction de la température, par conséquent la détermination de la température critique notée T_C de l'échantillon supraconducteur. Quatre contacts sont déposés sur le film avec de la laque d'argent, et reliés à un générateur de courant et un voltmètre (figure 1). L'échantillon est collé à la graisse à vide sur un support cuivré, lui-même fixé sur une canne qui plonge dans un dewar d'hélium. Ce système permet d'obtenir l'évolution de la résistivité R en fonction de la température T de 10 à 300 K.



$$V = I(2\pi\sigma t)^{-1} \text{Ln}(dC/dB \cdot dB'/dC') \quad R = I(2\pi\sigma t)^{-1} \text{Ln}(dB/dC \cdot dC'/dB')$$

Si les points sont à égales distances : $R = I(2\pi\sigma t)^{-1} \text{Ln}4$

Figure 1 : méthode à quatre points

6. Etude structurale

6. 1. Détermination des caractéristiques géométriques de la maille et du groupe spatial

Elle est réalisée par les méthodes classiques de cristal tournant et de Weissenberg. Dans les deux cas, la radiation utilisée est issue d'une anticathode de cuivre. La raie $K\alpha$ est isolée grâce à un filtre de nickel.

6. 2. Détermination du nombre de motifs par maille

Le nombre d'unités formulaires par maille Z est déduit de la mesure de la masse volumique ρ

$$Z = N.p. V/M$$

M : masse molaire

N : nombre d'Avogadro

V : volume de la maille

La masse volumique est déterminée par la méthode de flottation qui a l'avantage de pouvoir se réaliser à l'aide d'un seul monocristal.

Elle consiste à obtenir l'équilibre hydrostatique en immergeant le monocristal dans un mélange de deux liquides miscibles de masses volumiques connues et encadrant celle du monocristal étudié. L'addition de l'un ou l'autre des liquides permet d'obtenir l'équilibre. La masse volumique du mélange liquide est mesurée à partir des pourcentages massiques des deux liquides évalués à l'aide de l'appareil de chromatographie à phase vapeur (C.P.V).

Les liquides utilisés sont :	densité (g.cm ⁻³)
Dichlorométhane :	1.326
Tétrachlorure de carbone :	1.590
Dibromoéthane :	2.100
Bromoforme :	2.880

6. 3. Mesures des intensités sur diffractomètre automatique

Elles ont été réalisées sur le diffractomètre à quatre cercles Philips PW 1100 du centre commun de mesures de l'université de Lille I.

Dans tous les cas, la radiation utilisée est issue d'une anticathode de molybdène, la longueur d'onde K_{α} est isolée par un monochromateur en graphite λ_{Mo} (K_{α} : 0.7107Å).

Le monocristal est animé de rotations autour de trois axes (figure 2) notés χ , θ , φ de façon à amener successivement chaque famille de plans réticulaires en position de réflexion. Le détecteur est animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe vertical (commun avec ω) d'amplitude 2θ . La géométrie est telle que $\theta = \omega$.

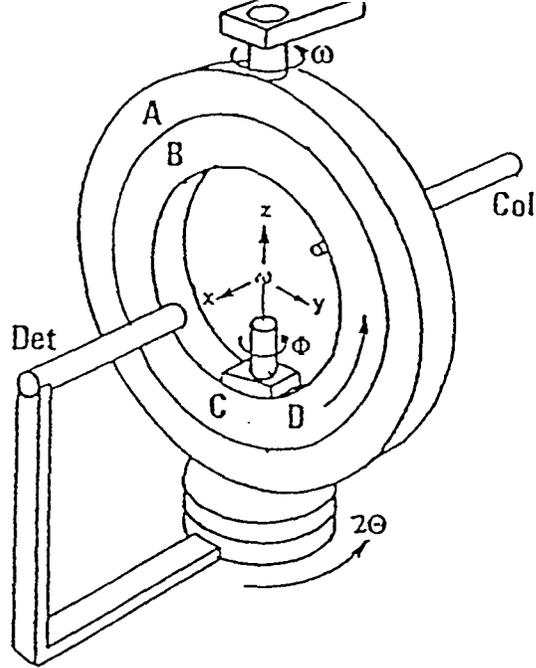


Figure 2 : Schéma de principe du goniomètre à quatre cercles

6. 4. Détermination de la maille

Le centrage du monocristal à l'intersection des trois axes de rotation étant réalisé, la recherche de la maille et de la matrice d'orientation s'effectue à l'aide du programme " PEAK HUNTING ". Pour cela le diffractomètre explore l'espace réciproque de manière systématique et repère les angles de positionnement χ , θ et φ de 25 réflexions. A la fin de cette procédure, le calculateur détermine les trois vecteurs réciproques non coplanaires les plus courts et explicite la matrice d'orientation définissant les coordonnées de ces trois vecteurs suivant un trièdre de référence x,y,z.

$$\begin{vmatrix} \text{UB} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{vmatrix}$$

Le calculateur détermine également les caractéristiques de la maille réciproque contenues dans la matrice M.

$$M = \text{UB}^T \cdot \text{UB} = \begin{pmatrix} a^*2 & a^*b^* \cos \gamma^* & a^*c^* \cos \beta^* \\ b^*a^* \cos \gamma^* & b^*2 & b^*c^* \cos \alpha^* \\ c^*a^* \cos \beta^* & c^*b^* \cos \alpha^* & c^*2 \end{pmatrix}$$

L'opérateur optimise alors les données initiales en supprimant les réflexions de faible intensité et en les remplaçant par les équivalentes, notamment par les réflexions de Friedel, des réflexions plus fortes. Les angles χ , θ , φ , des 25 réflexions sont alors remesurées avec des fentes compteur fines et les paramètres de maille sont affinés à partir de ces angles par une procédure de moindres carrés.

La maille et la matrice d'orientation étant déterminées, le calculateur est maintenant capable de calculer les angles χ , θ , φ , correspondant aux conditions de réflexion de chaque famille de plans réticulaires, la collecte des intensités peut donc être entreprise.

6. 5. Paramètres de la collecte des intensités

Il faut maintenant définir la procédure de mesure des intensités et le domaine du réseau réciproque exploré.

Les angles χ , φ , étant fixés, l'intensité est intégrée par balayage en $\theta/2\theta$, les paramètres définis par l'opérateur sont :

- La largeur de balayage en θ (SWD); elle est déterminée de façon à atteindre le fond continu de part et d'autre de la réflexion.
- La vitesse de balayage en ω (SPE); de l'ordre de 0.03 degré par seconde. Dans le mode de mesure retenu, le fond continu est mesuré " à droite et à gauche de la réflexion " pendant une durée moitié du temps d'intégration.

Le domaine de réseau réciproque exploré est défini par :

- La valeur minimale de θ définie par l'angle mort de l'appareil : θ_{\min}
- La valeur maximale θ_{\max}
- Les valeurs maximales des indices de Miller h , k , et l correspondant à θ_{\max}
- L'unité asymétrique, permettant la mesure des intensités de réflexions indépendantes, dépend du système cristallin :

Triclinique : une demi-sphère

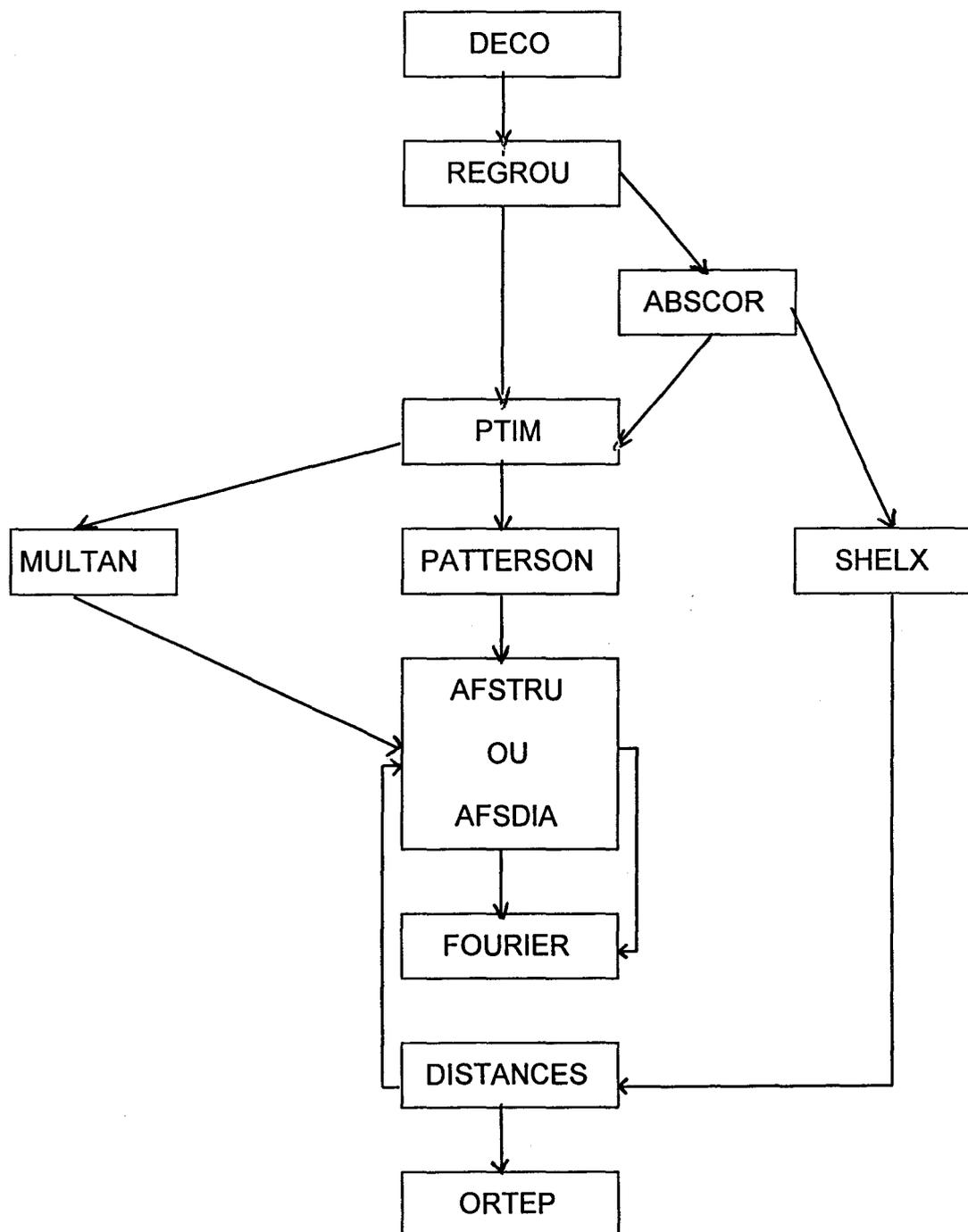
Monoclinique : un quart de sphère

Orthorhombique : un huitième de sphère,...

6. 6. Traitement des intensités et détermination des structures

Un programme préliminaire permet la transposition des données de la disquette sur un disque de l'ordinateur.

Le traitement des intensités et la détermination des structures sont réalisés à l'aide de la chaîne de programmes suivante :



Nous décrivons brièvement le rôle de chacun de ces programmes :

- **DECO** :

. effectue les déductions de fond continu :

$$I_{F.C} = P - (B_1 + B_2)$$

. applique les corrections de Lorentz et de polarisation

$$I_{obs} = I_{F.C} \cdot L^{-1} P^{-1}$$

$$\text{avec } L^{-1} P^{-1} = \sin 2\theta (1 + \theta) / (Q + \cos 2\theta), \quad \theta = \cos 2\theta_{mon}$$

θ_{mon} est l'angle de réflexion du monochromateur (graphite) pour la radiation MoK_{α} ($\theta_{mon} = 6.05^\circ$)

. calcule l'écart-type sur chaque intensité

- **REGR**

. rejette les réflexions dont l'intensité I_{obs} est inférieure à N fois l'écart-type $\sigma(I)$ et regroupe les réflexions équivalentes et qui sont considérées non significatives.

- **ABSCOR**

. effectue, lorsque cela est nécessaire, les corrections d'absorption. Elles sont réalisées selon la méthode analytique de Meulenaer et Tompa (61) à l'aide d'une adaptation locale du programme de Alcock (62).

- **PTIM**

Il constitue la dernière étape préparant toutes les données nécessaires à l'affinement après avoir effectué la moyenne des intensités équivalentes. Ce programme crée un nouveau fichier, où se trouvent en regard de chaque (h, k, l), l'intensité I, $\sigma(I)$ et les facteurs de diffusion de chaque atome pour la réflexion considérée. Ceux-ci sont déterminés par interprétation de Lagrange à partir des valeurs tabulées (63).

- **MULTAN et PATTERSON**

La valeur accessible expérimentalement est l'intensité des réflexions, c'est à dire le carré du module du facteur de structure, la phase du facteur de structure est inconnue; or, la détermination directe de la répartition de la densité électronique

dans la maille $\rho(xyz)$ nécessite la connaissance de la valeur de la phase, qui intervient dans l'expression de la transformée de fourrier :

$$\rho(xyz) = 1/V \sum \sum \sum F_{hkl} \exp(-2\pi i(hx+ky+lz))$$

Dans la pratique, il existe deux méthodes pour lever cette indétermination : les méthodes directes et la méthode de l'atome lourd.

. les méthodes directes elles sont mises en oeuvre dans le programme Multan (64) et sont utilisées lorsque tous les atomes ont une contribution voisine aux facteurs de structure donc lorsqu'ils ont des facteurs de diffusion atomiques voisins; c'est le cas essentiellement des composés organiques. La structure des ligands (chapitre I) a été résolue par l'utilisation de ces méthodes.

. La méthode de l'atome lourd : celle-ci consiste dans un premier temps à calculer la fonction de PATTERSON, obtenue par produit de convolution des fonctions densités électroniques, elle est accessible à partir des intensités expérimentales.

Son expression peut être mise sous la forme suivante :

$$\rho(xyz) = 1/V^2 \sum \sum \sum F_{hkl}^2 \cos(2\pi i(hx+ky+lz)).$$

Cette fonction tridimensionnelle possède des maxima. Le vecteur joignant l'origine à un maximum est équipollent à un vecteur interatomique entre deux atomes A et B du cristal .

- AFSTRU

C'est le programme d'affinement des paramètres structuraux (coordonnées réduites x, y, z et coefficients d'agitation thermique). L'affinement est réalisé à l'aide d'une modification mise au point au laboratoire du programme d'affinement par moindres carrés SFLS-5 de PREWITT (65).

La fonction minimisée est $\sum \omega (F_o - F_c)^2$ où ω représente le terme de pondération, F_o la racine carrée de l'intensité observée et F_c le module du facteur de structure calculé à partir de l'expression générale :

$$F_c = K \sum f_j \exp(2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)) \exp-\beta_j$$

dans laquelle K est le facteur d'échelle, f_j le facteur de diffusion atomique et $\exp-\beta_j$ le facteur de température de l'atome j.

L'affinement des coefficients d'agitation thermique des atomes d'hydrogène n'est pas très significatif et nous avons préféré, dans tous les composés étudiés, fixer les valeurs des facteurs d'agitation thermiques des atomes d'hydrogènes aux valeurs des facteurs isotropes équivalents des atomes auxquels ils sont liés.

Les positions équivalentes du groupe d'espace sont générées à partir des cartes décrivant les opérations de symétrie, abstraction faite de celles dues au réseau de Bravais. Le programme tient compte des contraintes imposées par les éléments de symétrie à certaines positions.

Les facteurs de réliabilité R et Rw permettent de contrôler la convergence de l'affinement et donnent une indication de la vraisemblance des résultats; plus ces facteurs sont faibles, plus la confiance accordée aux résultats doit être importante.

Les expressions de R et Rw sont:

$$R = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|} \qquad R_w = \frac{\sum \omega [|F_0| - |F_c|]^2}{\sum \omega F_0^2}^{1/2}$$

avec $F_c = K \sum f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \exp \beta_j$

K est le facteur d'échelle

$\exp -\beta_j$: facteur de température de l'atome j.

- DISTANCES

Ce programme calcule les distances interatomiques et les angles de liaisons, il permet aussi d'accéder à l'équation de plans moyens et à la distance des atomes à ces plans lorsque la molécule comporte des parties proches de la planéité.

L'expression du plan moyen est sous la forme:

$$PX + QY + RZ + S = 0$$

où X, Y, Z, sont en Å et P, Q, R sont les cosinus directeurs par rapport à un système d'axes orthonormés.

- SHELX

Cette chaîne de ce programme est équivalente aux programmes PTIM jusqu'au DISTANCES, et comprend les méthodes directes.

- ORTEP

La représentation de la structure est réalisée grâce à un programme mis en oeuvre au laboratoire et qui est une version locale de NOWOGROKI du programme ORTEP de JOHNSON (66).

Références

- [1] B. MERNARI, F. ABRAHAM and M. LAGRENEE, Advanced Materials Research Vols. 1-2 pp. 317-324(**1994**)
- [2] S. SUEUR, M. LAGRENEE, F. ABRAHAM and C. BERNARD, J. Heterocyclic. Chem, 24, 1285 (**1987**)
- [3] M. BAILEY and C. J. BROWN, Acta Cryst., 22, 387 (**1967**)
- [4] R.J. BOUCHARD and J.L. GILLSON, Mater. Res. Bull., 6, 669 (**1971**)
- [5] A.W. SLEIGHT, Mater. Res. Bull, 9, 1177 (**1974**)
- [6] F. ABRAHAM, thèse d'Etat, Lille (**1981**)
- [7] F. ABRAHAM, D. THOMAS et G. NOWOGROCKI, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 98, 25 (**1975**)
- [8] N. BETTAHAR, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN, F. ABRAHAM and D. THOMAS, The Journal of Phys. and Chem. of Solids, 46(3), 297 (**1985**)
- [9] J.C. BOIVIN, J. THEHOUX et D. THOMAS, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 99, 193 (**1976**)
- [10] K. SREEDHAR, P. GANGULY and S. RAMASESHA, J. Phys. C. SOLID. State. Phys. 21, 1129 (**1988**)
- [11] R. TROC, J. JANICKI, I. FILATOW, P. FISHER and A. MURASIK, J. Phys. : Condens. Matter 2, 6989 (**1990**)
- [12] E.W. ONG, G.H. KWEI, R.A. ROBINSON, B.L. RAMAKRISHNA and R.B. VON DREELE, Phys. Review B, 42 (7), 4255 (**1990**)
- [13] J.L. GARCIA-MUNOZ, J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, F. SAPINA, M.J. SANCHIS, R. IBANEZ and D. BELTRAN-PORTER, J. Phys. Condens. Matter, 2, 2205 (**1990**)
- [14] J. KONSTANTINOV, G. STANISIC, M. AIN and G. PARETTE, J. Phys. Condens-Matter, soumis à publication
- [15] A.W. SLEIGHT, H.Y. CHEN, A. FERRETTI and D.E COX, Matter. Res. Bull., 14, 1571 (**1979**)
- [16] L.P. AVAKYANTS, D.F. KISELEV and A.V. CHERVYAKOV, Soc. Phys. Crystallogr., 30(5), 595 (**1985**)

- [17] B. AURIVILLIUS, Arkiv. Kemi, 2, 519 (1950)
- [18] G.N. SUBBANNA, T.N. GURU ROW, and C.N.R. RAO, J. of Solid State Chem., 86, 206 (1990)
- [19] T. SEKIYA, A. TSUZUKI and Y. TORII, Mater. Res. Bull., 20, 1383 (1985)
- [20] T. SEKIYA, A. TSUZUKI and Y. TORII, Mater. Res. Bull., 21, 601 (1986)
- [21] A.W. SLEIGHT, Advanced Materials in catalysis, Chap. 6, Academic Press (1977)
- [22] F. ABRAHAM, M.F. DEBREUILLE-GRESSE, G. MAIRESSE and G. NOWOGROCKI, Solid State Ionics, 28-30, 529 (1988)
- [23] M. RAJABI, F.R. SALE Proc of 1st European Ceramic Society Conference, Maastrich, (1989)
- [24] C.Y. SHEI, R.S. LIU, C.T. CHANG and P.T. WU, Inorg. Chem., 29, 3117 (1990)
- [25] J. FRANSEAR, J.R. ROOS, L. DELAEY, O. VAN DER BIEST, O. ARKENS and J. PCELIS, J. Appl. Phys., 65, 3277 (1989)
- [26] S. SUEUR, M. LAGRENEE, F. ABRAHAM and C. BERMARD J. Heterocyclic Chem., 24, 1285 (1987)
- [27] J.C. BOIVIN, Thèse d'Etat, Lille (1975)
- [28] J.C. BOIVIN, D. THOMAS and G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc. Paris, 276, 1105 (1973)
- [29] M.F. DEBREUILLE-GRESSE, Thèse de Doctorat-Ingénieur Lille (1986)
- [30] P.H. FANG, C.R. ROBBINS and B. AURIVILLIUS, ibid, 126(3), 892 (1962)
- [31] B. AURIVILLIUS, Arkiv för Kemi, (Band 1Nr 54) (1949)
- [32] B. AURIVILLIUS, ibid, (Band 1Nr 58) (1949)
- [33] B. AURIVILLIUS, ibid, (Band 2Nr 37) (1950)
- [34] Y. LEPAGE, W.R. MCKINNON, J.M. TARASCON, L.H. GREENE, G.W. HULL, and D.M. HWANG The American Physical Society vol 35 7245 - 7248 (1987)
- [35] P.BARBOUX, J.M. TARASCON, L.H. GREENE, G.W. HALL, B.G. BAGLEY, J. Appl, Phys. 63, 2725 (1988)

- [36] P. BARBOUX, J.M. TARASCON, F. SHOKOOHI, B.J. WILKENS, C.L. SCHWARTZ, J. Appl, Phys. 64, 6382 (1988)
- [37] H. MAEDA, Y. TANAKA, S. FUKUTOMU, M. AFAMO Jpn. J. Appl. Phys. 27, L 1639 (1988)
- [38] FUENG-CHEN, HORNG-SHOW KOO, and TSEUNG-YUEN TSENG
J. Am. Ceram. Soc, 75(1) 96 - 102 (1992)
- [39] A. W. SLEIGHT, J. L. GILLSON and P . E. BIERSTEDT solid state commun. 17, 27 (1975)
- [40] R. J. CAVA, B. BATLOGG, J. J. KRAJEWSKI, R. FARROW, L. W. RUPP, A. E. WHITE, K. SHORT, W. F. PECK and T. KOMETANI. nature 332, 814 (1988)
- [41] P. CONFLANT, M. DRACHE, M. LAGRENEE, J. C. BOIVIN,
J. P. WIGNACOURT 8th int. conf on solid state ionics.
- [42] G. THORNTON and A. J. JACOBSON Acta Cryst. B34, 351- 354 (1978)
- [43] J. G. BEDNORZ et K. A. MULLER, Z. Physik B64, 189 (1989)
- [44] M. LICHERON and F. GERVAIS, Mat. Sc. Eng. B61 (1990)
- [45] M. LICHERON, F GERVAIS, J. COUTURES and J. CHORSNET Solid State Communications, Vol. 75, N° 9, pp. 759-763 (1990)
- [46] K. P. REIS and A J. JACOBSON J. Solid State Chem. 107, pp 428-443 (1992)
- [47] D. E. COX and A. W. SLEIGHT Solid. State Communications, Vol. 19 pp. 969 - 976, (1976)
- [48] Thèse P. CONFLANT Univ. Scien. Tech. de Lille année.1985 N° d'ordre 624
- [49] G. BLASSE and A. F. CORSMIT, J. Solid State Chem. 6, 513 (1973)
- [50] J. TH. W. DE HAIR and G. BLASSE, Solid State Commun. 12, 727 (1973)
- [51] A. DOUY et P. ODIER, Mat. Res. Bull., vol 24, pp. 1119 - 1226 (1989)
- [52] H. M. RIETVELD, J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969)
- [53] R. A. YOUNG et D. B. WILES, J. Appl. Cryst, 25, pp. 589-610 (1982)
- [54] A. MARCK, Z. Kristallogr., 81, 285 (1932)
- [55] D. B. WILES et R. A. YOUNG, J. Appl. Cryst., 14, 149-151 (1985)
- [56] J. RODRIGUEZ CARVAGAL, M. T. FERNANDEZ DIAZ et J. L. MARTINEZ,

Physics: Condensed Matter, 3, 3215-3234 (1991)

- [57] D. LOUER and R. VARGAS, J. Appl. Crystallogr., 5, 271-275 (1972)
- [58] D. LOUER and R. VARGAS, J. Appl. Crystallogr., 15, 542-545 (1982)
- [59] Programme SHELXS 86, G. M. SHELDRICK, Program for Crystal Structure Determination - Germany (1986)
- [60] C. CHAILLOUT, J. P. REMEIKA, A. SANTORO et M. MAREZIO Solid. State Commun. 56, 829 (1985)
- [61] S. DE MEULENAER, H. TOMPA, Acta cryst, 19, 1014, (1965)
- [62] N. W. ALCOCK, Acta cryst, A25, 518, (1969)
- [63] International Tables for X - ray Crystallography. IV, the Kynoch Press, Birmingham England, (1974)
- [64] G. GERMAIN, P. MAIN, M. M. WOOLFSON, Acta Cryst, B26, 274, (1970)
- [65] C.T. PREWITT, SFLS-5, Repport ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA), (1965)
- [66] C. K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL - TM 3794, Oak Rigdge National Laboratory Oak Ridge, Tennessee (U.S.A), (1965)

Résumé :

Une alternative à la synthèse de céramiques oxydes par réaction en phase solide à haute température, consiste à dégrader thermiquement des précurseurs complexes organiques, utilisant notamment l'acide oxalique, l'acide citrique ou l'acide éthylène diamine tétracétique (*E.D.T.A*). Nous avons étudié cette voie de synthèse avec l'acide 3, 5-pyrazole dicarboxylique (*A.P.D*) agent complexant qui se dégrade à basse température (300°C), et qui est potentiellement tétrachélatant. Nous avons synthétisé de nombreux complexes (*Cu, Bi, VO, Ba, Pb, Ni, Co*) que nous avons caractérisé grâce à l'analyse élémentaire, l'analyse thermogravimétrique (*A.T.G*) et diffraction des rayons X en fonction de la température (*D.X.S.T*). Par exemple, l'étude structurale d'un complexe de Nickel montre que le ligand d'*A.P.D* se comporte comme un bidentate.

Les complexes métalliques se décomposent thermiquement avec perte de masse et obtention des oxydes ou de carbonates correspondants. La taille des particules obtenues est très faible, ce qui permet d'en améliorer la réactivité lors de la synthèse d'oxydes mixtes. Nous avons utilisé la coprecipitation pour synthétiser en une seule étape des oxydes mixtes du type : BiMeVO_x présentant une appréciable conductivité par ions O^{2-} . D'autres oxydes supraconducteurs : $\text{VBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ont été également synthétisés en une seule étape.

Nous avons obtenu et caractérisé une solution solide $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{BiO}_{4+\delta}$ de structure double pérovskite; la conductivité de ces matériaux, de type majoritairement électronique, décroît avec le taux de substitution du *Ba* par *Sr*; les valeurs observées permettent néanmoins d'envisager son utilisation en tant que matériau d'électrodes.

Mots Clés

- Acide 3, 5-Pyrazole dicarboxylique.
- Structures Cristallines.
- Complexes monométalliques et mixtes
- Dégradation thermique.
- Oxydes mixtes à base de Bismuth.
- Pérovskite.

