



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



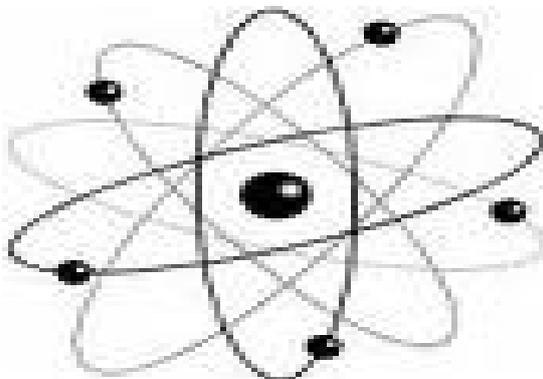
Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

WIS



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

Synthèse, caractérisation et propriétés photocatalytiques des oxydes $BaFe_2O_4$ et CeO_2 .

Présenté par : **wissèm BOUCHEL**

Devant le jury :

Présidente

Mlle. SRITI Fatima Z.

M.C.A Univ. BISKRA

Rapporteur

Mr. DJANI Faïçal

M.C.A Univ. BISKRA

Examinatrice

Mme. NECIRA Zelikha

M.A.A Univ. BISKRA

2017-2018

Remerciements

Je remercie **Dieu**, le tout-puissant, qui m'a donné la force et le courage pour poursuivre mes études.

Mes remerciements les plus sincères à **Mr Djani Faïçal** qui me fait l'honneur d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Sans ses orientations et ses suggestions ce mémoire n'aurait jamais pu voir le jour.

Je remercie très chaleureusement **Mlle Sriti Fatima** Président du jury et **Mme Necira Zelikha** pour avoir accepté de participer et d'évaluer ce travail.

Un grand merci à tous mes professeurs de Département des Sciences de la Matière spécialité **Chimie**.

Je remercie tous qui ont resté à côté de moi pendant toute cette période de formation

Merci.

Dédicace

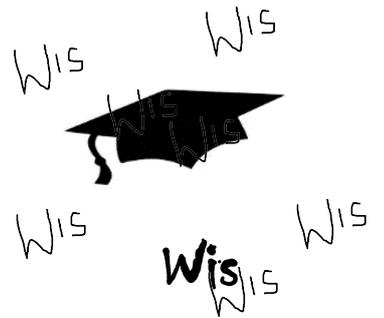
A l'âme de mon cher Père...

Ma Mère et Mes chers Frères...

A mes amis intimes ...

A toute la promotion de Chimie des Matériaux...

Je dédie ce modeste travail...



« Dans les sciences le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin »

Sommaire

Abréviations	i
Liste des tableaux	ii
Liste des figures.....	iii
Introduction générale	
Introduction générale	01
Références	03
Chapitre I : Etude bibliographique	
A. Les spinelles.	05
I.1 La structure spinelle	05
I.2 Groupe d'espace et symétrie ponctuelle	06
I.3 Les Ferrites	06
I.4 Les différents types des spinelles	06
I.4.1 Spinelles normaux	07
I.4.2 Spinelles inverses	07
I.4.3 Spinelles mixtes	07
I.5 Le taux d'inversion	07
I.6 Exemples de composés de structure spinelle.....	07
B. La cérine	09
I.1 Propriétés structurales	09
I.2 Propriétés physiques	09
I.3 Propriétés catalytiques	10
I.4 Applications	10
C. La dépollution de l'eau	10
I.1 Pollution des eaux	10
I.2 Les colorants	11
I.3 Les colorants azoïques.....	11
I.3.1 Méthyl rouge	12
I.4 Dépollution de l'eau (photocatalyse).....	13

I.4.1 Définition	13
I.4.2 Principe	14
I.4.3 Paramètres influençant l'activité photocatalytique	14
I.4.4 Avantages de la photocatalyse	15
Référence	16

Chapitre II techniques de synthèse et de caractérisation

II.1 Méthodes de synthèse	19
II.1.1 Les synthèses par voie solide	19
II.1.2 Les synthèses par voie liquide	19
II.1.2.1 La synthèse par Co-précipitation	19
II.1.2.2 La synthèse hydrothermale	19
II.1.2.3 La méthode sol gel	19
II.1.2.4 La méthode auto combustion	21
II.2 Techniques de Caractérisation	23
II.2.1 Diffraction des rayons X (Méthode des poudres)	23
II.2.1.1 Principe de fonctionnement	23
II.2.1.2 Appareillage	24
II.2.1.3 Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre	25
II.2.2 Spectroscopie infrarouge	35
II.2.2.1 Appareillage	26
II.2.2.2 L'analyse des spectres infrarouges	26
II.2.3 Granulométrie laser	26
II.2.2.1 Appareillage	26
II.2.4 Microscopie Electronique à Balayage	27
II.2.5 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible	27
II.2.5.1 Domaine spectral.....	27
II.2.5.2 Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT...	28
Références	31

Chapitre III Synthèse et caractérisation de BaFe₂O₄ et CeO₂

A.Synthèse, Caractérisation et activité photocatalytique de BaFe₂O₄	34
III.1 Synthèse	34
III.2 Caractérisation	39
III.2.1 Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)	39
III.2.2 Spectroscopie Infrarouge (IR)	40
III.2.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	42
III.3 Etude de l'activité photocatalytique des oxydes préparés	43
III.3.1 Etude de l'activité photocatalytique de BaFe₂O₄	45
B.Synthèse, Caractérisation et activité photocatalytique de CeO₂	47
III.1 Synthèse	47
III.2 Caractérisation	50
III.2.1 Analyse par la diffraction des rayons X	50
III.2.2 Spectroscopie Infrarouge	51
III.2.3 Granulométrie laser (PSD)	52
III.2.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	52
III.3.2 Etude de l'activité photocatalytique de l'oxyde CeO₂	53
Références	56
Conclusion générale	58
Annexe.....	61
Résumé.....	69

Abréviations :

AB₂O₄	Oxyde de type spinelle
Td	Site tétraédrique
Oc	Site octaédrique
λ	Le degré d'inversion
CaF₂	Fluorure de calcium (fluorite)
(e⁻/h⁺)	Paire (électron /trou)
PZT	Titano-Zirconate de Plomb
n	Quantité de matière
EG	Ethylène glycol
DRX	Diffraction des rayons X
d_(hkl)	Distance entre les plans réticulaires
ASTM	American society testing materials
PSD	Particules size distribution (distribution de taille des particules)
FTIR	Fourier transformé infrarouge
UV_Vis	Ultraviolet –visible
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
KBr	Bromure de potassium
MR	Méthyle Rouge
LED	Light emitting diode
A	Absorbance

W15

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Propriétés physiques de CeO ₂	09
Tableau I.2	Propriétés physico-chimiques de Methyl rouge	12

Chapitre II

Tableau II.1	Chaleur de combustion pour chacun des agents réducteurs	22
---------------------	---	----

Chapitre III

Tableau III.1	L'évolution initial de la dégradation photocatalytique du MR avec et sans lumière pendant 24 h.	44
Tableau III.2	L'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration.	45
Tableau III.3	L'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration (A ₁ (C= 0,5 mg/1ml), A ₂ (C=1 mg/1ml), A ₃ (C=2 mg/1ml)) à $\lambda= 523$ nm.	47
Tableau III.4	L'évolution de l'absorbance en fonction du temps.	54
Tableau III.5	L'évolution de l'absorbance en fonction du temps.	55

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	L'occupation des sites dans la structure spinelle. (a) sites tétraédriques (b) des sites octaédriques	5
Figure I.2	La structure spinelle. (Réseau cubique CFC d'oxygène et sites cationiques).	6
Figure I.3	Cristal du composé $MgAl_2O_4$	8
Figure I.4	Cristaux de magnétite	8
Figure I.5	Cristal de Hercynite.	8
Figure I.6	La structure cristalline de type fluorite CeO_2 .	9
Figure I.7	Exemple de colorants Azoïques (E)-diphényldiazène	12
Figure I.8	Schéma de principe de la photocatalyse	14

Chapitre II

Figure II.1	Représentation schématique (A) d'un sol et (B) d'un gel	20
Figure II. 2	Four programmable de marque Nabertherm	22
Figure II. 3	Diagramme de la variation de la température du four Nabertherm	23
Figure II.4	Principe du diffractomètre à poudre	24
Figure II.5	Diffractomètre de rayons X de marque D8 Advance Bruker	25
Figure II.6	Spectromètre infrarouge type SGIMADZU	26
Figure II.7	Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000	26
Figure II.8	Appareil MEB de type TESCAN VEGA3	27
Figure II.9	Spectromètre UV-visible de type Uviline 9400	29
Figure II.10	Photo-réacteur avec des lampes Visibles	29
Figure II.11	Photo-réacteur avec des lampes UV et visibles	30

Chapitre III

Figure III .1	Photos de différentes étapes de synthèse de $BaFe_2O_4$ par auto combustion.	35
Figure III.2	Différentes étapes de synthèse de $BaFe_2O_4$ par auto combustion	36

Figure III.3	Photos de différentes étapes de préparation de la poudre BaFe ₂ O ₄ par sol gel.	37
Figure III.4	Différentes étapes de synthèse de BaFe ₂ O ₄ par sol gel.	38
Figure III.5	Diffractogramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 1.	39
Figure III.6	Diffractogramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 2	40
Figure III.7	Diffractogrammes des RX des composés préparés comparés avec la fiche ASTM (00-046-0113)	40
Figure III.8	Spectre infrarouge de BaFe ₂ O ₄ préparé par auto combustion.	41
Figure III.9	Spectres infrarouges de BaFe ₂ O ₄ préparé par Sol Gel avant et après calcination	42
Figure III.10	Les images MEB de BaFe ₂ O ₄ préparé par auto combustion	43
Figure III.11	Les images MEB de BaFe ₂ O ₄ préparé par sol gel	43
Figure III.12	Spectres d'évolution initial de la dégradation photocatalytique du MR avec et sans lumière pendant 24 h.	44
Figure III.13	Spectre UV visible du MR photodégradé sous l'effet de la concentration du BaFe ₂ O ₄ calciné à 1150 C°	45
Figure III.14	Spectres UV visible du MR photodégradé au cours du temps par BaFe ₂ O ₄ calciné à 1150 C° (A- (C= 0), 5 B-(C=1) C-(C= 2) mg/1ml).	46
Figure III.15	L'évolution de l'absorbance en fonction du temps.	47
Figure III.16	Différentes étapes de préparation de la poudre CeO ₂ par auto combustion.	48
Figure III.17	Différentes étapes de synthèse de CeO ₂ par auto combustion.	49
Figure III.18	Diffractogramme des RX de l'échantillon préparé.	50
Figure III.19	Diffractogramme des RX de composé préparé comparé avec la fiche ASTM (00-034-0394)	51
Figure III.20	Spectre infrarouge de CeO ₂	51
Figure III.21	Distribution granulométrique de CeO ₂ préparé par auto combustion	52
Figure III.22	Images MEB de CeO ₂ préparé par auto combustion	53
Figure III.23	Spectres UV visible du MR photodégradé sous lumière visible au cours du temps par CeO ₂ (c=0,5mg/ml)	53
Figure III.24	L'évolution de l'absorbance en fonction du temps.	54

Figure III.25	Spectres UV visible du MR photodégradé sous lumière UV au cours du temps par CeO_2 ($c=0,5\text{mg/ml}$).	54
Figure III.26	L'évolution de l'absorbance en fonction du temps	55

Introduction Générale

Introduction Générale

Les matériaux ont de tout temps, défini le niveau de développement de notre civilisation. Les premiers pas de l'humanité ont été marqués par l'âge de la pierre du fer. Aujourd'hui, ils jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les mutations technologiques. Les progrès techniques sont en grande partie tributaires de la mise au point des matériaux nouveaux aux performances améliorées.

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types des cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxygènes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [1].

Il est évident que toutes les propriétés des matériaux dépendent de leur structure cristalline. Cette dernière est liée par la technique de synthèse. Pour cette raison, plusieurs voies de synthèse sont utilisées aux laboratoires, soit des procédés à température élevée (synthèse à l'état solide), soit à basse température (voie liquide) [2].

Parmi les matériaux les plus étudiés ces dernières années, nous pouvons citer les ferrites spinelles nanométriques de type MFe_2O_4 , les fluorites de type AO_2 qui font l'objet de ce travail.

Les composés inorganiques avec la structure spinelle ont été étudiés depuis de nombreuses années, en raison de leurs propriétés physiques inhabituelles [3,4]. La structure cristallographique des spinelles de formule générale AB_2O_4 est cubique à face centrée avec des cations occupant les sites tétraédriques A et octaédriques B.

L'oxyde de cérium CeO_2 a longtemps été considéré comme l'un des matériaux clés dans la catalyse moderne dû à leur capacité de cycliser facilement entre l'état oxydé et l'état réduit en combinaison avec nombreux sites vacants d'oxygènes [5].

Dans le cadre de ce mémoire nous nous sommes intéressés à la synthèse des phases du système Spinnelle $BaFe_2O_4$ et fluorite CeO_2 par les méthodes sol-gel et auto combustion pour puis la caractérisation par la DRX et l'analyse par IR et PSD ... En fin nous essayons de faire quelques tests sur l'activité photocatalytiques de nos oxydes, ce travail a pour but de :

- Synthèse des composés $BaFe_2O_4$ et CeO_2 .
- Caractérisation par différentes techniques.
- Etude des propriétés photocatalytiques.

Introduction Générale

Ce travail est organisé comme suit :

- ✓ Introduction générale.
- ✓ Le premier chapitre, dans lequel nous avons présenté de façon générale les oxydes de type spinelle et fluorite (CeO_2) et une partie de ce chapitre fait l'objet de traitement des eaux polluées.
- ✓ Le deuxième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation des matériaux utilisées .
- ✓ Le troisième chapitre présente les différentes étapes de la synthèse ainsi que la caractérisation des échantillons, et regroupe les résultats obtenus lors de cette étude.
- ✓ Finalement, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble de résultats.

Introduction Générale

Références

- [1] K. Adaika, "synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ", thèse doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, 2015.
- [2] D.sahnoune, Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe_2O_4 , Mémoire de Magister, Université de Biskra ,2015 .
- [3] K.Rida, Thèse de doctorat, caractérisation et propriétés catalytique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}$ et Ce), Université Mentouri de Costantine, 2008.
- [4] R.Valenzuela -Magnetics Ceramics - Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).
- [5] B.M.Reddy, A.Khan, P.lakshmanan, C.L.Cartes, T.C.Rojas, A.Fernandez, Journal of physical Chemistry B 109 (2005)1781.

Chapitre I : Etude Bibliographique

A. Les Spinelles

I.1 La structure spinelle :

Le spinelle est un minéral, Oxyde de Magnésium et d'Aluminium $MgAl_2O_4$. Par analogie à ce minéral, la structure cristalline spinelle représente la famille des composés de formule générale AB_2O_4 [1].

Les deux cations sont généralement de taille comparable, de plus, la charge totale des cations vaut 8 : $qA + 2qB = 8$. Le plus souvent, A est un cation bivalent et B est un cation trivalent ($A^{2+} B^{3+}_2 O^{2-}_4$). La structure spinelle est complexe, et peut se décrire, en termes d'empilement compact, comme un arrangement cubique à faces centrées d'anions (empilement ABC selon la direction [111] de la maille spinelle) dans lequel 50% des sites octaédriques sont occupés par un cation et 1/8 des sites tétraédriques par le deuxième cation. Ainsi, les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B (**Figure. I.1**) [2].

La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique.

Cette maille contient 32 anions associés à 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés et 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés par des cations métalliques. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 . La **figure I.2** décrit clairement la structure spinelle.

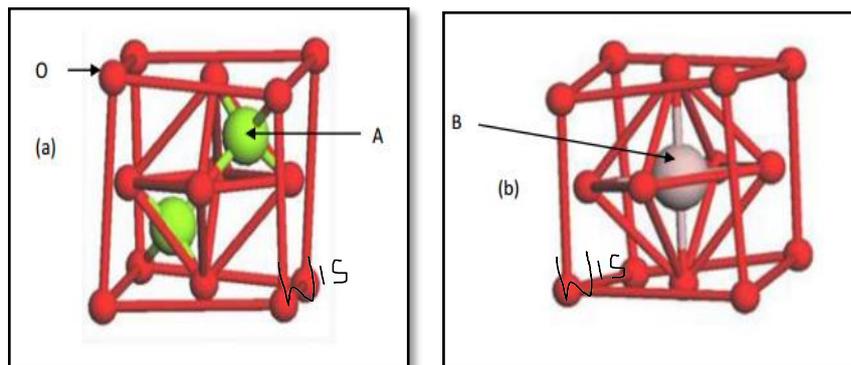


Figure I.1 : L'occupation des sites dans la structure spinelle. (a) sites tétraédriques (b) des sites octaédriques.

WIS

Chapitre I : Etude Bibliographique

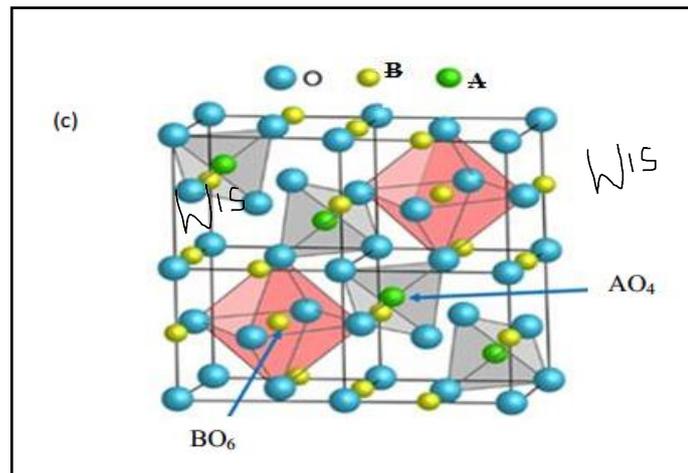


Figure I.2 : La structure spinelle. (Réseau cubique CFC d'oxygène et sites cationiques).

I.2 Groupe d'espace et symétrie ponctuelle :

Le minéral spinelle est $(Mg^{2+})_A [Al^{3+}_2]_B O_4$. Il sert de référence à la description de la structure. Le contenu des sites A est indiqué entre parenthèses et celui des sites B entre crochets [3]. Le groupe d'espace de $MgAl_2O_4$ est le groupe numéro 227, $Fd\bar{3}m$. Chaque cation en site tétraédrique est entouré de quatre atomes oxygène et chaque cation en site octaédrique est entouré de 6 ions oxygène.

I.3 Les Ferrites :

La ferrite est une céramique ferragnétique très dure, difficile à usiner et assez fragile, de couleur grise à noire, obtenue par moulage à forte pression et à haute température ($> 1000\text{ C}^\circ$) à partir d'oxyde de fer donc on peut dire que les ferrites sont des oxydes métalliques complexes, dérivés de la magnétite Fe_3O_4 , la substance magnétique la plus anciennement connue. Par remplacement de l'atome de fer divalent par un atome d'autre métal [4].

La formule de Magnétite étant : $Fe^{2+} O Fe_2^{3+} O_3$.

La formule générale d'une ferrite sera donc : $M^{2+}O, Fe_2^{3+} O_3$ [5].

Les ferrites peuvent être divisées selon leur structure cristallographique en 3 familles principales les hexaferrites, les ferrites grenat et les ferrites spinelles [6]

I.4 Les différents types spinelles :

Le mode de répartition des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques permet de distinguer trois types de composés de structure spinelle.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.4.1 Spinelles normaux :

Cette spinelle a pour formule $(A)[B]_2O_4$ et le type de site occupé est (Td)[Oc]₂O₄ (Td : tétraédrique, Oc : octaédrique) : un atome A est dans un site tétraédrique et deux atomes B sont dans des sites octaédriques. C'est la distribution normale ou directe.

I.4.2 Spinelles inverses :

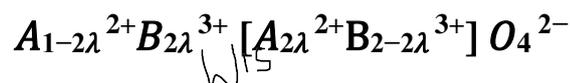
Cette spinelle a pour formule $(B)[AB]O_4$ et le type de site occupé est (Td)[Oc]₂O₄ : un atome B est dans un site tétraédrique et un atome de A et un atome de B sont dans des sites octaédriques. C'est un spinelle inverse ou renversé, les tétraèdres sont occupés par la moitié des ions trivalents, les octaèdres par l'autre moitié des mêmes ions trivalents et par les ions divalents. [7]

I.4.3 Spinelles mixtes :

Dans de nombreux cas, la répartition des cations sur les deux sites est plus complexe. On parle alors de spinelles mixtes.

I.5 Le taux d'inversion :

L'existence au sein du réseau cubique à faces centrées des ions O²⁻, de sites tétraédriques et octaédriques permet d'envisager des distributions ioniques variables entre ces différents sites cristallographiques. Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion λ [8]. La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante :



Où λ représente le taux d'inversion ou degré d'inversion ($0 \leq \lambda \leq 0.5$)

- ✓ $\lambda = 0$: le spinelle est dit « normal », la formule chimique du composé est : $A^{2+}B_2^{3+}O_4$.
- ✓ $0 < \lambda < 0.5$: le spinelle est dit statiquement désordonné
- ✓ $\lambda = 0.5$: le spinelle est dit « inverse », la formule chimique du composé est : $B^{3+}(B_{0.5}^{3+}A_{0.5}^{2+})_2O_4$.

I.6 Exemples de composés de structure spinelle :

- **Spinelle** : Nommé en 1779 par Jean Demeste "spinella" du latin, épine peu, faisant allusion à ses cristaux octaédriques pointus. Elle peut être de couleurs noir, bleu, rouge, violet, etc... Sa formule chimique est $MgAl_2O_4$ et sa structure cristallographique a été représentée dans la **Figure I.3**.

Chapitre I : Etude Bibliographique



Figure I.3 : Cristal du composé $MgAl_2O_4$.

- **Magnétite** : C'est une espèce minérale composée d'oxyde de fer (II, III), ferrimagnétique, de formule Fe_3O_4 « $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ », avec des traces de magnésium Mg, de zinc Zn, de manganèse Mn, de nickel Ni, de chrome Cr, de titane Ti, de vanadium V et d'aluminium Al (**figure.I.4**). Leurs couleurs peuvent être métalliques, gras et mat.



Figure I.4 : Cristaux de magnétite.

- **Hercynite** : Nommé en 1839 par František Xaver Maximilian Zippe du nom latin de la Forêt de Bohême, Silva Hercynia, où la première espèce a été trouvée. Ces cristaux peuvent avoir les couleurs gris, bleu-vert, jaune,...etc. (**figure.I.5**). La formule chimique de ces composés est $FeAl_2O_4$.

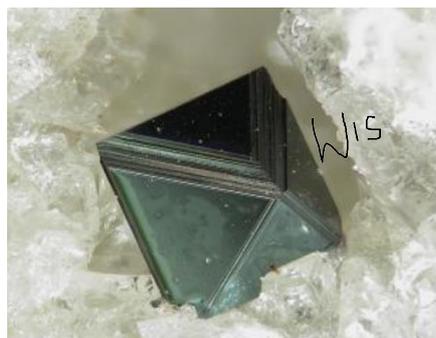


Figure I.5 : Cristal de Hercynite.

Chapitre I : Etude Bibliographique

B. La cérine :

I.1 Propriétés structurales :

La fluorine est une espèce minérale composée de fluorure de calcium (CaF_2) avec des traces d'autres composés tel que l'Yttrium, Cérium, Silicium. L'Oxyde de Cérium (CeO_2) adopte la structure cristalline de type fluorite de groupe d'espace $F\bar{3}m$ et de paramètre de maille d'ordre de 5.411\AA . Ainsi les ions O^{2-} constituent un réseau cubique simple dans lequel les cations Ce^{4+} occupent la moitié des sites cubiques, les cations et les anions ont à peu près la même taille. Une autre vision tout à fait équivalente consiste à inverser le rôle des cations et des anions, et de considérer que les cations Ce^{4+} forment un réseau hôte cubique à face centrée et les anions O^{2-} occupent tous les sites tétraédrique (**Figure I.6**).

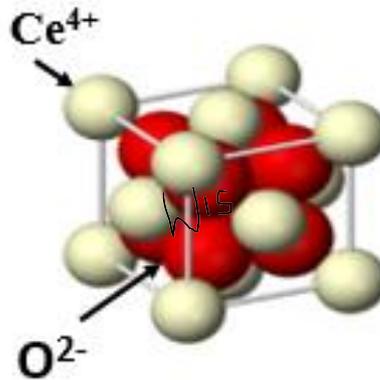


Figure I.6 : La structure cristalline de type fluorite CeO_2 .

I.2 Propriétés physiques :

La cérine pure, présente une couleur jaune-pâle probablement due au transfert de charge $\text{Ce}(+IV)\text{-O}(-II)$ [9].

Tableau I.1 : Propriétés physiques de CeO_2 [10].

Propriété	Valeur
Masse molaire	$172.12 \text{ g.mol}^{-1}$
Masse volumique	7.22 g.cm^{-3}
Point de fusion	2750K
Conductivité thermique	$12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Chaleur spécifique	$460 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
L'indice de réfraction	2.1 visible 2.2 infrarouge
Module de Young	$165.10^9 \text{ N.m}^{-1}$
Dureté	5-6

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.3 Propriétés catalytiques :

La mobilité des atomes d'oxygène dans la cérine et son domaine de non-stœchiométrie qui permet le passage au milieu oxygéné de l'état réduit CeO_{2-x} à l'état stœchiométrique CeO_2 [11-12]. Il a la capacité de stocker l'oxygène (oxygen storage capacity OSC) puis de le restituer facilement [13]. Cette propriété de céder ou de capter l'oxygène peut jouer un rôle important dans les réactions oxydoréductrices ou dans les milieux pauvres en oxygène, d'où son utilisation dans les pots catalytiques. Son rôle de catalyseur a été montré aussi pour la décomposition de nombreuses espèces gazeuses telles que le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH_4) [14].

I.4 Applications :

L'oxyde de cérium présente de multiples intérêts pour des applications industrielles et technologiques. Il est utilisé principalement dans l'industrie automobile. Il participe activement au système de pots d'échappements catalytiques. La cérine favorise la catalyse dite « trois voies » (Three Ways Catalysis TWC), car elle permet de transformer les trois gaz nocifs que sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x) et les hydrocarbures non brûlés (HC) en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et azote [15,16].

D'autre part, l'industrie verrière est très consommatrice d'oxyde de cérium puisqu'il intervient dans la filtration des rayonnements UV [17] et dans la coloration et la décoration des verres grâce à ses propriétés oxydantes. Dans ce dernier cas, les propriétés oxydantes de cérium (IV) permettent de supprimer la coloration bleu-vert du verre ordinaire apportée par les ions Fe^{2+} . Ensuite, la dureté élevée de la cérine permet de l'utiliser comme abrasif pour le polissage et le nettoyage des verres ophtalmiques et optiques [18].

C. La dépollution de l'eau :

I.1. Pollution des eaux :

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines [20].

Chapitre I : Etude Bibliographique

Parce que l'industrie textile utilise de grands volumes d'eau, un grand nombre de colorants est rejeté dans l'environnement. La quantité libérée dans le milieu naturel est estimée entre 15 et 20% de la production mondiale [21]. La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable.

Un polluant peut se présenter sous la forme de particules, d'un liquide, de gaz ou de vapeurs. La sensibilité des documents d'archives aux différents polluants est très variable. Elle ne dépend pas seulement de la structure physique et chimique des documents, mais aussi des facteurs d'environnement, en particulier de la température et de l'humidité relative [19].

I.2 Les colorants :

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite. Les colorants prennent une grande partie dans notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire où ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais, jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base des minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra et le bleu égyptien. Ensuite, à partir du 17^{ème} siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, pour le textile jusqu'aujourd'hui[22].

Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles [23]. C'est le plus souvent un composé organique. Ces composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellent chromophores attachés généralement aux anneaux aromatiques. La couleur de ces composés peut être intensifiée ou modifiée par certains d'autres groupes appelés auxo-chromes [24].

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application.

I.3 Les colorants azoïques :

Les colorants "azoïques" estimés à une production d'environ 350000 tonnes par an, ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse [25]. Ils sont caractérisés par le groupement fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupement chromophore azo [26], comme le montre la **figure I.7**.

Chapitre I : Etude Bibliographique

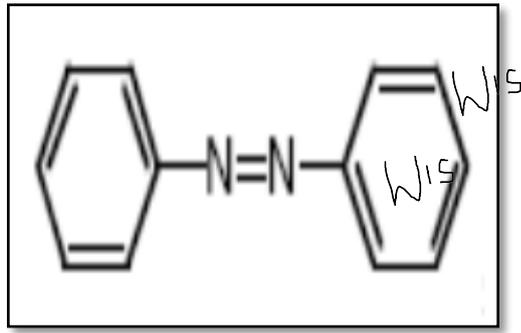
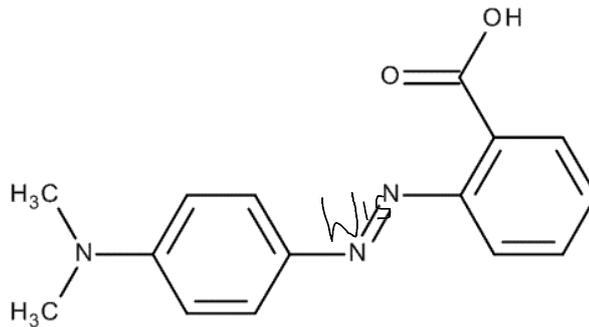


Figure I.7 : Exemple de colorants Azoïques (E)-diphényldiazène [26].

I.3.1 Methyl Rouge :

Le Méthyl Rouge ou methyl red (en anglais), c'est l'acide diméthylamino-4 phénylazo-2 benzoïque ou diamino-4 phenylazo-2 carboxybenzene se présente sous forme d'une poudre cristalline rouge ou violette.



- **Propriétés :**

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques de Methyl rouge.

Formule brute :	$C_{15}H_{15}N_3O_2$
Masse molaire :	269,31 g/mol
Soluble dans :	l'éthanol, l'acétone, le benzène le chloroforme, l'acide acétique et les bases alcalines diluées.
Solubilité dans l'eau à 20°C :	0,1g/L (peu soluble et solution rouge)
Solubilité dans l'éthanol à 20°C :	2g/L.
λ_{\max} à pH < 4.5 :	523 - 526 nm
λ_{\max} à 4,5 < pH < 6.2 :	427 - 437 nm [28]

- **Utilisation :**

Chapitre I : Etude Bibliographique

Le rouge de méthyle est un indicateur coloré de pH dans la zone de virage : pH : 4,4 - 6,2. Il est rouge violacé à pH<4,4 et jaune pâle à pH>6,2, et orange entre les deux.

- **DANGERS :**

Point de fusion à 183°C. ; Ce produit est instable dans les conditions suivantes : lorsqu'il est chauffé jusqu'à sa décomposition, il émet des fumées toxiques de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'oxyde d'azote.

Ce produit est incompatible avec ces substances : les agents réducteurs, les agents oxydants forts [29].

I.4 Dépollution de l'eau :

La dépollution de l'eau est devenue l'un des problèmes majeurs de nos sociétés modernes, que ce soit pour produire de l'eau potable ou pour limiter les rejets polluants dans le milieu récepteur [30] . Il y a plusieurs sources de la dépollution des eaux parmi lesquelles on s'intéresse à la photocatalyse.

La photocatalyse, qu'est-ce que c'est ?

La photocatalyse est depuis plusieurs années, considérée par les scientifiques et les industriels comme un procédé de dépollution de faibles teneurs en polluants organiques très efficace et d'un coût acceptable pour améliorer la qualité de l'environnement. Ce n'est cependant que très récemment que des procédés commerciaux ont vu le jour [31].

La photocatalyse est la décomposition et la dégradation de polluants sous l'action de rayons lumineux à la surface d'un catalyseur, généralement du dioxyde de titane (TiO₂). Elle permet de détruire les composés organiques volatils, les polluants inorganiques et les microorganismes [32]. Le processus finalisé produit essentielle de l'eau et du dioxyde de carbone.

I.4.1 Définition :

D'après l'IUPAC, la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur .Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytique introduites par l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparés énergétiquement par une bande interdite appelée gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydo-réduction des composées adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont OH au fort pouvoir oxydant [33].

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.4.2 Principe :

La photocatalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière (naturelle ou artificielle). Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. En photocatalyse, la substance catalytique est solide et les réactifs sont liquides ou gazeux. La photocatalyse se distingue de la catalyse par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer un rayonnement électromagnétique au solide photocatalyseur pour qu'il devienne actif [34].

Plusieurs oxydes de métaux de transition, des semi-conducteurs (SnO_2 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3), absorbent des rayonnements lumineux d'énergies comprises entre 2,2 et 3,8 eV. De ce fait et du fait qu'ils sont semi-conducteurs [35].

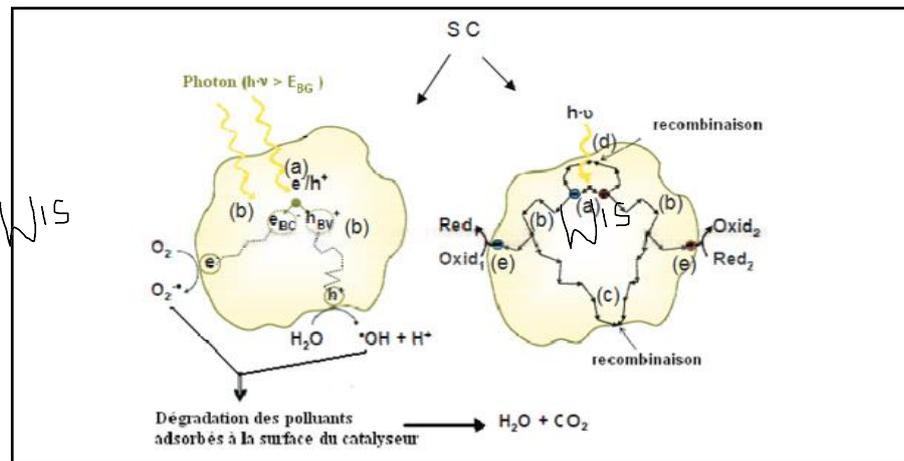


Figure I.8 : Schéma de principe de la photocatalyse.

a/ absorption des photons et formation d'une paire (e^-/h^+).

b/ migration de la paire (e^-/h^+) dans le catalyseur.

c/ recombinaison de la paire (e^-/h^+) en surface de la particule.

d/ recombinaison de la paire (e^-/h^+) dans le bulk.

e/ oxydoréduction des espèces à la surface.

I.4.3 Paramètre influençant l'activité catalytique :

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

1. La concentration de catalyseur.
2. La concentration initiale du polluant.
3. Le pH.
4. Le flux lumineux.
5. La structure cristalline.

Chapitre I : Etude Bibliographique

6. La taille des particules.
7. La température [36].

I.4.4 Avantages de la photocatalyse :

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective.
- Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- Elle est efficace pour les faibles concentrations en polluants.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [36].

Chapitre I : Etude Bibliographique

Références :

- [1] R. J. Hill; J. R. Craig; G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* 1979,4, (4), 317-339.
- [2] R. W. Cahn, P. Hasen, E. J. Kramer,–*Materials Science and Technology*-vol. Ed. VCH 1994.
- [3] H. D. Megaw–*Crystal Structures: A Working Approach*–Ed. Saunders Company 1973.
- [4] C.A.Jouenne–*Traité de ceramiques et Materiaux*–Ed.Septima, Paris 1990.
- [5] C. Chazel, Thèse de doctorat, Université BORDEAUX 12006.
- [6] G. Garg, S. Bobev &A.K. Ganguli, *Solid State Ion.* 146 195–198 2002.
- [7] S. Krupicka et P. Novak, *Ferromagnetic Materials*, vol. 3. Amsterdam: NorthHolland, 1982.
- [8] R. Valenzuela–*Magnetic Ceramics*–Instituto de Investigaciones en Materiales,
- [9] A.J.Bard, G.Inzelt, F.Scholz, *Electrochem Dictionary*, Springer -Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [10] M.Mogensen, N.Sammes, G.A.Tompsett, *Solid State Ionics*, 129 (2000), 63-94.
- [11] N. Cornei, N. Tancret, F. Araham, O. Mentré, “New ϵ - Bi_2O_3 Metastable Polymorph”, *Journal of inorganique chemie*, 45(2006) 4886-4888.
- [12] M.Tsubaki and K. Koto, “Superstructure and phase transitions of Bi_2O_3 ”, *Journal Materials Research Bulletin*, 19 (1984) 1613-1620.
- [13] T.Takahashi and H. Iwahara, Y. Nagai, “High oxide ion conduction in sintered bismuth oxide containing strontium oxide, calcium oxide, or lanthanum oxide”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2(1972) 97-104.
- [14] M. Breyse, M. Guenin, B. Claudel and J. Veron, “Catalysis of carbon monoxide oxidation by cerium dioxide : II. Microcalorimetric investigation of adsorption and catalysis”, *Journal of catalysis*, 28(1973) 54-62.
- [15] C. Agrafiotis, A. Tsetsekoua, C.J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, “Deposition of nanophase doped-ceria systems on ceramic honeycombs for automotive catalytic applications”, *Journal of Solid State Ionics*, 136-137(2000) 1301-1306 .
- [16] E. L. Brosha, R. Mukundan, D. R. Brown, F. H. Garzon, J. H. Visser, Development of ceramic mixed potential sensors for automotive applications, *Journal of Solid State Ionics*, 148 (2002) 61-69.
- [17] A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, “The utilization of ceria in industrial catalysis”, *Journal of Catalysis Today*, 50(1999) 353-367.
- [18] T. Morimoto, H. Tomonaga, A. Mitani, “Ultraviolet ray absorbing coatings on glass for automobiles”, *Journal of Thin Solid Films*, 351(1999) 61-65.
- [19] M. W. Pascoe, *La pollution de l'environnement et ses effets sur les documents d'archives: une étude RAMP*, (1988).
- [20] A. H. Meniai, *Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels*, (2017).
- [21] S.Vaidya et J.Datye 1982, Spadaro et al. 1994, Houas et al. 2001.
- [22] L. Zhenwang , C.Zhenlu , L.Jiyan , *The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism.* 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 (2000).
- [23] E. Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ».* Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [24] J. Lederer. *Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV* Edition Nauwewelears. Malone S.A. Edition 1986.

Chapitre I : Etude Bibliographique

- [25] D.R.Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de Doctorat, L'université de Lille et L'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2011.
- [26] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée/ Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université Tunis El Manar et Université Paris-Est, 2008.
- [27] R. Fghire, H. Elboughali, M. Esshaimi, A. Khouhaddou, Caractérisation d'un Colorant Naturel, Mémoire Magister, Université Cadi Ayyad Marrakech, 2006.
- [28] http://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Methyl-red-C.I.-13020,MDA_CHEM
- [29] M.LECOMTE, Cercle des Mycologues du Luxembourg belge asbl (M.L.B.)
- [30] S.Lacombe, T.Tran-Thi, C. Herrmann, J. Keller-Spitzer, V. Keller, N., & A.Rincon, La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *Actualité Chimique*, 309, 2007, 79.
- [31] M.Faure, F.Gérardin, Zahra, O.Rastoix, & J. C André, Photocatalyse et applications en dépollution : quelques problèmes avant une industrialisation sûre. *Environnement, Risques & Santé*, 8(4) (2009), 335-342.
- [32] A. Fujishima and X. Zhang, "Titanium dioxide Photocatalysis: present situation and future approaches," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, p. 750, 2006.
- [33] S.Zinedine, Préparation, caractérisation et activité photocatalytique des nanoparticules LaFeO₃, Mémoire de master, Université de Biskra, 2017.
- [34] M.R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, p. 69, 1995.
- [35] S. Biswas, M. F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima, "Influence of Cd/S ratio on photocatalytic activity of high-vacuum-annealed CdS–TiO₂ thin film.," *Phys. status solidi (a)*, vol. 205, no. 8, p. 2028, 2008.
- [36] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I) 2012.

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et

techniques de Caractérisation

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

Dans ce chapitre nous essayons en premier lieu à décrire les différentes méthodes utilisées pour former les matériaux et en deuxième lieu aux techniques utilisées pour la caractérisation dans le but d'identifier ces matériaux.

II.1 Méthodes de synthèse :

De nombreuses voies de synthèse existent pour la formation de structure des oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore, ...). Le choix d'une de ces voies dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés [1].

Les méthodes de synthèse d'oxydes se divisent en deux parties : les réactions à l'état solide (ou voie céramique) et les méthodes par voie chimique. [2]

II.1.1 Les synthèses par voie solide :

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Cette technique est la plus utilisée dans l'industrie car c'est la méthode la plus directe pour la préparation des poudres céramiques. Deux méthodes de synthèse par voie solide sont à considérer:

- La voie solide par calcination.
- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide) [3].

II.1.2 Les synthèses par voie liquide :

La synthèse par voie liquide ou chimique est très développée ces dernières années. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques différentes principalement par la façon de réaliser :

- Le mélange de précurseur à décomposé
- L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination

Parmi les procédés les plus courants citons la synthèse par la Co précipitation, la hydrothermale et la synthèse sol-gel.

II.1.2.1 La synthèse par Co-précipitation :

Ce procédé est une technique par la voie chimique la plus ancienne utilisée pour la préparation de la poudre de PZT, elle consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces, le précipité final est un composé d'hydroxydes de formule général $MR(OH)_x$.

II.1.2.2 La synthèse hydrothermale :

La méthode hydrothermale est utilisée depuis environ trente ans pour dépôt des matériaux divers. Les matières premières utilisées sont des oxydes, des alcoolates ou des hydroxydes. Le principe de cette méthode est de caractériser par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse[4].

II.1.2.3 La méthode sol gel :

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce » [5].

On passe alors d'une phase en solution (le sol) à un gel. Ces gels hydratés peuvent ensuite être transformés en matière sèche amorphe par traitement en conditions supercritiques (aérogel) ou par simple évaporation à pression atmosphérique (xerogel). La dernière étape consiste une calcination afin d'accéder à un état cristallisé de la matière [6].

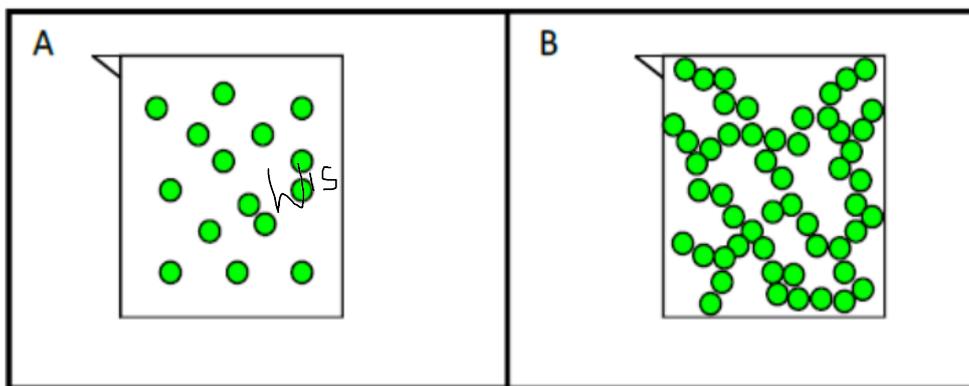


Figure II.1 : Représentation schématique (A) d'un sol et (B) d'un gel [5].

a) Sol-gel citrate :

Ces oxydes ont été préparés à partir de la méthode sol-gel dite « aux citrates ». Les précurseurs nitrates de chaque métal sont préalablement dissous dans un minimum d'eau. Ces solutions sont ensuite mélangées avec l'acide citrique tel que $n_{\text{acide citrique}} = n_A + n_B$. Après homogénéisation du mélange sous agitation, la solution finale est mise à l'évaporateur rotatif dans un bain dont la température est comprise entre 50 et 70°C. Le gel obtenu après évaporation sous vide du solvant est séché à l'étuve pendant plusieurs heures à une température supérieure à 60°C. Avant d'être calcinée, les nitrates présents dans la poudre obtenue sont décomposés dans un four à moufle (température inférieure à 250°C), cette réaction étant très exothermique. En fin la poudre va être calcinée à une température élevée [7].

b) Sol-gel Péchini :

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

Divers oxydes ont été préparés à partir de la méthode sol-gel dite de Pécini. Cette méthode permet une meilleure homogénéisation des métaux, mais surtout une inclusion plus aisée de métaux générateurs de défauts. Les précurseurs nitrates de chaque métal sont préalablement dissous dans un minimum d'eau. Ces solutions sont ensuite mélangées avec l'acide citrique avec $n_{\text{acide citrique}} = \sum n_{\text{Métaux}}$. Après homogénéisation du mélange sous agitation, la solution finale est mise à l'évaporateur rotatif afin d'obtenir une solution homogène. Un volume d'éthylène glycol (EG) correspondant à $n_{\text{EG}} = 2 * n_{\text{Acide citrique}}$ est ensuite ajouté et la solution est évaporée sous vide. Le gel obtenu est séché à l'étuve. Avant de calciner la poudre obtenue, les nitrates présents sont décomposés dans un four à moufle à une température inférieure à 250°C, cette réaction étant très exothermique. La poudre est ensuite calcinée sous air au cours d'une montée de température élevée [8].

II.1.2.4 Synthèse par auto combustion :

Cette méthode développée par Merzahanov, consiste à ajouter un combustible à des précurseurs nitrates [9]. Cette méthode repose sur la combustion de précurseur pour former la phase désirée et un combustible qui peut être : saccharose, urée, glycine, acide citrique ... Le combustible joue aussi le rôle d'agent complexant ce qui a pour effet de favoriser l'homogénéité des cations en solution [8].

Une fois ce mélange réalisé, il suffit de lui apporter une énergie minimale (comme le placer sur une plaque chauffante) pour générer la formation d'un gel. Une fois le point de gélification atteint, la réaction s'amorce automatiquement et se propage induisant alors une flamme qui brûle tous les résidus organiques du mélange et forme ainsi l'oxyde.

Les cendres produites broyées après combustion pour obtenir la poudre finale. Cette poudre peut être une phase pure ou nécessite une calcination supplémentaire [10].

- **Choix de la glycine :**

Dans les procédés d'auto-combustion, deux réactifs sont essentiels pour amorcer les réactions redox : le comburant et le combustible. Si les nitrates métalliques sont une évidence comme comburant de par leur excellente solubilité dans l'eau, leur capacité à entretenir une combustion (fort pouvoir oxydant) et leur prix, la nature du combustible impose de répondre à deux critères: il faut que ce soit un bon agent chélatant pour éviter les précipitations sélectives lors de la mise en solution des cations mais également un réducteur efficace. La littérature recense plusieurs candidats ; les plus fréquemment utilisés sont l'urée, l'acide citrique et la glycine.

La glycine est connue pour être le plus simple des acides aminés. De formule $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, elle présente un caractère ionique grâce aux ses fonctions acide carboxylique et amine, ce qui lui

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

permet de complexer un très grand nombre de cations métalliques. En effet, les alcalins et les alcalino-terreux sont principalement captés par le groupe COO tandis que les métaux de transition sont généralement complexés par l'amine. Concernant les propriétés de réduction, les chaleurs de combustion des agents réducteurs données par Hwang sont répertoriées pour chacun des composés dans le **tableau (II.1)** [11].

Tableau II.1 : Chaleur de combustion pour chacun des agents réducteurs.

combustible	Urée	Acide citrique	Glycine
Chaleur de combustion	-2.98 Kcal/g	- 2.76 Kcal/g	-3.24 Kcal/g

- **Calcination :**

Les poudres séchées ont été calcinées à des températures élevées pendant un certain temps en fonction des deux détails de traitement extraits de la littérature ou déterminés empiriquement. En général, la plage de température de calcination était de 800 à 1200 °C avec un temps de trempage de 4 heures à laquelle la réaction était terminée et la phase pure était obtenue. Le processus de calcination a été effectué dans une atmosphère d'air avec un taux de chauffage et de refroidissement de 5 °C / min contrôlé par un four programmable. Les poudres séchées étaient contenues dans un creuset d'alumine fermé pour les calcinations. Après la calcination, les poudres calcinées ont été à nouveau broyées pour obtenir une poudre finement calcinée [12].



Figure II. 2 : Four programmable de marque Nabertherm.

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

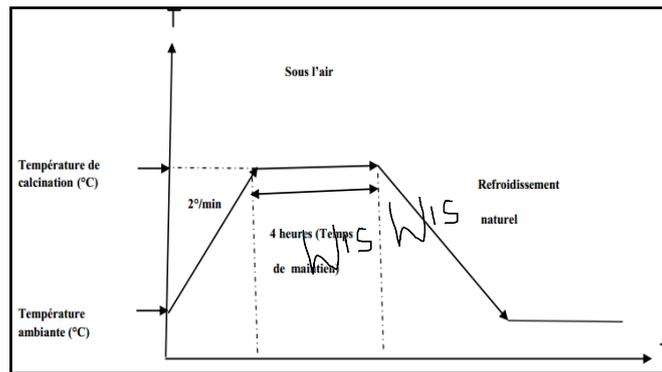


Figure II. 3 : Diagramme de la variation de la température du four Nabertherm [23].

II.2 Techniques de Caractérisation :

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des solides. Dans notre travail, nous avons utilisé les techniques suivantes : DRX, IR, UV Visible, PSD, MEB.

II.2.1 Diffraction des rayons X (méthode des poudres) :

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'étudier la cristallinité d'un matériau, sa structure et sa composition cristallographiques et de déterminer la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents ou cristallites [13]. L'interaction entre des rayons X et un matériau solide donné provoque un déplacement du nuage électronique des électrons autour du noyau des atomes et un rayonnement de même longueur d'onde que l'onde incidente est émis [14].

II.2.1.1 Principe de fonctionnement :

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction [15].

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, où :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\Theta) = n \cdot \lambda$$

Avec :

d_{hkl} : distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille.

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

Θ : angle de Bragg (rad).

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

n: l'ordre de réflexion.

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractant en phase. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent [13].

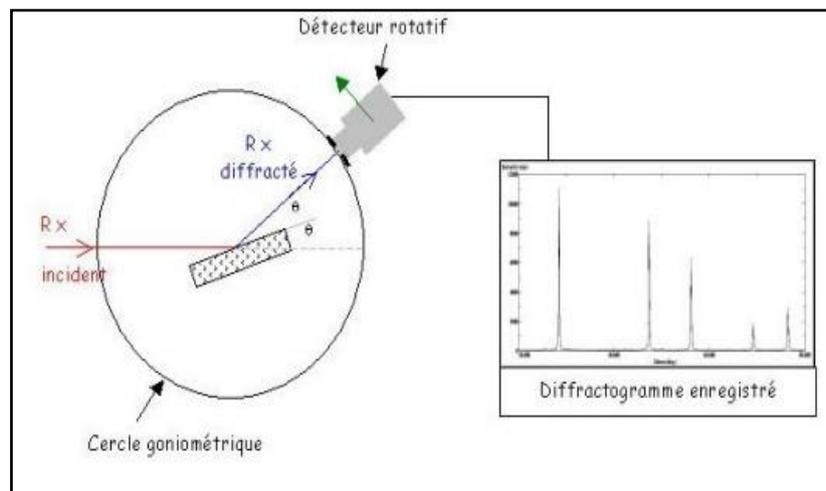


Figure II.4 : Principe du diffractomètre à poudre [13].

Le cercle goniométrique mesure l'intensité du rayonnement X diffracté sur le matériau. L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. Un détecteur tourne autour du même axe de l'échantillon. L'angle mesuré par le déplacement du compteur sera (2Θ). Le rayon diffracté sera transmis sous forme de signal qui enregistré sous forme de diagramme (**Figure II.4**).

II.2.1.2 Appareillage :

L'appareil utilisé est un diffractomètre en poudre (D8 Advance Bruker) au sein du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra (**Figure II.5**). En utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1.54056\AA et il fonctionne sous une tension de 40 KV et un courant de 40 mA. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 10° - 90° .

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation



Figure II.5 : Diffractomètre de rayons X de marque D8 Advance Bruker.

II.2.1.3 Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre :

Pour identifier la phase, dans notre poudre, on compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM et/ou publiées dans les articles. On compare d'abord les pics correspondant aux intensités les plus élevées [16,17].

L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées des pics associées à leurs intensités I [18].

En général il faut avoir l'échantillon en quantité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'absorption en géométrie Bragg-Brentano), la taille des cristallites doit être la plus homogène et la plus fine possible, la surface de l'échantillon doit être très plane tout en évitant les orientations préférentielles et en conclusion, le diffractomètre doit être correctement réglé.

II.2.2 Spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'identification basée sur l'absorption par l'échantillon. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les liaisons vont donc vibrer à des fréquences différentes. Une création de tables d'absorption s'effectue. En observant cette absorption pour une fréquence donnée, on est capable d'en déduire la nature de la liaison [17].

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

II.2.2.1 Appareillage :

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre $4000-400\text{cm}^{-1}$ (**Figure II.6**).



Figure II.6 : Spectromètre infrarouge type SGIMADZU.

II.2.2.2 L'analyse des spectres infrarouges :

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 0,001 g de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille [17]. Ensuite analysé à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier. Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectuées par le rayonnement infrarouge [20].

II.2.3 Granulométrie laser :

La granulométrie laser est une technique créée dans les années 1970. La granulométrie laser permet de déterminer la taille des particules contenues dans une poudre en suspension dans un milieu aqueux, ainsi que la répartition statistique en fonction de la taille des grains.

II.2.3.1 Appareillage :

L'appareil utilisé est une granulométrie laser pour poudre de type (Mastersizer 2000 Malvern) qui peut mesurer des suspensions entre 0.02 à $2000\ \mu\text{m}$ (**Figure II.7**).



Figure II.7 : Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000.

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

II.2.4 Microscopie Electronique à Balayage :

Le microscope électronique à balayage (ou SEM : Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en science des matériaux [21].

Le microscope électronique à balayage au laboratoire de physique (des couches minces) de l'université de Biskra est de type TESCAN VEGA3.

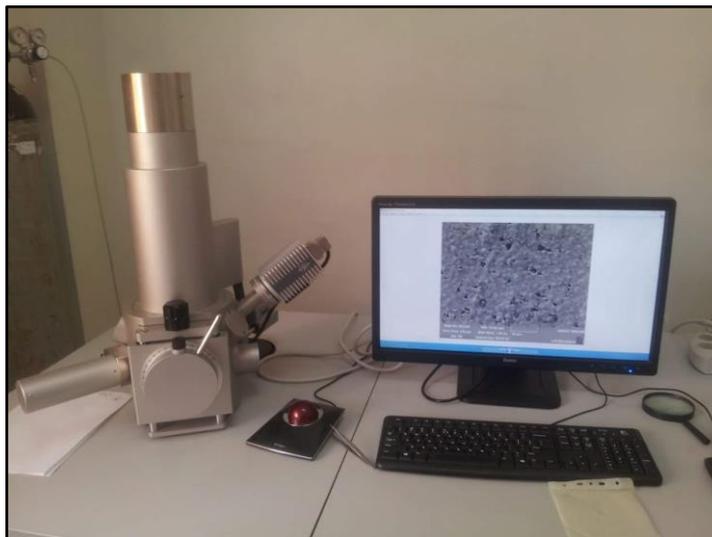


Figure II.8 : Appareil MEB de type TESCAN VEGA3.

II.2.5 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [22].

II.2.5.1 Domaine spectral :

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm. Il est divisé en trois parties:

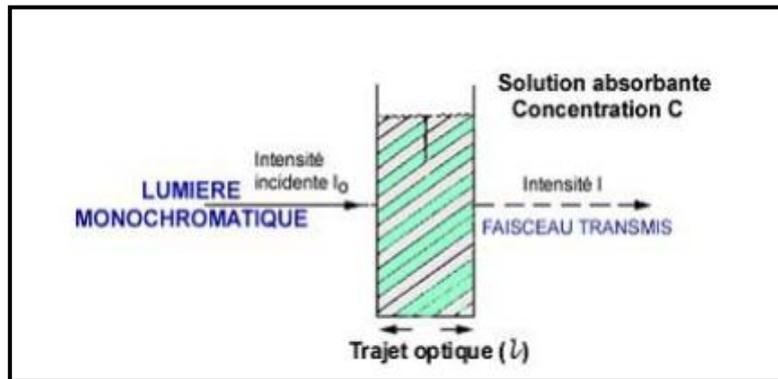
- le visible : 800 nm - 400 nm.
- l'UV-proche : 400 nm - 200 nm.
- l'UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. [23]

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

II.2.5.2 Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT :

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .



L'absorbance est définie comme suit:

$$A = \log (I_0/I) = -\log T$$

T : est la transmittance définie par la relation suivante :

$$T = (I/I_0)$$

Avec:

I_0 : Intensité lumineuse incidente.

I : Intensité lumineuse transmise

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière).

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{Loi de Beer-Lambert})$$

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ϵ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm).

l : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

C : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

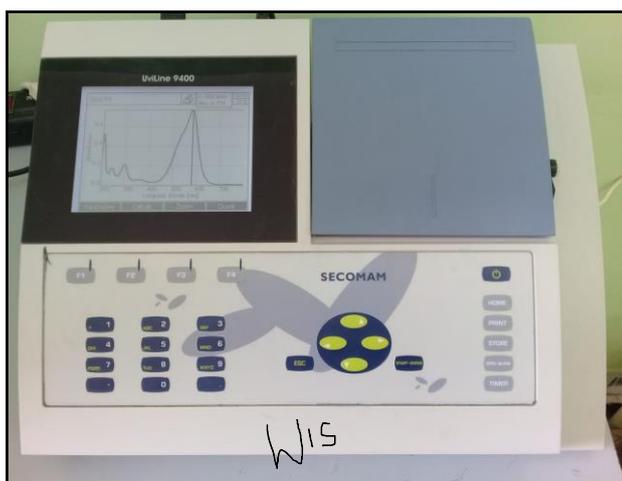


Figure II.9 : Spectromètre UV-visible de type Uviline 9400.

Pour les tests photocatalytiques on a utilisé un photo- réacteur avec une lampe LED (vis) de 7W et 9W équipé par un agitateur magnétique (**Figure II.10**).

On a utilisé aussi un photo-réacteur cylindrique avec des lampes (UV) 4*4W associé avec un agitateur magnétique (**Figure II.11**).

Les mesures de l'absorbance de la solution du Méthyl Rouge vont être réalisées par un spectrophotomètre UV-Visible (**Figure II.9**).

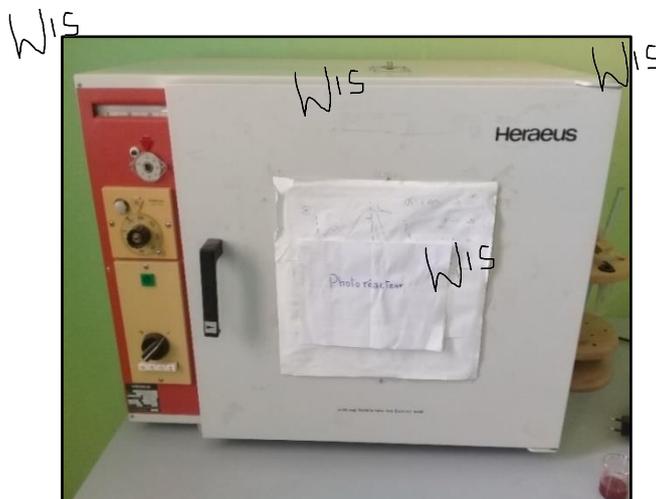


Figure II.10 : Photo-réacteur avec des lampes Visibles.

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

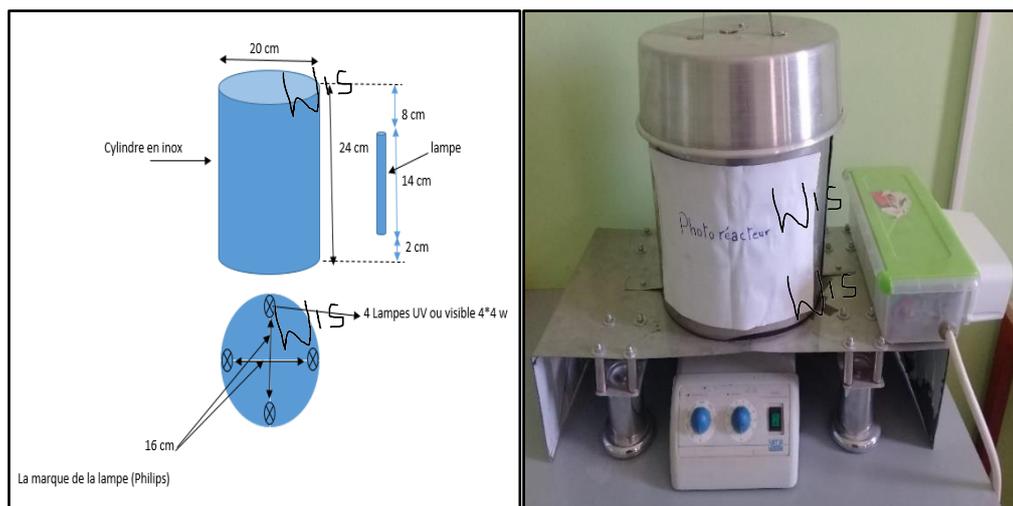


Figure II.11 : Photo-réacteur avec des lampes UV et visibles.

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

Références :

- [1] B. LEV ASSEUR, "Effet es cations A et B dans la structure pérovskite ABO_3 sur la catalyse de l'oxydation du méthanol", thèse de doctorat, Université Laval, 2009
- [2] B. Thibault, «Caractérisations structurales in situ avancées d'oxydes de structures dérivées de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température», thèse de doctorat, université de Rennes 1,2014.
- [3] A.BEN YAHIA, " L'effet de l'agent de co-polymérisation sur les propriétés structurales d'une pérovskite à base de lanthane », Mémoire de master, Université de Biskra, 2016
- [4] M.BOUMNAGAR, " Synthèse et étude du comportement chimique d'un nouveau Matériau composite (à base de céramique / polymère) », mémoire de master, Université de Biskra, 2015.
- [5] F. Collignon, "Cahier technologique Sol-Gel" Centre de Ressources Technologiques en Chimie, 2008.
- [6] R. Epherre, "Perovskites de manganèse nanométriques : vers des applications biomédicales", Thèse doctorat, Université Bordeaux I, 2010.
- [7] R.Hasseni, " Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte", Mémoire de master, Université de Biskra, 2014.
- [8] P. Miquel «Réduction catalytique de NO_x par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base de pérovskite », Université de Lille 1,2009.
- [9] B. LEV ASSEUR, "Effet es cations A et B dans la structure pérovskite ABO_3 sur la catalyse de l'oxydation du méthanol", thèse de doctorat, Université Laval, 2009.
- [10] A. Haliouche, "Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $LaCo_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ ", mémoire de magister, université Mohamed kheider -Biskra, 2015.
- [11] DJ.HAMMOUCHE, " Synthèse par auto-combustion et caractérisation de l'oxyde mixte $LaFeO_3$ ", Mémoire de master, Université de Biskra, 2015.
- [12] N.Triamnak, Relaxor characteristic and phase evolution of complex perovskite barium titanate bismuth zinc titanate ceramics (Doctoral dissertation) 2013.
- [13] H.W. Dudley, F. Lon, Spectroscopic Methods in Organic chemistry, Mc Graw- HillBook Company, London, 1980.
- [14] M. Hesse, H. Meir, B. Zeeh, Méthodes Spectroscopiques pour la chimie organique, Masson, Paris, 1997.
- [15] F. Sheimann, An introduction to spectroscopic methods for the identification oforganic compounds, Pergamon Press, 1998.
- [16] R.Deihez, S.Noval, B.Peplinski, E.Tolle, J.Verollet, standardization of X-ray powder diffraction methods, Master.Scie.Form.Vol 443-444. P31-34 2004.
- [17] R.Ouahes, Eléments de radiocristallographie (1984).
- [18] Première école Marocaine de cristallographie EMC1, cours et travaux pratique ,29 janvier-1Février(2002) Université Cadi Ayyad, Marrakech.
- [19] N.SERSOUB, Synthèse et caractérisation structurale d'un composé de structure spinelle AB_2O_4 , Mémoire de Master, Université de Biskra, 2015.
- [20] R.J. Burt, Leigh ET C. J. Pickett, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1996) 940.
- [21] S. Rida, Synthèse et caractérisation et propriétés catalytique des oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ (= Sr et Ce), Thèse doctorat, université Mentori de Constantine, 2008.

Chapitre II : Méthodes de Synthèse et techniques de Caractérisation

[22] R.Mekhloufi, Synthèse et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxysulfure d'antimoine, thèse de doctorat, université de Biskra, 2017.

[23]KH.FARDJALLAH, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes à base de Sr Sr (Fe, Ni, Al) O₃, Mémoire de Master, Université de Biskra ,2017.

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de

BaFe₂O₄ et CeO₂

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

Nous exposerons, dans ce chapitre, la synthèse et les résultats obtenus après la caractérisation des composés synthétisés par diffraction des rayons X (DRX), analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) et granulométrie laser (PSD). Finalement une étude de l'activité photocatalytique de ces composés. Pour conclure, une discussion brève des résultats obtenus a été faite.

A. Synthèse, Caractérisation et activité photocatalytique de BaFe₂O₄ :

III.1 Synthèse :

↳ Synthèse par auto combustion :

Les composés de référence utilisés dans cette méthode sont les nitrates de baryum Ba(NO₃)₂, nitrates de fer Fe(NO₃)₃.9H₂O comme comburants avec la glycine comme un combustible qui ont dissous dans l'eau distillée comme solvant.

La réaction est la suivante :



On prend 8.08 g de Fe(NO₃)₃.9H₂O (2mol) dissout dans 20 ml d'eau distillée avec 2.61 g de Ba(NO₃)₂ (1mol) dissout dans 70 ml du même solvant et 3,33 g de la glycine dissout dans 15 ml d'eau distillée. Les solutions obtenues sont ensuite mélangées à température ambiante dans les proportions stœchiométriques. Le mélange est chauffé entre 50 à 60 minutes jusqu'à la combustion et l'obtention des cendres. Le produit qui en résulte est soumis à un broyage jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine.

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : $BaFe_2O_4$ et CeO_2

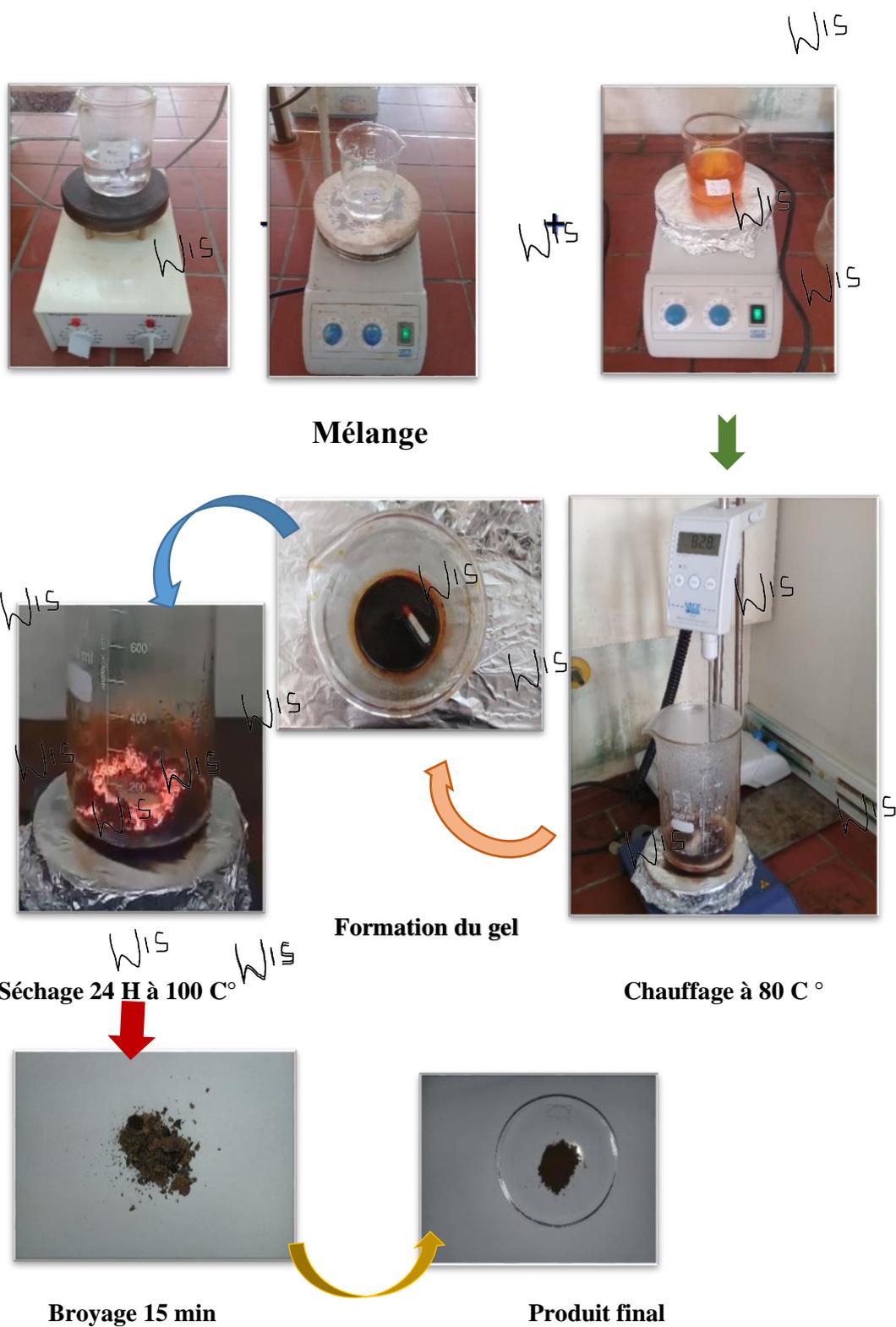


Figure III .1 : Photos de différentes étapes de synthèse de $BaFe_2O_4$ par auto combustion.

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe_2O_4 et CeO_2

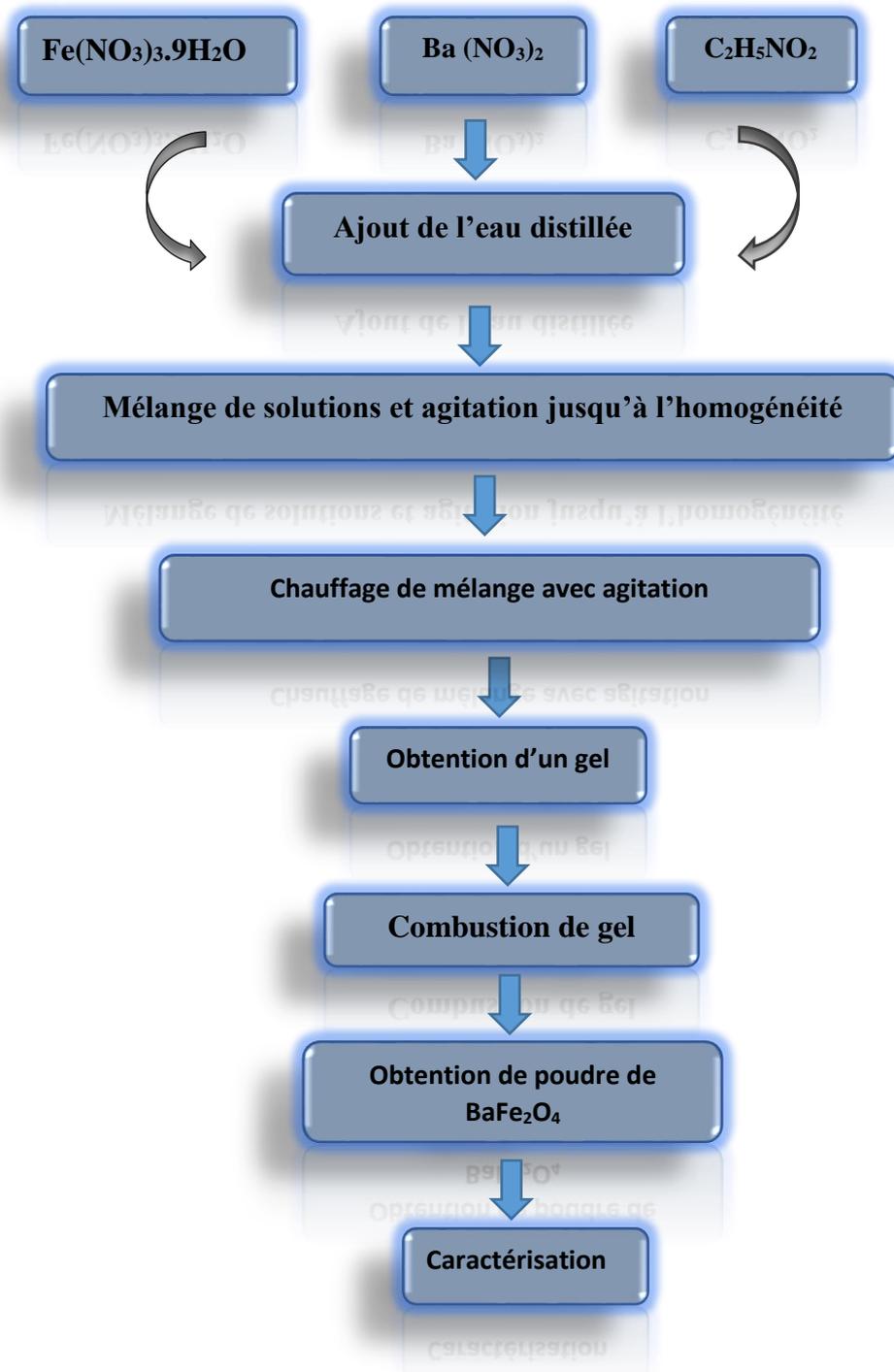


Figure III.2 : Différentes étapes de synthèse de BaFe_2O_4 par auto combustion.

↳ Synthèse par sol gel :

Les nitrates de Baryum et les nitrates de fer sont soumis ensemble avec 3 moles d'acide citrique (12,608 g) comme agent de complexation, en utilisant comme un solvant une quantité d'eau distillée est ajoutée en excès puis on met la solution sous agitation à $T= 80$

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : $BaFe_2O_4$ et CeO_2

°C jusque la formation d'un gel, après séchage dans l'étuve pendant 24 H à $T = 100\text{ °C}$ et après le broyage, on obtient une poudre fine. En fin la poudre obtenue a été calcinée à $T = 1150\text{ °C}$ pendant 5 heures.

Pour la calcination on a utilisé un four programmable de la marque Nabertherm-D2804 Lilienthal/Bremen. La variation de la température de cet appareil est située entre 0 °C et 1200 °C .

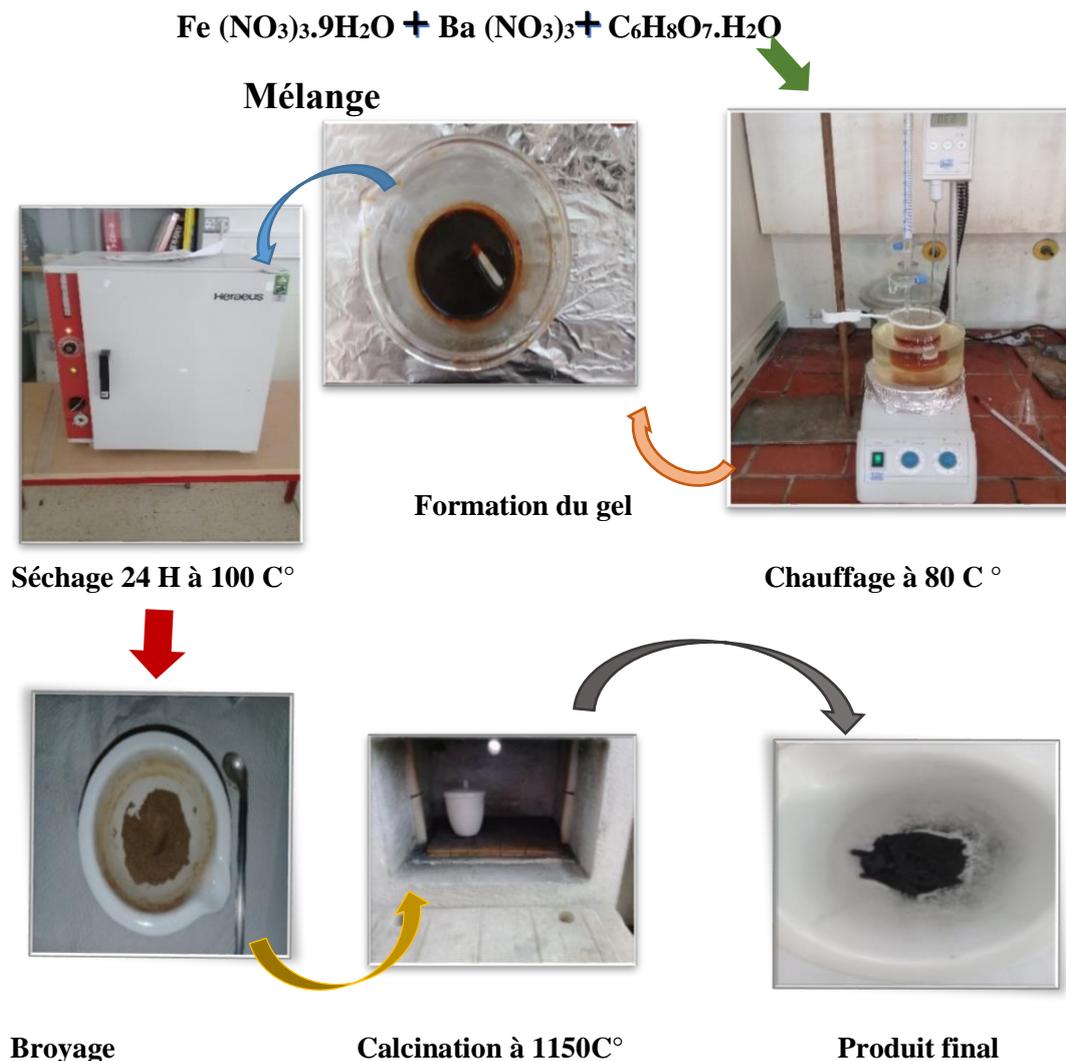


Figure III .3 Différentes étapes de préparation de la poudre $BaFe_2O_4$ par sol gel.

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

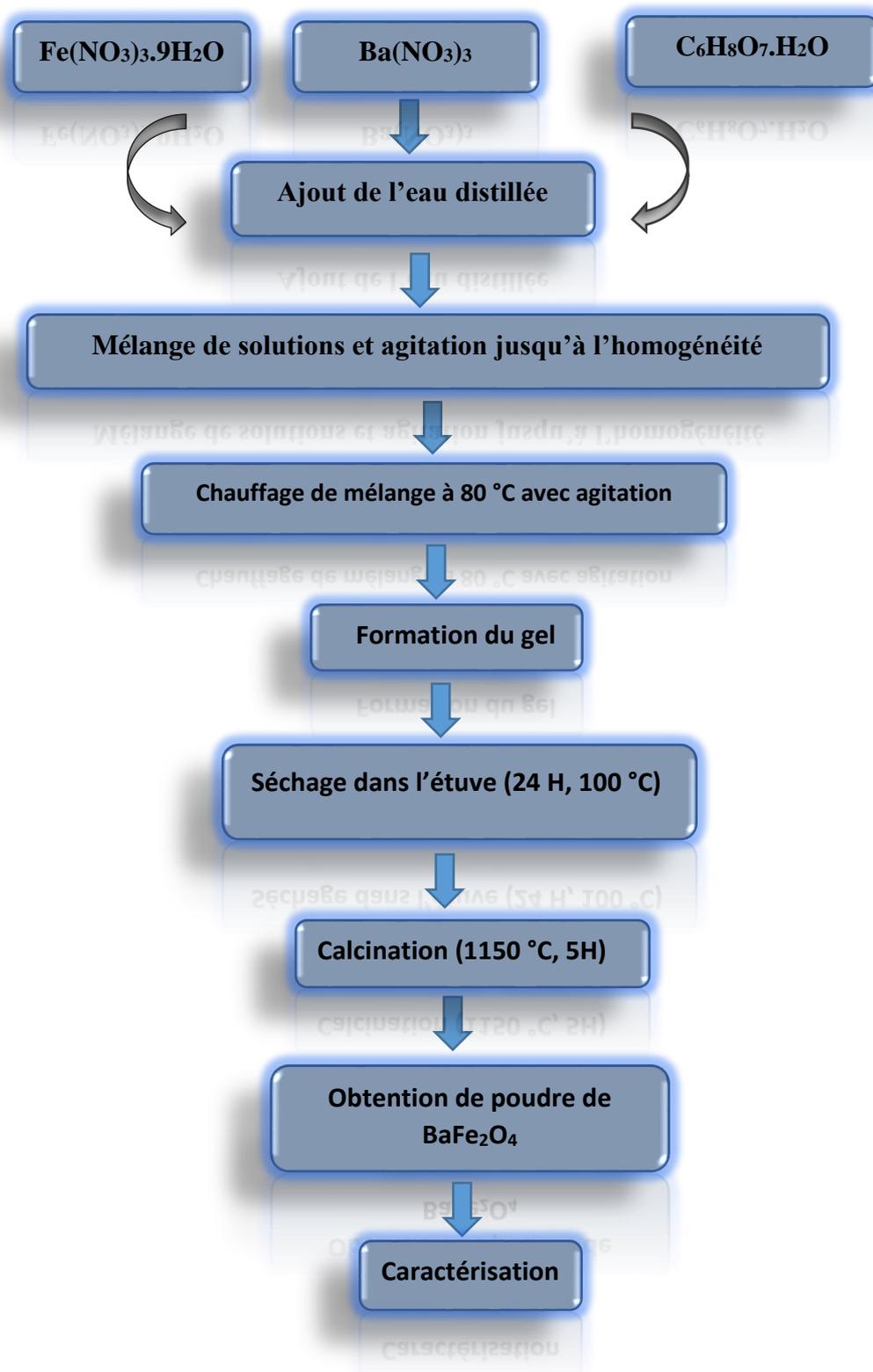


Figure III.4 : Différentes étapes de synthèse de BaFe₂O₄ par sol gel.

III.2 Caractérisation :

Différentes méthodes sont utilisées dans la caractérisation parmi lesquelles on a utilisé : **DRX**
- IR -PSD –UV_Vis - MEB.

III.2.1 Analyse par la diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par la diffraction des rayons X a été effectuée sur les deux échantillons de BaFe₂O₄, qui sont préparés par les deux méthodes sol-gel et auto-combustion :

- Echantillon 1 : préparé par la glycine dont le solvant est l'eau distillée par la méthode auto combustion.
- Echantillon 2 : préparé par l'acide citrique dont le solvant est l'eau distillée, calciné à 1150 °C pendant 5h par la méthode sol gel.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons a été effectuée sur un diffractomètre en poudre du type (D8 Advance Bruker) en utilisant le rayonnement K α d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de l'ordre de 1.5418 Å lié à un PC du pilotage[1].

Le traitement des diffractogrammes est réalisé à l'aide du logiciel (X'pert highscore). Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celle données par les fiches ASTM.

Les figures suivantes présentent les diffractogrammes des échantillons préparés :

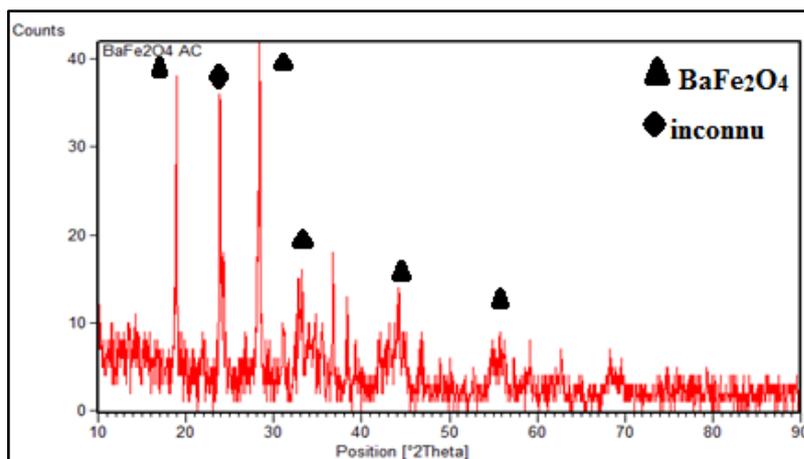


Figure III.5 : Diffractogramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 1.

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

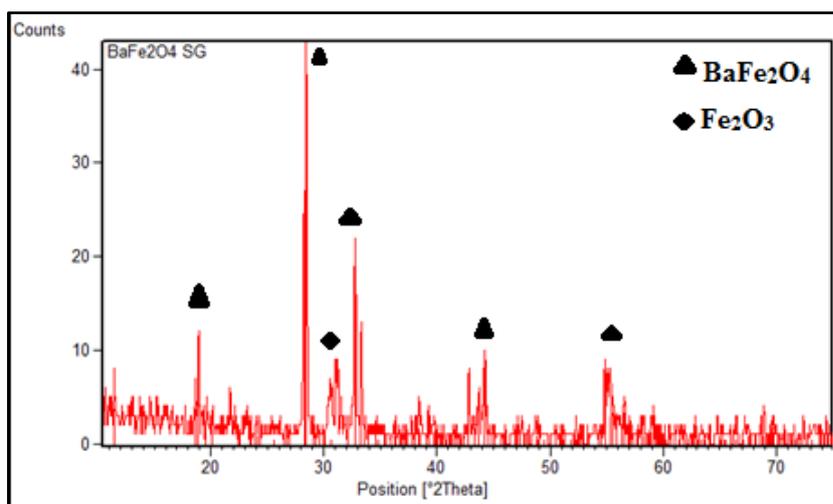


Figure III.6 : Diffractogramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 2.

La comparaison des valeurs présentées dans la fiche ASTM n° (00-046-0113)(annexe 1) avec notre composé par le logiciel X'pert Highscore (Figure III.7) nous montre que BaFe₂O₄ est un composé qui se cristallise dans la structure **spinel** où le système de cristallisation est **Orthorhombique** avec un groupe d'espace Bb21m (36) et de paramètres de maille $a=19,0420$ $b=5,3838$ $c=8,4445$ Å et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Avec d'autres phases secondaires Fe₂O₃ pour l'échantillon 2 préparé par sol gel, et la présence d'une phase inconnue pour l'autre échantillon.

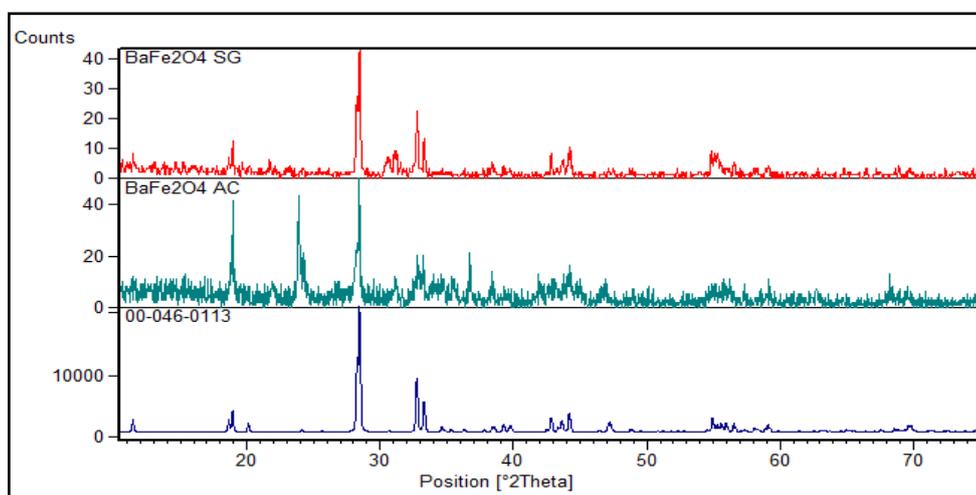


Figure III.7 : Diffractogrammes des RX des composés préparés comparés avec la fiche ASTM n°(00-046-0113).

III.2.2 Spectroscopie Infrarouge (IR) :

L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.

Les résultats d'IR sont traités par le logiciel IR solution.

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe_2O_4 et CeO_2

Le spectre infrarouge de l'échantillon préparé par auto combustion est présenté dans la figure suivante :

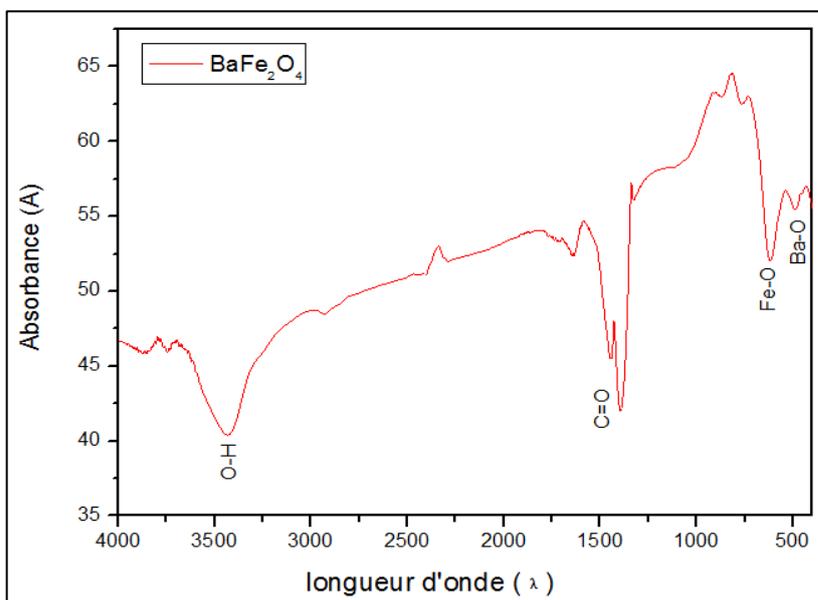


Figure III.8 : Spectre infrarouge de BaFe_2O_4 préparé par auto combustion.

Le spectre infrarouge obtenu pour l'échantillon préparé par **auto combustion** présente une **large bande** caractéristique vers **3431 cm^{-1}** qui résulte de la vibration d'élongation d'hydroxyde (**O-H**) de l'eau présentée à cause de l'humidité de bromure de potassium, absorbée par l'échantillon ou attribuée au (**O-H**) du combustible (la glycine). Ce spectre aussi présente une bande intense vers **1393 cm^{-1}** qui dépend de la fonction carboxyle (**C=O**) de la glycine.

Ce spectre présente aussi la présence des bandes fines d'une intensité faible vers **619 cm^{-1}** et **490 cm^{-1}** attribuées aux vibrations des liaisons (**Fe-O**) et (**Ba-O**) de **spinnelle** qui confirme la formation de phase [2,3].

Les spectres infrarouges de l'échantillon préparé par sol gel sont présentés ci-dessus :

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

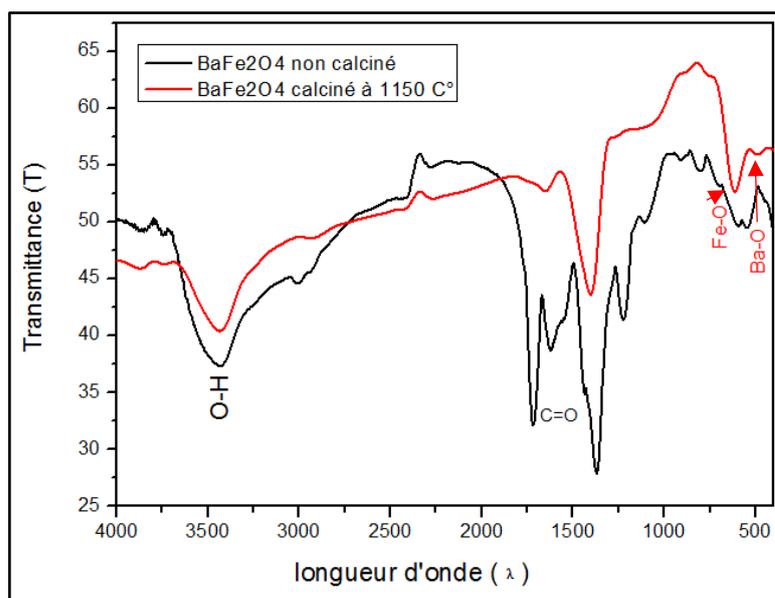


Figure III.9 : Spectres infrarouges de BaFe₂O₄ préparé par Sol Gel avant et après calcination.

Le spectre infrarouge obtenu pour l'échantillon préparé par Sol Gel **avant calcination** présente une large bande caractéristiques vers **3434 cm⁻¹** qui résulte de la vibration d'élongation d'hydroxyde (**O-H**) de l'eau présentée à cause de l'humidité de bromure de potassium, absorbée par l'échantillon ou attribuée au (**O-H**) de le complexant (acide citrique).

Ce spectre aussi présente des bandes intenses vers **1400 cm⁻¹** et **1720 cm⁻¹** qui dépendent de la fonction carboxyle (**C=O**) de l'acide citrique.

On remarque aussi des bandes vers **1367 cm⁻¹**, **1225 cm⁻¹** et **1622 cm⁻¹** sont attribués aux traces des **nitrate adsorbés** [4].

Tandis que le spectre de la poudre **BaFe₂O₄** calcinée à **1150 C°** montre la présence des bandes fines d'une intensité faible vers **605 cm⁻¹** et **485 cm⁻¹** attribuées aux vibrations des liaisons (**Fe-O**) et (**Ba-O**) de **spinelle** qui confirme la formation de phase [3,4].

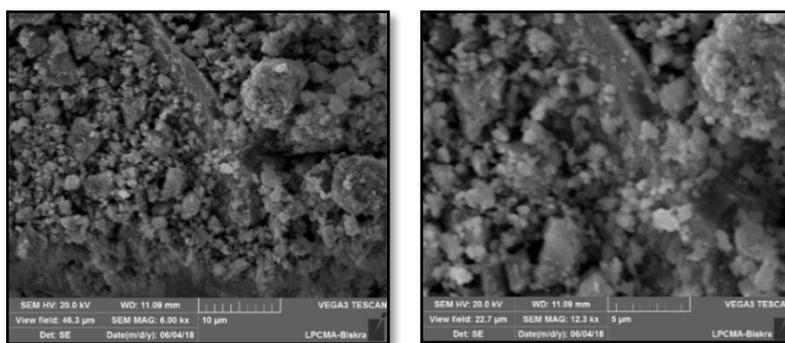
III.2.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

L'analyse de morphologie des échantillons obtenus a été effectuée par un appareil MEB de type TESCAN VEGA3.

Avant de commencer l'analyse nos échantillons doivent passer par une étape importante qui s'appelle la métallisation. Les résultats de MEB sont traités par le logiciel visiomètre.

Les images suivantes présentent les clichés MEB des deux échantillons de BaFe₂O₄ synthétisés par sol gel et auto combustion :

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

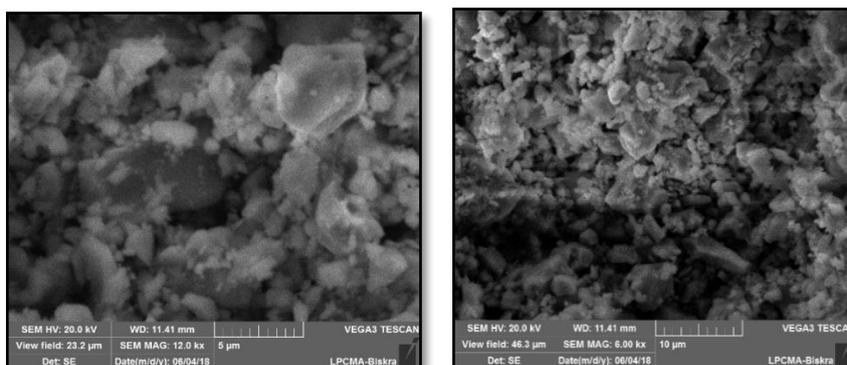


-A -

-B-

Figure III.10 : Images MEB de BaFe₂O₄ préparé par auto combustion.

A-grossissement X6000 B- grossissementX12000



-A -

-B-

Figure III.11 : Images MEB de BaFe₂O₄ préparé par sol gel.

A-grossissement X12000 B- grossissementX6000

La **figure III.10** (A-B-C) représente la morphologie des échantillons obtenus par la méthode auto-combustion tandis que la **figure III.11** (A-B-C) représente celle obtenus par la méthode sol-gel : On observe que la structure était agglomérée, la distribution est irrégulière, des formes uniformes sont représentées.

III.3 Etude de l'activité photocatalytique des oxydes préparés :

Pour estimer la capacité photocatalytique des oxydes synthétisés, on a préparé une solution de méthyle rouge (MR) de concentration $C = (1,5 \cdot 10^{-3}) \text{ mol/l}$ avec une masse $m = 0,4039 \text{ g}$ dans un volume de **1000 ml**.

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

Pour cela on a utilisé des lampes LED **Visibles (9w, 7w)** et **Ultraviolettes (4*4w)**. Finalement, on a mesuré l'évolution de la dégradation chaque 15 min pendant 1 h [6].

Avant de commencer les tests photocatalytiques, on doit mesurer le **pH** de la solution de **MR** préparée pour déterminer λ_{\max} .

Le pH de cette solution est égale à **pH MR=3,12** et puisque :

$$\lambda_{\max} \text{ à pH} < 4.5 : 523 - 526 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max} \text{ à } 4,5 < \text{pH} < 6.2 : 427 - 437 \text{ nm [7]}$$

Alors que la photodégradation du MR est suivie par la diminution de son absorbance dans l'**UV** à **297 nm** et dans le **visible** à **523 nm**.

Avant de faire les différents analyses on a testé la **dégradation** de MR **sans lumière** et **sans photocatalyseur** pendant 24 h, où on a trouvé une **stabilité** dans l'**absorbance** du MR ce qui confirme que nos oxydes jouent le rôle d'un photocatalyseur.

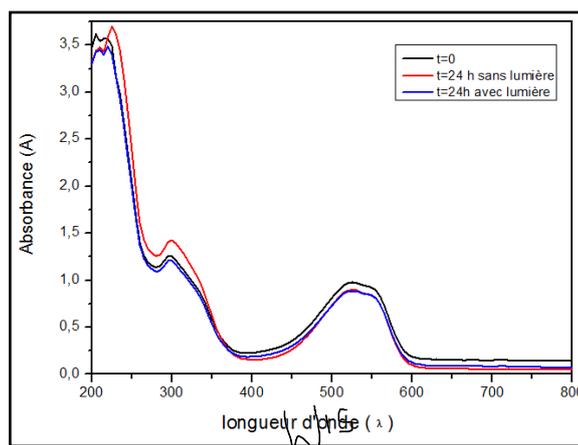


Figure III.12 : Spectres d'évolution initial de la dégradation photocatalytique du MR avec et sans lumière pendant 24 h.

Le tableau suivant présente l'évolution initial de la dégradation photocatalytique du MR avec et sans lumière pendant 24 h :

Tableau III.1 : L'évolution initial de la dégradation photocatalytique du MR avec et sans lumière pendant 24 h.

	t=0		T=24 h (sans lumière)		T=24h (avec lumière)	
λ_{\max} (nm)	297	523	297	523 ^{W15}	297	523
A_{\max}	1,267	0,978	1,421	0,896	1,215	0,887

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

Les résultats obtenus montrent que le MR a été dégradé avec la lumière (une diminution de l'absorbance) par contre la diminution de l'absorbance est presque négligeable dans le cas d'obscurité. Pour cela on a essayé d'introduire les oxydes préparés comme photocatalyseurs et puis étudier l'effet de la concentration et le temps pour avoir une diminution observable de l'absorbance et un meilleur résultat de la photodégradation.

III.3.1 Etude de l'activité photocatalytique de l'oxyde mixte BaFe₂O₄ :

Pour étudier la photodégradation de méthyl rouge (MR) par l'oxyde mixte BaFe₂O₄ synthétisé par sol gel qui est calciné à 1150 C°, on a introduit 20ml de MR avec quelques mg du BaFe₂O₄. Avant de faire les analyses spectrophotométriques on a effectué la centrifugation pour assurer la séparation de la solution hétérogène du MR/BaFe₂O₄.

- **Effet de la concentration de BaFe₂O₄ :**

Pour cette étude on va changer chaque fois la concentration du BaFe₂O₄ (0,5 ; 1 ; 2mg /1ml) (BaFe₂O₄/ MR) avec une durée du traitement fixé par 1 h et une lampe de 9w. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Tableau III.2 : L'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration.

Concentration de BaFe ₂ O ₄ (mg/1ml)	L'absorbance ($\lambda=523$ nm)
C = 0	0,8850
C = 0,5	0,3295
C = 1	0,2564
C = 2	0,3170

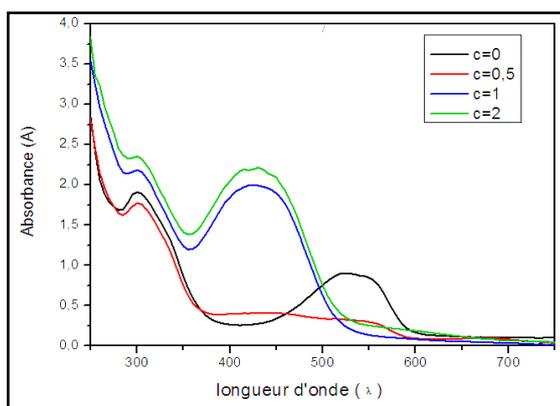


Figure III.13 : Spectres UV visible du MR photodégradé sous l'effet de la concentration du BaFe₂O₄ calciné à 1150 C°.

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : $BaFe_2O_4$ et CeO_2

Alors que la concentration idéale pour une meilleure diminution d'absorbance est 0,5 mg/1ml.

- **L'effet du temps :**

Dans ce cas on a fixé les mêmes concentrations et on a utilisé une lampe de 9 w par contre on a changé le temps et évaluer la dégradation chaque 15 min pendant 1 h :

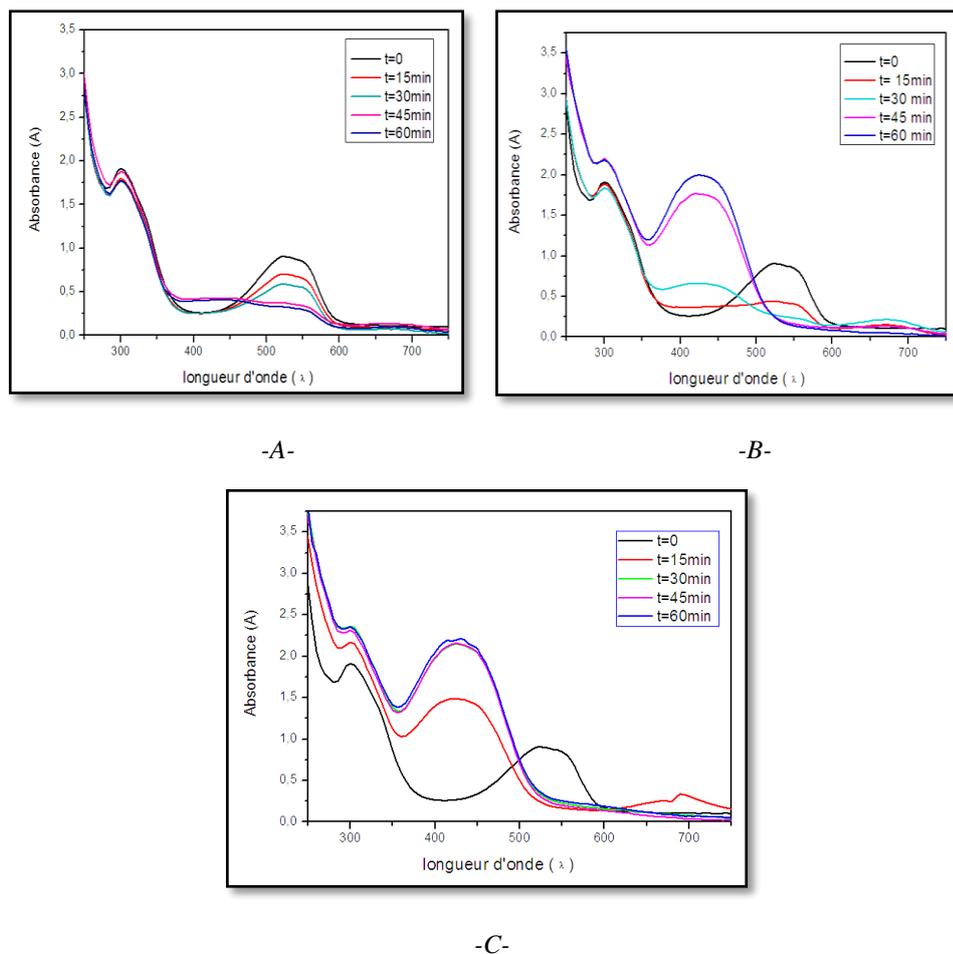


Figure III. 14 : Spectres UV visible du MR photodégradé au cours du temps par $BaFe_2O_4$ calciné à $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A- $(C= 0)$, B- $(C=1)$ C- $(C= 2)$ mg/1ml).

D'après ces résultats qui montrent une diminution de l'absorbance chaque 15 min dans les mêmes conditions pour différentes concentrations. La dégradation photocatalytique va toujours réaliser avec le temps en présence du catalyseur $BaFe_2O_4$. Les résultats cités dans le tableau :

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

Tableau III.3 : L'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration (A₁ (C= 0,5 mg/1ml), A₂ (C=1 mg/1ml), A₃ (C=2 mg/1ml)) à $\lambda = 523$ nm.

t (min)	0	15	30	45	60
A1	0,906	0,7034	0,5880	0,3298	0,3295
A2	0,906	0,4438	0,2747	0,2615	0,2564
A3	0,906	0,249	0,352	0,3179	0,3170

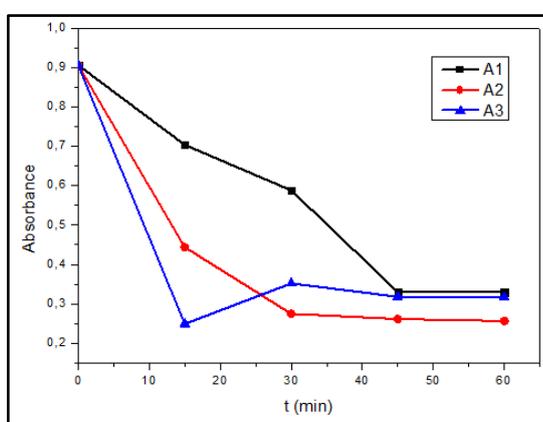


Figure III.15 : L'évolution de l'absorbance en fonction du temps.

Il y a une diminution observable de l'absorbance de MR par le catalyseur BaFe₂O₄ au cours du temps l'absorbance du départ de 0,906 et après 1 h elle est diminuée jusqu'à 0,3295 pour C=0,5 mg/1ml ; 0,2564 pour C= 1mg/1ml et 0,3170 pour C= 2 mg/1ml ce qui confirme que le temps est un facteur influant sur l'activité photocatalytique.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec la concentration de BaFe₂O₄ C=0,5 mg/1ml. (BaFe₂O₄/MR).

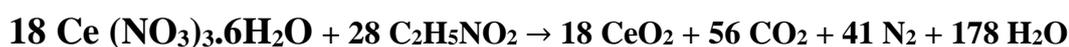
B. Synthèse, Caractérisation et activité photocatalytique de la cérine :

III.1 Synthèse :

↳ Par Auto combustion :

Pour synthétiser l'oxyde CeO₂, les précurseurs utilisés sont généralement des nitrates des métaux de l'oxyde désiré (nitrate de cérium Ce(NO₃)₃.6H₂O) comme comburant et un combustible la glycine.

La réaction est la suivante :



Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe_2O_4 et CeO_2

On prend 13,02 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissout dans 15 ml d'eau distillée avec 4,65 g de la glycine dissout dans 25 ml du même solvant. Les solutions obtenues sont ensuite mélangées à température ambiante dans les proportions stœchiométriques. Le mélange est chauffé entre 50 à 60 minutes jusqu'à la combustion et l'obtention des cendres. Le produit qui en résulte est soumis à un broyage jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine.

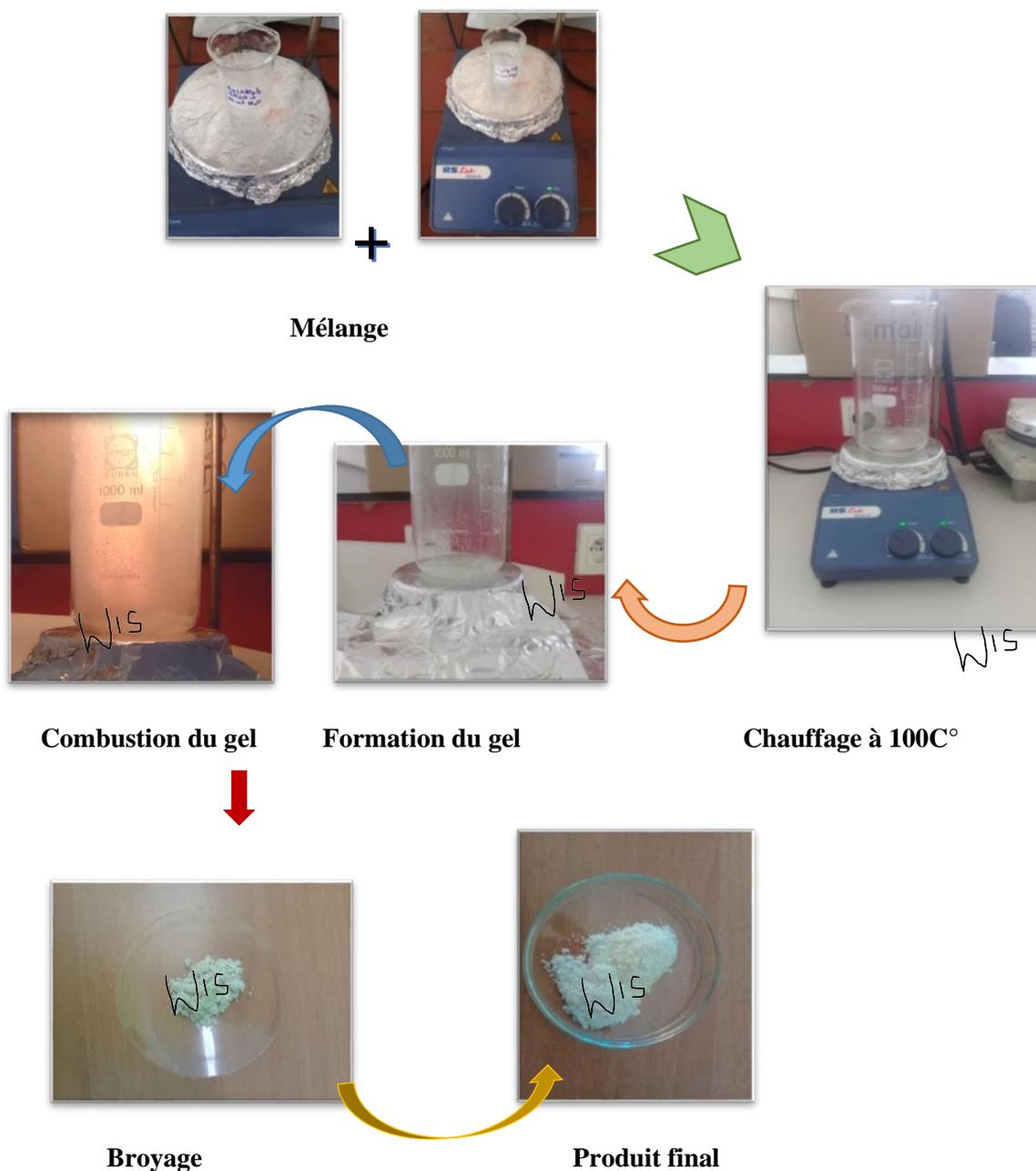


Figure III .16 Différentes étapes de préparation de la poudre CeO_2 par auto combustion.

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

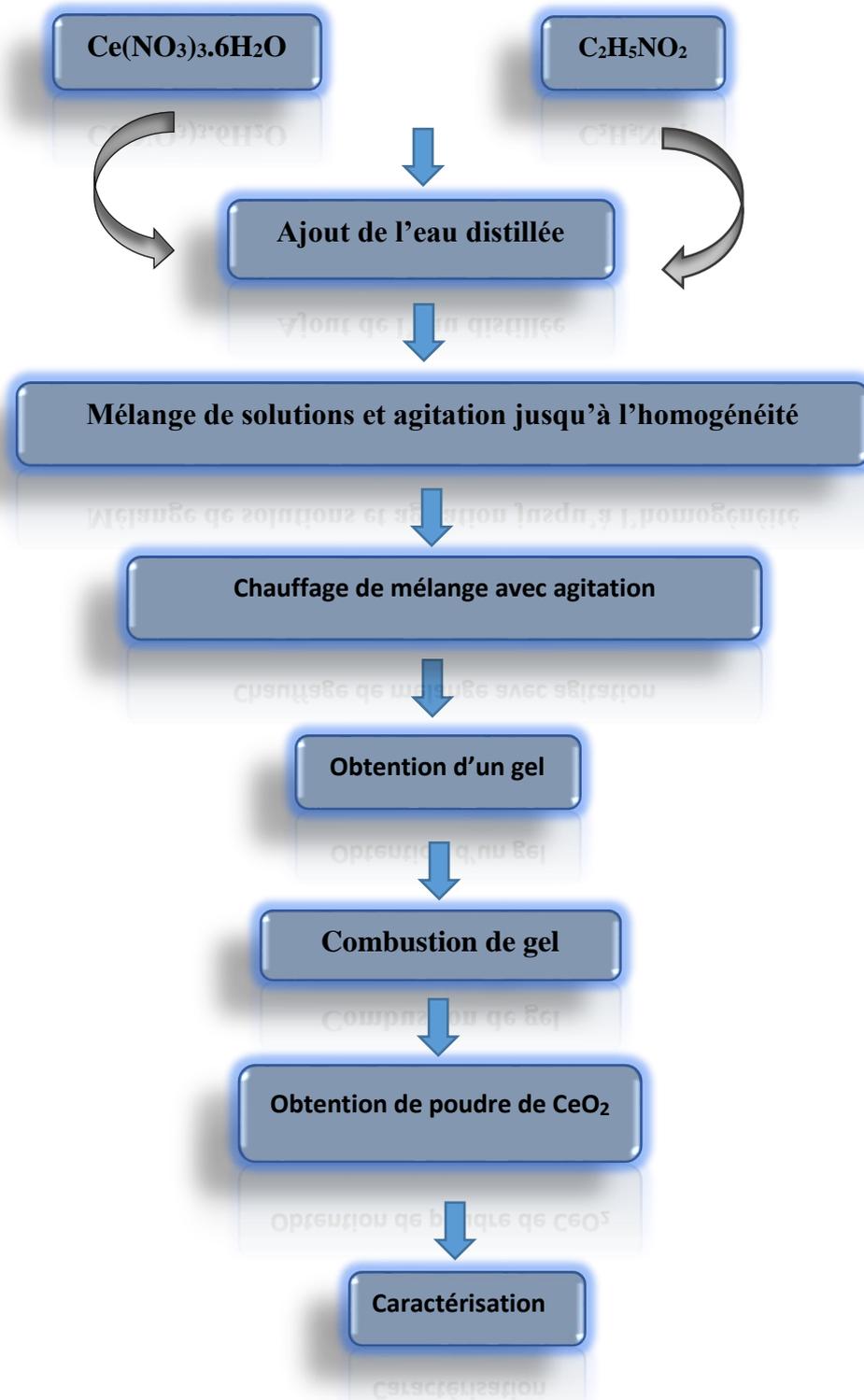


Figure III.17 : Différentes étapes de synthèse de CeO₂ par auto combustion.

III.2 Caractérisation :

III.2.1 Analyse par la diffraction des rayons X :

L'analyse par la diffraction des rayons X a été effectuée sur l'échantillon de CeO₂, qui est préparé par la méthode auto-combustion :

- L'échantillon est préparé par la glycine dont le solvant est l'eau distillée par la méthode auto combustion.

La figure suivante présente le diffractogramme de l'échantillon préparé :

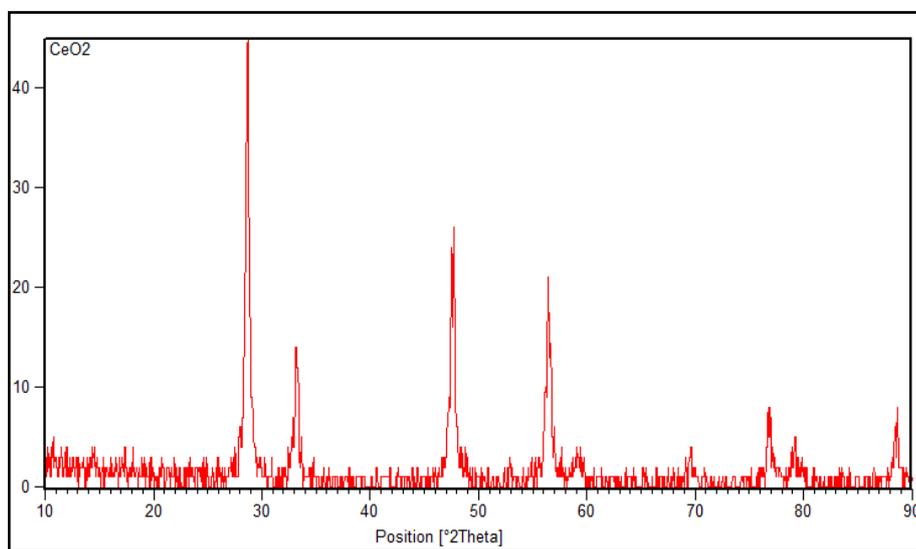


Figure III.18 : Diffractogramme des RX de l'échantillon préparé.

La comparaison des valeurs présentées dans la fiche ASTM (n° 00-034-0394) (annexe 2) avec notre composé par le logiciel X'pert Highscore (**Figure III.19**) nous montre que CeO₂ est un composé qui se cristallise dans la structure fluorine pure ou le système de cristallisation est **cubique** avec un groupe d'espace **Fm $\bar{3}$ m** (225) et de paramètres de maille : **a=b=c = 5,4113 Å** et **$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$** .

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

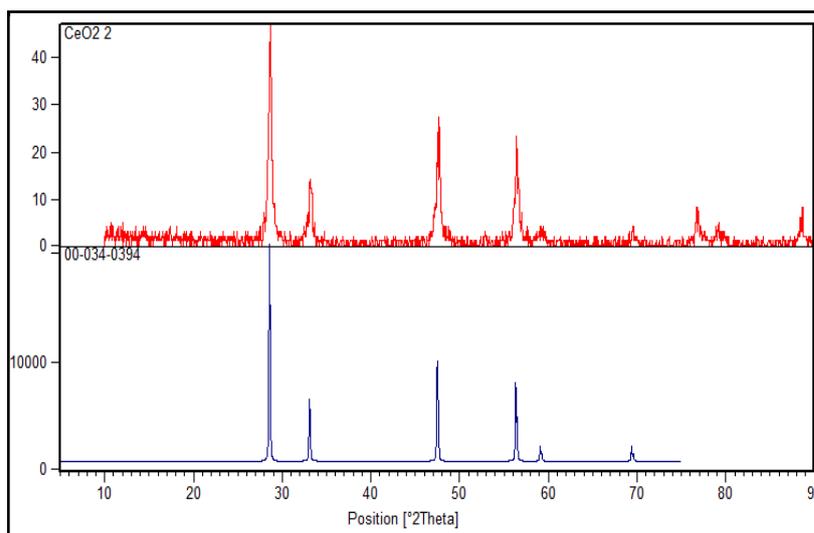


Figure III.19 : Diffractogramme des RX de composé préparé comparé avec la fiche ASTM (00-034-0394).

III.2.2 Spectroscopie Infrarouge :

Le spectre infrarouge de l'échantillon est présenté ci-dessus :

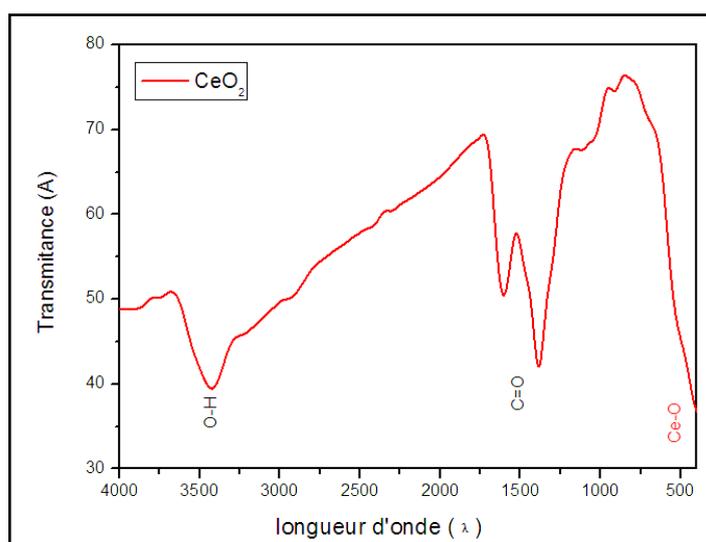


Figure III.20 : Spectre infrarouge de CeO₂.

Le spectre infrarouge obtenu pour cet échantillon préparé par auto-combustion présente une **large** bande caractéristique vers **3420 cm⁻¹** qui dépend de la vibration d'élongation d'hydroxyde (**O-H**) de l'eau absorbée par l'échantillon ou attribuée au (**O-H**) de combustible (glycine).

Ce spectre présente aussi une bande intense vers **1605 cm⁻¹** qui dépend de la fonction carboxyle (**C=O**) de la glycine.

On observe la présence d'une bande intense vers **400 cm⁻¹** attribuée aux vibrations des liaisons (**Ce-O**) qui confirme la formation de phase [8].

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

III.2.3 Granulométrie laser (PSD) :

Afin de mesurer la distribution de la taille des grains on utilise des poudres des oxydes obtenus . Les mesures granulométriques sont effectuées en voie liquide. La poudre est mise en suspension dans 700 ml d'eau distillée en ajoutant 0,5 g d'examétaphosphate de sodium (dispersant) et elle est dispersée par ultrasons pendant 15 min.

L'analyse granulométrique de la poudre CeO₂ préparée par auto combustion est présentée au-dessus :

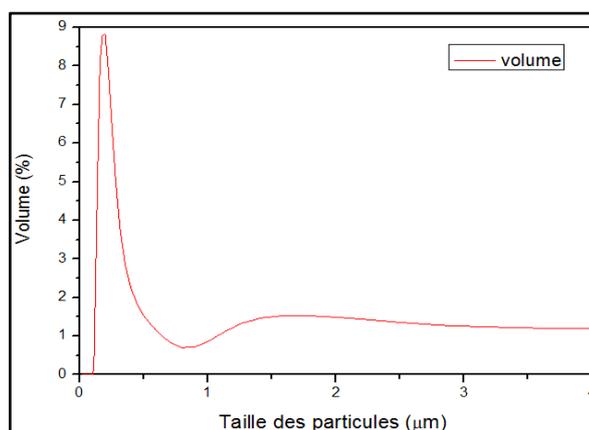


Figure III.21 : Distribution granulométrique de CeO₂ préparé par auto combustion.

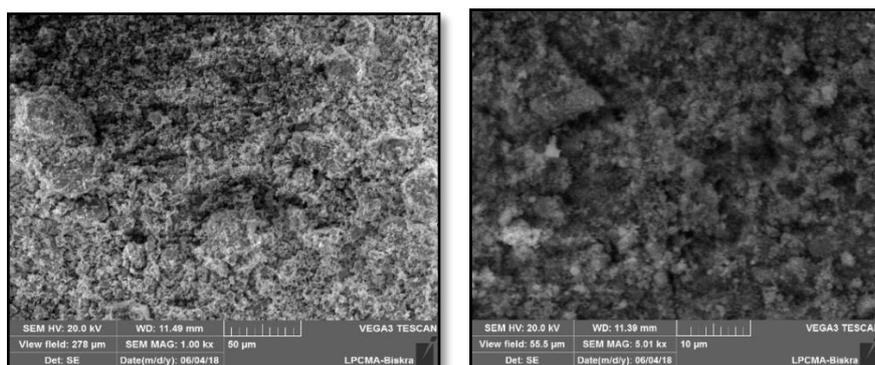
La **figure III.21** représente la distribution de la taille des particules pour l'échantillon CeO₂ ; où elle montre une seule distribution volumique de 8,82% pour un pic centré de taille 0,200 µm.

III.2.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

L'analyse de morphologie d'échantillon obtenu a été effectuée par un appareil MEB de type TESCAN VEGA3.

Les images suivantes présentes les clichés MEB de l'échantillon CeO₂ :

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂



-A -

-B-

Figure III.22 : Les images MEB de CeO₂ préparé par auto combustion.
A-grossissement X1000 B- grossissementX5000

La **figure III.22** (A-B-C) représente la morphologie d'échantillon obtenu par la méthode auto-combustion.

Les poudres CeO₂ synthétisés par voie auto combustion sont un peu agglomérées donnant des grains presque sphériques.

III.3.2 Etude de l'activité photocatalytique de l'oxyde CeO₂ :

Pour étudier la photodégradation de MR par l'oxyde CeO₂ préparé par la méthode auto combustion on introduit 20 ml de MR avec 0,010 g du CeO₂.

Pour cette étude on se basant sur l'effet de la luminosité :

Avant de faire les analyses spectrophotométriques on a effectué la centrifugation pour assurer la séparation de la solution hétérogène du MR/CeO₂ .

1 - On a utilisé une lampe visible (7 w) avec une concentration fixée 0,5mg/1ml et on a mesuré l'absorbance chaque 15 min pendant 1 h :

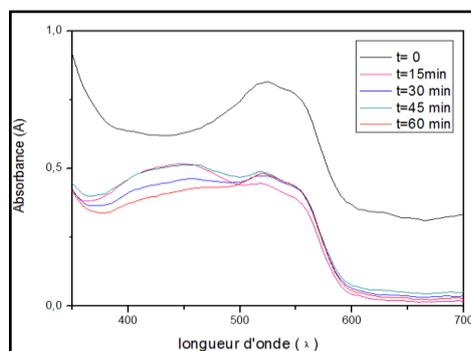


Figure III.23 : Spectres UV visible du MR photodégradé sous lumière Visible au cours du temps par CeO₂ (c=0,5mg/ml).

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

Tableau III.4 : L'évolution de l'absorbance en fonction du temps.

t (min)	0	15	30	45	60
A($\lambda=523\text{nm}$)	0,815	0,459	0,434	0,411	0,393

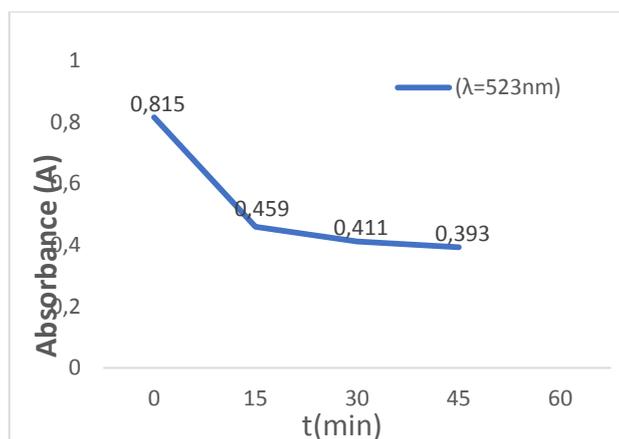


Figure III. 24 :L'évolution de l'absorbance en fonction du temps.

Sous l'effet de lampe visible (7w), on remarque une diminution de l'absorbance de MR par catalyseur CeO₂ au cours du temps .l'absorbance du départ du MR était 0,815 et après 1 h elle est devenue 0,393.

2 - On a utilisé des lampes ultraviolettes (4*4 w) avec une concentration fixée 0,5mg/1ml et on a mesuré l'absorbance chaque 15 min pendant 1 h :

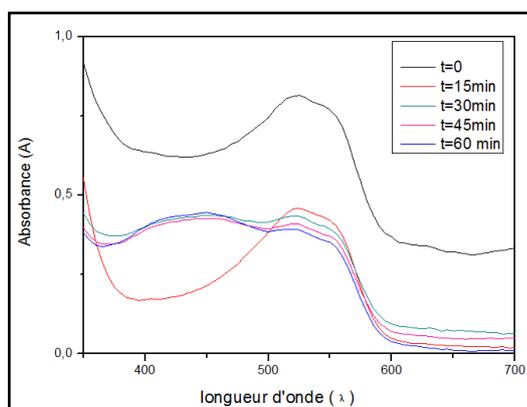


Figure III.25 : Spectres UV visible du MR photodégradé sous lumière UV au cours du temps par CeO₂ (c=0,5mg/ml).

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

Tableau III.5 : L'évolution de l'absorbance en fonction du temps.

t (min)	0	15	30	45	60
A($\lambda=523\text{nm}$)	0,815	0,481	0,474	0,466	0,443

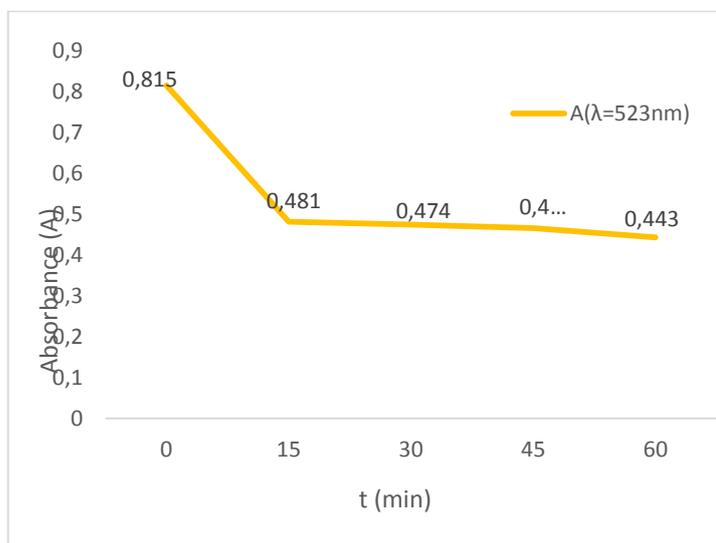


Figure III.26 : L'évolution de l'absorbance en fonction du temps.

Sous l'effet des lampes ultraviolettes (4w*4), on remarque une diminution de l'absorbance de MR par photocatalyseur CeO₂ au cours du temps, l'absorbance du départ du MR était 0,815 et après 1 h elle est devenue 0,443.

L'effet des lampes ultraviolettes sur l'absorbance du MR est mieux que celle des lampes visibles.

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation de : BaFe₂O₄ et CeO₂

Références

- [1] M.DEKHILI, Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte BaBiO₃, mémoire de master ; Université de Biskra ,2017.
- [2] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd ed. Wiley, New York, 1997.
- [3] J. Preudhomme, P. Tarte, Infrared studies of spinels-I. A critical discussion of the actual interpretations, Spectrochimica Acta 27 (1971) 961–968.
- [4] M.A. Ahmed, E. Ateia, S.I. El-Dek, Spectroscopic analysis of ferrite doped with different rare earth elements, Vibrat. Spectrosc. 30 (2002) 69–75.
- [5] O.Ben Mya, Synthèse et caractérisation de la pérovskite La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃, Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra ,2015.
- [6] S.Zinedine, Préparation, caractérisation et activité photocatalytique des nanoparticules LaFeO₃, Mémoire de master, Université de Biskra ,2017.
- [7] http://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Methyl-red-C.I.-13020,MDA_CHEM.
- [8] R.C.Deus, M.Cilense, C.R.Foschini, M.A.Ramirez, E.Longo, A.Z. Simões, Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO₂ nanospheres by the microwave-hydrothermal method, Journal of Alloys and Compounds. 550 (2013) 245251.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail a pour but de synthétiser et caractériser des oxydes mixtes de type spinelle et fluorite par deux méthodes : sol gel et auto combustion. En fin de suivre la photodégradation de MR en utilisant les oxydes synthétisés comme photocatalyseurs.

Avant d'étudier l'activité photocatalytique, les oxydes BaFe_2O_4 et CeO_2 ont été caractérisé par différentes technique : DRX, IR, PSD, MEB...

Les principaux résultats obtenus sont :

- ✓ L'analyse par **DRX** confirme :
 - La formation de la phase spinelle BaFe_2O_4 avec la présence d'une phase secondaire Fe_2O_3 pour l'échantillon synthétisé par sol gel par contre celle de l'auto combustion il existe une phase inconnue.
 - La pureté de l'échantillon CeO_2 synthétisé par auto combustion qui se cristallise dans le système cubique dont les paramètres de maille : $\mathbf{a=b=c = 5,4113 \text{ \AA}}$ et $\mathbf{\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ}$.
- ✓ L'analyse par **IR** des échantillons montre :
 - Pour BaFe_2O_4 : l'apparition des bandes vers $\mathbf{619 \text{ cm}^{-1}}$ et $\mathbf{490 \text{ cm}^{-1}}$ des liaisons **Fe-O** et **Ba-O** pour la poudre synthétisée par auto combustion. L'apparition des bandes vers $\mathbf{605 \text{ cm}^{-1}}$ et $\mathbf{485 \text{ cm}^{-1}}$ des liaisons **Fe-O** et **Ba-O** pour la poudre synthétisée par voie sol gel.
 - Pour CeO_2 : l'existence de la bande **Ce-O** vers $\mathbf{400 \text{ cm}^{-1}}$. ce qui confirme la formation des phases.
- ✓ La **Granulométrie laser** pour le composé CeO_2 montre :
 - L'existence d'une seule distribution volumique de 8,82% pour un pic centré de taille $\mathbf{0,200 \text{ }\mu\text{m}}$.
- ✓ La **Microscopie Electronique à Balayage** des échantillons donne :
 - Pour BaFe_2O_4 : Une structure agglomérée a été observée, avec une distribution irrégulière, des formes uniformes sont représentées.

- Pour CeO_2 : cette poudre est un peu agglomérée donnant des grains presque sphériques.
- ✓ Les **tests photocatalytiques** :
 - BaFe_2O_4 préparé par sol gel montre l'existence d'une dégradation de MR en présence de BaFe_2O_4 , sous l'effet de la concentration .Le meilleur résultat de dégradation obtenu est avec une concentration de BaFe_2O_4 égale à 1mg/1ml.
Au cours du temps les bons résultats sont trouvés où la concentration de BaFe_2O_4 égale à 0,5mg/1ml
 - CeO_2 préparé par auto combustion : la meilleure dégradation de MR en présence de CeO_2 dont $C_{\text{CeO}_2} = 0,5\text{mg/1ml}$ est avec les lampes UV.

On peut enrichir ce travail par une étude approfondie en utilisant d'autres méthodes de caractérisation BET, XPS ...

On peut aussi étudier les effets de la concentration initiale de MR et de photocatalyseur, le pH, et la température sur l'activité photocatalytique de ces oxydes.

Annexe

Annexe

Fiche ASTM N° 00-046-0113 de BaFe₂O₄ :

Name and formula

Reference code:	00-046-0113
PDF index name:	Barium Iron Oxide
Empirical formula:	BaFe ₂ O ₄
Chemical formula:	BaFe ₂ O ₄

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Bb21m
Space group number:	36
a (Å):	19,0420
b (Å):	5,3838
c (Å):	8,4445
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	4,80
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	865,72
Z:	8,00
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Corrosion Common Phase
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Dark yellowish brown
General comments:	Average standard relative deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.3%. Unknown, broad, trace impurity reflection at d=6.135.

Annexe

Sample preparation: Sample prepared by firing BaCO_3 and Fe_2O_3 in a 1:1 molar ratio for 72 hours at 1200 C.

Additional pattern: To replace 00-020-0132.

References

Primary reference: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1993)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	1	7,72900	11,440	9,0
2	4	0	0	4,76000	18,626	9,0
3	2	1	0	4,69000	18,907	16,0
4	1	1	1	4,41700	20,087	7,0
5	3	1	1	3,69100	24,092	2,0
6	5	0	1	3,47400	25,622	1,0
7	4	0	2	3,15800	28,236	57,0
8	2	1	2	3,13700	28,429	100,0
9	5	1	1	2,91800	30,613	1,0
10	6	1	0	2,73500	32,717	46,0
11	0	2	0	2,69100	33,267	26,0
12	2	2	0	2,59000	34,605	4,0
13	3	0	3	2,57300	34,841	1,0
14	1	2	1	2,54100	35,294	2,0
15	1	1	3	2,47400	36,282	2,0
16	8	0	0	2,38000	37,768	2,0
17	4	2	0	2,34300	38,388	4,0
18	7	1	1	2,33400	38,542	3,0
19	6	1	2	2,29500	39,223	7,0
20	0	2	2	2,26900	39,691	3,0
21	5	0	3	2,26400	39,783	4,0
22	5	2	1	2,12700	42,465	2,0
23	0	0	4	2,11100	42,803	13,0
24	5	1	3	2,08700	43,320	4,0

Annexe

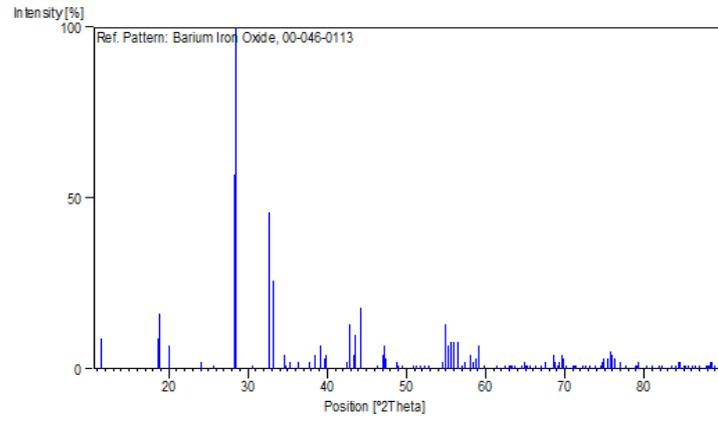
25	8	0	2	2,07400	43,605	10,0
26	4	2	2	2,04900	44,165	18,0
27	7	0	3	1,95510	46,407	1,0
28	4	0	4	1,92920	47,067	4,0
29	2	1	4	1,92480	47,181	7,0
30	9	1	1	1,91840	47,348	3,0
31	7	2	1	1,86620	48,757	2,0
32	3	2	3	1,86010	48,928	1,0
33	7	1	3	1,83870	49,535	1,0
34	10	1	0	1,79560	50,807	1,0
35	8	2	0	1,78320	51,186	1,0
36	2	3	0	1,76340	51,803	1,0
37	1	3	1	1,74660	52,339	1,0
38	5	2	3	1,73210	52,811	1,0
39	1	0	5	1,68170	54,522	2,0
40	6	1	4	1,67080	54,908	13,0
41	0	2	4	1,66080	55,267	7,0
42	10	1	2	1,65230	55,576	8,0
43	8	2	2	1,64260	55,933	8,0
44	2	3	2	1,62690	56,520	8,0
45	9	1	3	1,61320	57,044	1,0
46	1	1	5	1,60560	57,339	2,0
47	12	0	0	1,58720	58,067	4,0
48	8	0	4	1,58000	58,357	2,0
49	4	2	4	1,56780	58,855	3,0
50	6	3	0	1,56210	59,091	7,0
51	5	0	5	1,54370	59,867	1,0
52	1	3	3	1,50830	61,422	1,0
53	5	1	5	1,48390	62,544	1,0
54	7	3	1	1,47420	63,003	1,0
55	3	3	3	1,47170	63,122	1,0
56	6	3	2	1,46550	63,420	1,0
57	10	2	2	1,45910	63,731	1,0
58	13	0	1	1,44250	64,553	1,0
59	7	0	5	1,43510	64,926	2,0
60	8	3	0	1,43270	65,048	1,0

Annexe

61	1	2	5	1,42660	65,361	1,0
62	11	1	3	1,42270	65,563	1,0
63	0	0	6	1,40710	66,383	1,0
64	13	1	1	1,39440	67,067	1,0
65	7	1	5	1,38660	67,495	2,0
66	10	1	4	1,36750	68,567	4,0
67	8	2	4	1,36240	68,860	2,0
68	8	3	2	1,35700	69,173	1,0
69	2	3	4	1,35320	69,395	2,0
70	4	0	6	1,34960	69,607	4,0
71	2	1	6	1,34820	69,689	4,0
72	0	4	0	1,34580	69,832	3,0
73	5	2	5	1,33940	70,214	1,0
74	1	4	1	1,32580	71,043	1,0
75	7	3	3	1,32220	71,266	1,0
76	9	0	5	1,31930	71,446	1,0
77	10	3	0	1,30570	72,307	1,0
78	3	4	1	1,30080	72,623	1,0
79	11	2	3	1,29310	73,125	1,0
80	0	4	2	1,28210	73,856	1,0
81	13	2	1	1,27190	74,548	1,0
82	12	0	4	1,26850	74,782	2,0
83	7	2	5	1,26620	74,941	3,0
84	14	1	2	1,25840	75,487	3,0
85	6	3	4	1,25570	75,678	5,0
86	6	1	6	1,25150	75,977	4,0
87	10	3	2	1,24760	76,257	3,0
88	4	4	2	1,23800	76,956	2,0
89	1	3	5	1,22720	77,760	1,0
90	1	4	3	1,21180	78,939	1,0
91	11	0	5	1,20890	79,165	1,0
92	4	2	6	1,20660	79,346	2,0
93	7	4	1	1,19440	80,320	1,0
94	3	4	3	1,19310	80,426	1,0

Stick Pattern

Annexe



Annexe

Fiche ASTM N° 00-034-0394 de la cérine:

Name and formula

Reference code:	00-034-0394
Mineral name:	Cerianite-(Ce), syn
Common name:	ceria
PDF index name:	Cerium Oxide
Empirical formula:	CeO ₂
Chemical formula:	CeO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	5,4113
b (Å):	5,4113
c (Å):	5,4113
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	7,22
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	158,46
Z:	4,00
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic
Mineral	
Alloy, metal or intermetallic	
Common Phase	
Educational pattern	
Forensic	
NBS pattern	
Quality:	Star (S)

Comments

Annexe

Color: Light gray, yellowish brown

Sample preparation: This yttria stabilized phase was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by Dragoo, Domingues (1982) from co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 620 C and then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1350 C with an applied stress of 28 MPa.

Structure: The structure of fluorite was determined by Bragg (1914).

Additional pattern: See ICSD 28753, 28785 and 29046 (PDF 01-075-0120, 01-075-0151 and 01-075-0390).

To replace 00-004-0593.

Temperature: Pattern taken at 26(1) C.

References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20, 38, (1984)*

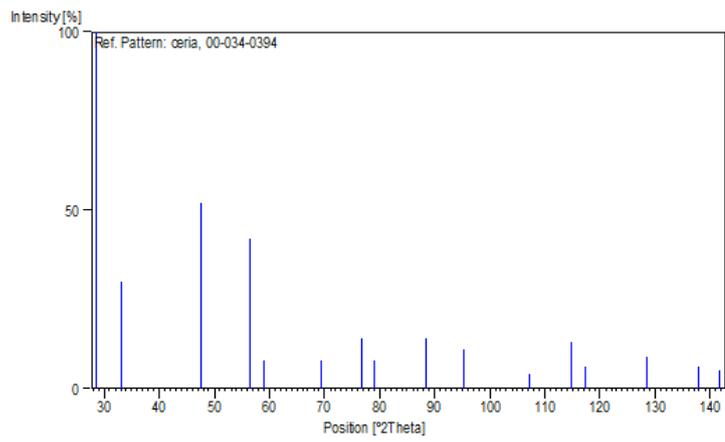
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	3,12344	28,555	100,0
2	2	0	0	2,70564	33,082	30,0
3	2	2	0	1,91341	47,479	52,0
4	3	1	1	1,63181	56,335	42,0
5	2	2	2	1,56221	59,087	8,0
6	4	0	0	1,35308	69,402	8,0
7	3	3	1	1,24149	76,700	14,0
8	4	2	0	1,21012	79,070	8,0
9	4	2	2	1,10478	88,412	14,0
10	5	1	1	1,04149	95,397	11,0
11	4	4	0	0,95662	107,265	4,0
12	5	3	1	0,91471	114,730	13,0
13	6	0	0	0,90190	117,318	6,0
14	6	2	0	0,85561	128,393	9,0

Annexe

15	5	3	3	0,82518	137,972	6,0
16	6	2	2	0,81575	141,568	5,0

Stick Pattern



ملخص:

في هذا العمل تم اصطناع بتقنية الاحتراق الذاتي و صول جال أكاسيد من نوع سبينيل $BaFe_2O_4$ وفلوريت CeO_2 كما تمت دراسة بنية هذه الأكاسيد بواسطة عدة تقنيات تحليل: الأشعة السينية، مطيافية ما تحت الأحمر، توزيع حجم الجزيئات، المجهر الإلكتروني الماسح، مطيافية فوق البنفسجي المرئي؛ وتم في الأخير دراسة خاصية التفكك الضوئي لأحمر الميثيل بواسطة الأكاسيد المصنعة واستعمالهم كمحفزات ضوئية. $BaFe_2O_4$ المصنوع بتقنية صول جال و CeO_2 المصنوع بتقنية الاحتراق الذاتي أعطيا نتائج جيدة.

الكلمات المفتاحية: CeO_2 , $BaFe_2O_4$ ، التفكك الضوئي، الأشعة السينية، مطيافية فوق البنفسجي المرئي، أحمر الميثيل.

Résumé :

Les oxydes de type spinelles $BaFe_2O_4$ et fluorites CeO_2 ont été synthétisé par voie sol gel et auto combustion et caractériser par différentes méthodes : DRX, FTIR, PSD, MEB et UV_Vis. des tests photocatalytiques en utilisant les oxydes synthétisés sont réalisés pour étudier la photodégradation de Méthyle rouge . Le $BaFe_2O_4$ préparé par sol gel et CeO_2 préparé par auto combustion ont donnés des bons résultats.

Mots clés : $BaFe_2O_4$, CeO_2 , photodégradation, DRX, UV_Vis, méthyl rouge.

Abstract:

The spinel $BaFe_2O_4$ and fluorites CeO_2 type oxides were synthesized by sol gel and self-combustion and characterized by various methods: DRX, FTIR, PSD, SEM and UV_Vis. Photocatalytic tests using the synthesized oxides are carried out to study the photodegradation of Methyl red. $BaFe_2O_4$ prepared by sol gel and CeO_2 prepared by self-combustion have given good results.

Key words: $BaFe_2O_4$, CeO_2 , photodegradation, XDR, FTIR, PSD UV-Vis, methyl red.

ملخص:

في هذا العمل تم اصطناع بتقنية الاحتراق الذاتي وصول جال أكاسيد من نوع سبينيل $BaFe_2O_4$ وفلوريت CeO_2 كما تمت دراسة بنية هذه الأكاسيد بواسطة عدة تقنيات تحليل: الأشعة السينية، مطيافية ما تحت الأحمر، توزع حجم الجزيئات، المجهر الإلكتروني الماسح، مطيافية فوق البنفسجي المرئي؛ وتم في الأخير دراسة خاصية التفكك الضوئي لأحمر الميثيل بواسطة الأكاسيد المصنعة واستعمالهم كمحفزات ضوئية. $BaFe_2O_4$ المصنع بتقنية وصول جال و CeO_2 المصنع بتقنية الاحتراق الذاتي أعطيا نتائج جيدة.

الكلمات المفتاحية: CeO_2 ، $BaFe_2O_4$ ، التفكك الضوئي، الأشعة السينية، مطيافية فوق البنفسجي المرئي، أحمر الميثيل.

Résumé :

Les oxydes de type spinelles $BaFe_2O_4$ et fluorites CeO_2 ont été synthétisés par voie sol gel et auto combustion et caractériser par différentes méthodes : DRX, FTIR, PSD, MEB et UV_Vis. des tests photocatalytiques en utilisant les oxydes synthétisés sont réalisés pour étudier la photodégradation de Méthyle rouge. Le $BaFe_2O_4$ préparé par sol gel et CeO_2 préparé par auto combustion ont donnés des bons résultats.

Mots clés : $BaFe_2O_4$, CeO_2 , photodégradation, DRX, UV_Vis, méthyl rouge.

Abstract:

The spinel $BaFe_2O_4$ and fluorites CeO_2 type oxides were synthesized by sol gel and self-combustion and characterized by various methods: DRX, FTIR, PSD, SEM and UV_Vis. Photocatalytic tests using the synthesized oxides are carried out to study the photodegradation of Methyl red. $BaFe_2O_4$ prepared by sol gel and CeO_2 prepared by self-combustion have given good results.

Key words: $BaFe_2O_4$, CeO_2 , photodegradation, XDR, FTIR, PSD UV-Vis, methyl red.