



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

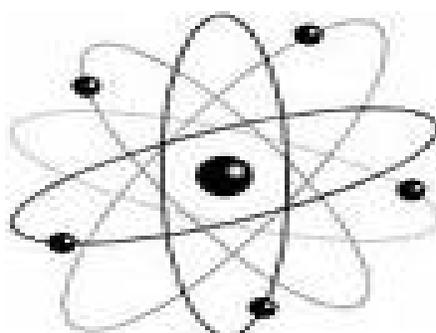


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de chimie

Spécialité chimie des matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

Synthèse solvothermale et caractérisation physico-chimique de sulfure d'antimoine $Sb_2 S_3$

Présenté par : TAIR Walid

Mr. DJANI Fayssal

Président

Mm. NECIRA Zelikha

Examineur

Mr. MAKHLOUFI Rachid

Rapporteur

Année Universitaire

2017-2018

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

TABLEAU	PAGE
Tableau I.1: Principales caractéristiques de l'antimoine.....	04
Tableau I-2. Propriétés de transports : Cu, Sb, Bi et Si à 300 K. Les données proviennent soit du Kittel ,soient de calculs effectués pour une masse des électrons au repos.....	06
Tableau III.1: Caractéristiques des précurseurs de synthèse.....	37
Tableau III. 2: Caractéristiques physico-chimiques d'Ethylène glycol , Glycérol et éthanol.....	37
Tableau III.3 : Les conditions de synthèse solvothermale de poudre Sb_2S_3	38
Tableau IV.1: Les différentes absorbances du BM dans tous les tests.....	52
Tableau IV.2: Les différentes absorbances du OM dans tous les tests.....	53
Tableau IV.3: Les différentes absorbances du GV dans tous les tests.....	54
Tableau IV.4: Les différentes absorbances du BM dans tous les tests.....	55
Tableau IV.5: Les différentes absorbances du OM dans tous les tests.....	56
Tableau IV.6: Les différentes absorbances du GV dans tous les tests.....	57
Tableau IV.7: Les différentes absorbances du BM dans tous les tests.....	58
Tableau IV.8: Les différentes absorbances du OM dans tous les tests.....	59
Tableau IV.9: Les différentes absorbances du GV dans tous les tests.....	60
Tableau IV.10: Les différentes absorbances du BM dans tous les tests.....	61
Tableau IV.11 Les différentes absorbances du OM dans tous les tests.....	62
Tableau IV.12: Les différentes absorbances du GV dans tous les tests.....	63

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

FIGURE	PAGE
Figure I.1: Structure rhomboédrique.....	07
Figure I.2: Maille multiple de l'antimoine.....	08
Figure I.3: Cristaux aciculaires de stibine.....	10
Figure I.4: Diagramme de phases du système binaire Sb-S.....	11
Figure I.5 : Maille cristalline de Sb ₂ S ₃	12
Figure I.6 : A. Spectre UV de BM B. Molécule du BM C. la colure de BM.....	14
Figure I.7 : A. Spectre UV de BM B. Molécule du BM C. la colure de BM.....	14
Figure I.8 : A. Spectre UV de GV B. Molécule du GV C. la colure de GV.....	15
Figure I.9 : les colorants utilisés dans la synthèse.....	15
Figure II.1: photo et Schéma d'un autoclave.....	21
Figure II.2: conditions de température et de pression hydrothermale.....	23
Figure II.3: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	25
Figure II.4: Diffractomètre de marque BRUKER –AXS type D8.....	26
Figure II.5 : Préparation de la pastille (KBr + échantillon) pour analyse infrarouge.....	27
Figure II.6: Une presse hydraulique.....	28
Figure II.7: Spectrophotomètre FTIR Shimadzu IR- 8400S.....	28
Figure II.9: Schéma de spectre UV-visible.....	29
Figure II.10: Schéma de principe d'un UV-visible.....	30
Figure II.11: Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.....	31
Figure II.12 : Microscopie Electronique à Balayage MEB.....	33
Figure III.1: Représentation schématique des étapes d'élaboration solvothermale de Sb ₂ S ₃	36
Figure III.2: Diffractogramme de poudre Sb ₂ S ₃ synthétisée avec 100% H ₂ O.....	39
Figure III.3: Diffractogramme de poudre Sb ₂ S ₃ synthétisée avec 100% EG.....	40
Figure III.4: Diffractogramme de poudre Sb ₂ S ₃ synthétisée avec 100% éthanol.....	40

LISTE DES FIGURES

Figure III.5: Diffractogramme de poudre Sb_2S_3 synthétisée avec 100% GLY.....	41
Figure III.6: Diffractogramme de poudre $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation	41
Figure III.7: Diffractogramme de poudre $Sb_{9,8}S_{15}$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation	42
Figure III.8: Diffractogramme de poudre $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par vois solvothermal	42
Figure III.9: Spectre IR de poudre Sb_2S_3 synthétisée avec 100% H_2O	43
Figure III.10: Diffractogramme de poudre Sb_2S_3 synthétisée avec 100% EG.....	43
Figure III.11: Spectre IR de poudre Sb_2S_3 synthétisée avec 100% éthanol.....	44
Figure III.12: Spectre IR de poudre Sb_2S_3 synthétisée avec 100% GLY.....	44
Figure III.13: Spectre IR de poudre $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation.....	45
Figure III.14: Spectre IR de poudre $Sb_{9,8}S_{15}$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation.....	45
Figure III.15: Spectre IR de poudre $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par vois solvothermal.....	46
Figure III.16: micrographes du MEB pour la composition Sb_2S_3 synthétisée avec 100% H_2O	47
Figure III.17: micrographes du MEB pour la composition Sb_2S_3 synthétisée avec 100% EG.....	48
Figure III.18: micrographes du MEB pour la composition $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation.....	48
Figure III.19: micrographes du MEB pour la composition $Sb_{9,8}S_{15}$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 15 min.....	49
Figure III.20: micrographes du MEB pour la composition $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par vois solvothermal.....	49
Figure IV.1 : montage utilisée pour Etude de l'activité photocatalytique de Sb_2S_3	52
Figure IV.2: pyranomètre à main.....	52
Figure IV.3 Spectres uv-vis du La photodégradation du BM sous l'effet de Sb_2S_3 synthétisée avec 100% H_2O	53
Figure IV.4 : dégradation de BM sous l'effet de Sb_2S_3 synthétisée avec 100% H_2O	53
Figure IV.5 : Spectres uv-vis du La photodégradation du OM sous l'effet de Sb_2S_3 synthétisée avec 100% H_2O	54
Figure IV.6 : dégradation de OM sous l'effet de Sb_2S_3 synthétisée avec 100% H_2O	54

LISTE DES FIGURES

Figure IV.7 : Spectres uv-vis du La photodégradation du GV sous l'effet de Sb_2S_3 synthétisée avec 100% H_2O	55
Figure IV.8 : dégradation de GV sous l'effet de Sb_2S_3 synthétisée avec 100% H_2O	55
Figure IV.9: Spectres uv-vis du La photodégradation de du BM sous l'effet de $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 10h.....	56
Figure IV.10 : dégradation de BM sous l'effet de $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 10h.....	56
Figure IV.11 : Spectres uv-vis du La photodégradation de du OM sous l'effet de $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 10h.....	57
Figure IV.12 : dégradation de BM sous l'effet de $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 10h.....	57
Figure IV.13 : Spectres uv-vis du La photodégradation de du GV sous l'effet de $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 10h.....	58
Figure IV.14 : dégradation de BM sous l'effet de $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 10h.....	58
Figure IV.15: Spectres uv-vis du La photodégradation de du BM sous l'effet de $Sb_{9,8} S_{15}$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 15 min.....	59
Figure IV.16 : dégradation de BM sous l'effet de $Sb_{9,8} S_{15}$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 15 min.....	59
Figure IV.17: Spectres uv-vis du La photodégradation de du OM sous l'effet de $Sb_{9,8} S_{15}$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 15 min.....	60
Figure IV.18 : dégradation de OM sous l'effet de $Sb_{9,8} S_{15}$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 15 min.....	60
Figure IV.19: Spectres uv-vis du La photodégradation de du GV sous l'effet de $Sb_{9,8} S_{15}$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 15 min	61
Figure IV.20 : dégradation de GV sous l'effet de $Sb_{9,8} S_{15}$ synthétisée avec 100% H_2O et $Na_2S_2O_3$ source de soufre par agitation 15 min.....	61
Figure IV.21: Spectres uv-vis du La photodégradation de du BM sous l'effet de $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée $Na_2S_2O_3$ source de soufre vois hydrothermal.....	62
figure IV.22 : dégradation de BM sous l'effet de $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée $Na_2S_2O_3$ source de soufre vois hydrothermal.....	62

LISTE DES FIGURES

Figure IV.23: Spectres uv-vis du La photodégradation de du OM sous l'effet de $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée $Na_2S_2O_3$ source de soufre vois hydrothermal.....	63
Figure IV.24 : dégradation de OM sous l'effet de $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée $Na_2S_2O_3$ source de soufre vois hydrothermal.....	63
Figure IV.25: Spectres uv-vis du La photodégradation de du GV sous l'effet de $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée $Na_2S_2O_3$ source de soufre vois hydrothermal	64
figure IV.26 : dégradation de OM sous l'effet de $Sb_4O_5Cl_2$ synthétisée $Na_2S_2O_3$ source de soufre vois hydrothermal	64

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale : Erreur ! Signet non défini.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.GENERALITE SUR SULFURE D'ANTIMOINE Sb_2S_3	4
I.1.1. L'ANTIMOINE.....	4
I.1.1.1. Propriétés physiques.....	5
I.1.1.2. Structure cristallographique	6
I.1.2. Sulfure d'antimoine Sb_2S_3	8
I.1.2.1. Sb_2S_3 cristallin	8
I.1.2.2. Les gisements naturels	9
I.1.2.3. Les méthodes de préparation	10
I.2. PHOTODIGRADATION.....	12
I.2.1.Définition.....	12
I.2.2. Les photocatalyseurs.....	12
I.2.3. Paramètre influençant l'activité catalytique.....	13
I.2.4. Les colorants.....	13
I.2.3.A. Bleu de méthylène (BM).....	14
I.2.3.B. L'orange de méthyle (MO)	14
I.2.3.C. Le violet de gentiane (GV)	15
Références bibliographiques.....	16

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentes de caractérisation

II.1.Introduction	18
II.2. la méthode de synthèse hydro/solvothermale	18
II.2.1. Historique.....	18
II.2.2. Définition.....	19
II.2.3. Equipement	20

SOMMAIRE

II.2.4. Principe.....	21
II.2.5. Conditions de synthèse solvothermale.....	22
II.2.6. Avantages et Inconvénients de la méthode hydro/solvothermale	23
II.2.6.A. Avantages	23
II.2.6.B. Inconvénients.....	24
II.3. Techniques expérimentales de caractérisation	24
II.3.1. Diffraction des rayons X(DRX).....	24
II.3.1.1. Définition.....	24
II.3.1.2. Principe de fonctionnement.....	24
II.3.2. spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)	26
II.3.2.1. Définition.....	26
II.3.2.2. Principe d'analyse	27
II.3.3. Spectroscopie UV-VIS.....	28
II.3.3.1. Définition.....	28
II.3.3.2. Principe	29
II.3.4. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	31
II.3.3.1. Principe.....	32
II.3.3.2. Appareillage	32
Références bibliographiques.....	34
Chapitre III : Synthèse et caractérisation de Sb₂S₃	
III.1. Introduction.....	35
III.2. Synthèse solvothermale de l'oxyde Sb ₂ S ₃	35
III.2.1. Protocole expérimental de synthèse.....	35

SOMMAIRE

III.3. Résultats et discussion.....	39
III.3.1. Caractérisation de poudre par diffraction des rayons X.....	39
III.3.2. Caractérisation de poudre Sb₂S₃ par spectroscopie Infrarouge à transformé de fourier	44
III.3.3. Caractérisation de poudre Sb₂S₃ par La microscopie électronique à balayage (MEB)	47

Chapitre IV : Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂O₃

IV.1. Introduction.....	51
IV.2. Protocole expérimental de synthèse.....	51
IV.2.1. l'activité photocatalytique de Sb₂S₃ synthétisée avec 100% H₂O par BM, OM et GV.....	53
IV.2.2. l'activité photocatalytique de Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 10h par BM, OM et GV.....	56
IV.2.3. l'activité photocatalytique de Sb_{9,8} S₁₅ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 15min par BM, OM et GV	59
IV.2.4. l'activité photocatalytique de Sb₄O₅Cl₂ synthétisée Na₂S₂O₃ source de soufre vois hydrothermal par BM, OM et GV	62
Conclusion général	66

Introduction générale

Au cours des dernières années, les nanomatériaux et les semi-conducteurs ont attiré une grande attention en raison de leurs propriétés électroniques, optiques et physicochimiques [1]. Ces Excellentes propriétés font ces matériaux prometteurs pour de nombreuses applications telles que les catalyseurs, les capteurs et les composants optoélectroniques [2]. De nombreux efforts ont été déployés pour contrôler la taille, la forme et les phases des matériaux semi-conducteurs, parce que ces paramètres représentaient des éléments clés qui déterminaient leur performance [3].

Jusqu'à présent, beaucoup de matériaux semi-conducteurs avec différentes nanostructures ont été synthétisés par une variété de méthodes chimiques, y compris la méthode inverse micelle, sol-gel, dépôt électrochimique et synthèse solvothermale [4]. Cependant, le contrôle de la nanostructure (nano morphologie) de nouveaux matériaux pour des nouvelles propriétés physicochimiques, a toujours un grand défi et une attraction pour les chercheurs.

Le sulfure d'antimoine est l'un des semi-conducteurs le plus prometteur en raison de sa structure caractéristique [5], ainsi Sb_2S_3 a été montré pour convenir à de nombreuses application sa avancées telles que les détecteurs photoconducteurs, transmutation IR, conducteurs ioniques rapides et accumulateurs rechargeables. Dans ces dernières années, la synthèse et la caractérisation structurelle de Sb_2S_3 ont été rapportés [6]. Plus récemment, Fu et al. ont montré que les nano-tiges (bâtonnets) Sb_2S_3 préparés par une méthode de reflux présentent une activité photo catalytique sous la lumière visible [7]. Li et al. ont rapportés que les nano-fils Sb_2S_3 préparés par la méthode hydrothermale assistée par molécules organique smontrent des caractéristiques non linéaires de courant-voltage (I-V), indiquant un grand intérêt pour leur application potentielle dans les nano-dispositifs électroniques [8].

L'objectif de notre étude porte sur la préparation sous forme de poudre et la caractérisation de sulfure d'antimoine Sb_2S_3 par la méthode de synthèse solvothermale.

INTRODUCTION GENERALE

L'étude de l'influence de la composition du milieu réactionnel (eau, éthylène glycol, glycérol, et éthanol) sur la formation de la phase Sb_2S_3 d'une part, et sur la nano morphologie de poudre (taille des grains et sa distribution, cristallinité et morphologie) d'autre part, en utilisant l'étuve comme source de chauffage et d'activation réactionnelle.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'antimoine, le sulfure d'antimoine et sur le phénomène de la photo dégradation.

Le deuxième chapitre décrit la méthode de synthèse solvothermale et les différentes techniques expérimentales de caractérisation utilisées pour mener à bien ce travail : DRX, FTIR, UV-Visible, imagerie MEB et microanalyse chimique élémentaire EDS.

Dans un troisième chapitre nous présentons les résultats de synthèse et la caractérisation par DRX et MEB de la poudre Sb_2S_3 .

Enfin, le quatrième et dernier chapitre de ce mémoire est dédié à l'étude de l'activité photo catalytique de Sb_2S_3 sur trois colorants (**BM** : bleu de méthylène, **OM** : méthyle orange et **GV** : violet de gentiane) à l'aide de la spectroscopie UV-Visible.

Références bibliographiques :

- [1]: T. Mokari, C.G. Sztrum, A. Salant, E. Rabani, U. Banin, *Nat. Mater.* 4 (2005) 855
- [2]: W.U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos, *Science* 295 (2002) 2425.
- [3]: X. Wang, Q. Peng, Y.D. Li, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 635
- [4]: H.G. Yang, G. Liu, S.Z. Qiao, C.H. Sun, Y.G. Jin, S.C. Smith, J. Zou, H.M. Cheng, G.Q. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (11) (2009) 4078.
- [5]: S. Ibuke, S. Yochimatsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* 10 (1955) 549
- [6]: C. Tsopelas, *J. Nucl. Med.* 42 (2001) 46.
- [7]: J.H. Zeng, S.H. Yu, L. Yang, Y.H. Zhang, Y.T. Qian, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2924.
- [8]: H.F. Bao, X.Q. Cui, C.M. Li, Q.L. Song, Z.S. Lu, J. Guo, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 17131.

I.1. GENERALITES SUR LE SULFURE D'ANTIMOINE Sb_2S_3 :

I.1.1. L'ANTIMOINE :

L'antimoine possède un teint gris argenté d'un éclat métallique. Il fut découvert probablement par l'alchimiste allemand Basil Valentine en 1450. On le trouve à l'état naturel sous forme de minéral, la stibine Sb_2S_3 et sous forme d'oxyde Sb_2O_3 . Au moyen âge, l'antimoine était apprécié comme remède miracle. Une série de techniques de préparations de l'antimoine et de ses composés est décrit dans « Cirrus triumphalis antimonié » (le triomphe de l'antimoine) un manuel publié vers 1470 par ce même Basil Valentine.

Cet élément, relativement peu connu, est principalement utilisé en alliage avec le Plomb et l'étain. Pour la soudure, on utilise des alliages contenant de 75 à 84% de Plomb, de 14 à 20% d'antimoine et de 2 à 5 % d'Etain. L'addition d'antimoine augmente la dureté, tandis que le point de fusion reste suffisamment bas. De même, au Plomb des plaques d'accumulateurs, on ajoute de l'antimoine en une quantité d'environ 4 % pour augmenter la dureté et la résistance à la corrosion. L'antimoine rentre aussi dans la composition de différents semi-conducteurs. Les semi-conducteurs d'antimoniure de Gallium et d'Indium ($GaSb$, $InSb$), sensibles à la lumière sont utilisés comme détecteurs infrarouges. Certains composés organiques de l'antimoine sont des antiparasitaires. Le plus ancien est l'émétique, préparé par dissolution du trioxyde d'antimoine dans du tartrate de potassium, qui est également un dépressur du système nerveux central. Finalement, on trouve aussi des applications de l'antimoine dans les peintures et la fabrication de matériaux ignifugés. Le **tableau I-1** résume les principales caractéristiques de l'antimoine [1].

Tableau I.1: Principales caractéristiques de l'antimoine.

Antimoine	Sb
Numéro atomique	51
Masse atomique	121,75 u.a. ($2,02 \cdot 10^{-25}$ Kg)
Densité	6,692 g·cm ⁻³
Température de fusion	830,74 °C
Structure électronique	(Kr) $4d^{10}5s^25p^3$

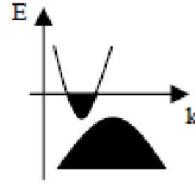
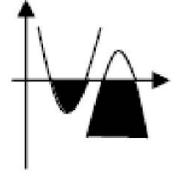
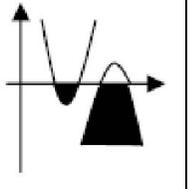
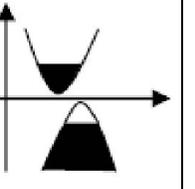
I.1.1.1. Propriétés physiques :

Les éléments semi-métalliques avec un très petit nombre de charges libres, tels que le bismuth (Bi) et l'antimoine (Sb), possèdent des propriétés physiques particulières qui les distinguent des métaux et des semi-conducteurs. Ceci provient du fait que la bande de conduction et la bande de valence de ces solides se recouvrent peu. Les faibles concentrations de particules (électrons dans la bande de conduction et trous dans la bande de valence) conduisent à une conductivité électrique de 10^3 à $10^5 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, comprise entre celles des métaux et des semi-conducteurs. Les caractéristiques des propriétés de transports de l'antimoine, comparées avec celles du cuivre, du bismuth et du silicium sont résumées dans le **tableau I-2**.

Les semi-métaux à faible dimensionnalité sous forme de couche mince (2D), ou de nanofil (1D) ou encore de particule (0D) présentent des effets de taille très intéressants. Par exemple, lorsque l'une des dimensions d'un semi-métal est inférieure ou compatible à la longueur d'onde de Broglie, des propriétés de transport liées à l'effet quantiques pourraient se manifester. Dans le cas de Sb, cette longueur est environ 40 nm. Quand la dimension est réduite à 5~10 nm, l'antimoine semi-métal pourrait se transformer en antimoine semi-conducteur, selon les calculs théoriques [2,3].

Chapitre I: Etude bibliographique

Tableau I-2. Propriétés de transports : Cu, Sb, Bi et Si à 300 K. Les données proviennent soit du Kittel [4], soit de calculs effectués pour une masse des électrons au repos.

	Cuivre	Antimoine	Bismuth	Silicium
Bande de recouvrement				
Concentration en porteurs de charge (porteurs·m ⁻³)	8,45·10 ²⁸ électrons	5,52·10 ²⁵ électrons et trous	2,94·10 ²³ électrons et trous	1,45·10 ¹⁰ électrons et trous
Longueur d'onde de Fermi λ _F (Å)	4,6	50	310	
Résistivité (Ω·cm)	1,7·10 ⁻⁶	41,3·10 ⁻⁶	116·10 ⁻⁶	2,3·10 ⁵
Temps de relaxation τ (s)	2,47·10 ⁻¹⁴	155·10 ⁻¹⁴	10400·10 ⁻¹⁴	
Libre parcours moyen λ (μm)	0,03	0,22	2,4	
Produit de magnéto-résistance ωcτ = (eB/m)τ	4,3·10 ⁻³ B	0,27B	18,3B	

I.1.1.2. Structure cristallographique :

L'antimoine possède, sous des conditions normales de température et de pression, une structure cristalline de symétrie rhomboédrique simple [5] (**figure I-1**). Par contre, au

Chapitre I: Etude bibliographique

delà de pressions de 80 et 200 kbar, il cristallise respectivement dans les systèmes monocliniques [6] et cubiques [7].

La maille rhomboédrique élémentaire contient deux atomes situés dans la direction $\langle 111 \rangle$ et appartient au groupe d'espace $R3m$. Les coordonnées de ces deux atomes sont (u, u, u) et $(1-u, 1-u, 1-u)$ avec $u = 0,233$.

Les paramètres de maille sont définis de la façon suivante :

$$a_r = 4,497 \text{ \AA} \text{ et } \alpha_r = 57^\circ$$

Les éléments de symétrie de la structure sont :

- un axe d'ordre 3 (axe ternaire)
- trois axes binaires
- trois plans miroirs perpendiculaires aux axes binaires et contenant l'axe ternaire
- un centre d'inversion

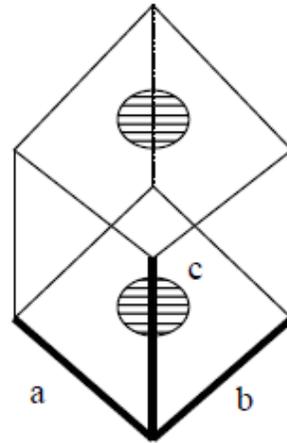


Figure I.1: Structure rhomboédrique.

Il est souvent préférable de décrire cette structure à l'aide d'une maille multiple d'ordre trois, plus précisément la maille hexagonale. Celle-ci permet alors de mettre en évidence des empilements de couches d'atomes (figure I-2). La maille hexagonale contient six atomes en propre dont les paramètres sont [8]:

$$a_h = 4,307 \text{ \AA} \text{ et } c_h = 11,273 \text{ \AA}$$

Certains groupes [9] travaillant sur l'antimoine définissent un repère dont les axes principaux sont :

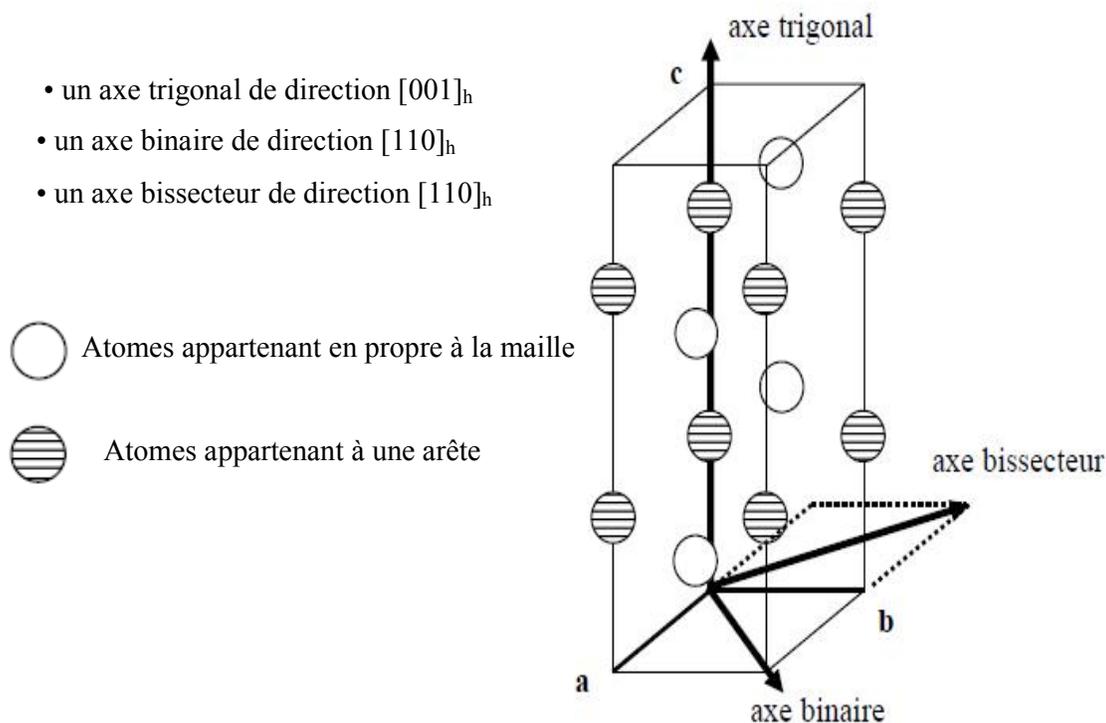


Figure I.2: Maille multiple de l'antimoine.

I.1.2. Sulfure d'antimoine Sb_2S_3 :

I.1.2.1. Sb_2S_3 cristalline:

Les études archéologiques et historiques s'accordent à l'utilisation de l'antimoine et de ses minerais sulfurés par l'homme depuis au moins 6 000 ans. Dans l'antiquité les nations orientales utilisaient le sulfure d'antimoine (Sb_2S_3), minéral le plus commun, non comme agent de travail mais comme objet de toilette : les femmes embellissaient leurs yeux à l'aide de la poussière noire du minéral. Cet emploi comme khôl ou fard à paupière fut par la suite emprunté par les grecs et les romains qui l'appelèrent stibium. Cette appellation a généré le nom de stibine pour ce minéral ainsi que symbole chimique Sb de l'antimoine.

La stibine est une espèce minérale composée de sulfure d'antimoine (Sb_2S_3), mais on peut aussi l'obtenir par synthèse. On l'utilise en pyrotechnie, dans la fabrication des allumettes et des explosifs, comme pigment et plastifiant dans l'industrie du caoutchouc. La stibine (stibnite), cristallise dans le système orthorhombique en cristaux prismatiques et aciculaires, allongés (figure I.3). La stibine existe dans des filons spéciaux de quartz

Chapitre I: Etude bibliographique

comme principale composante, habituellement aurifère ; on la trouve également dans certains gisements hydrothermaux de minerai de Plomb et d'Argent. Elle est souvent accompagnée par le cinabre, l'orpiment et le réalgar. Mais les grands gisements de stibine dans le monde résultent du remplacement métasomatique des calcaires et des schistes, comme au Mexique (San José del Oro), en Algérie (Hamman Meskoutine), et en Chine (Si-Kvan-Tchan, dans la province du Kiang Si) [10, 11].

L'antimoine le plus souvent mentionnée comme ayant été employée dans les verres opaques anciens, ni l'Histoire Naturelle de Pline ni les traités de chimie du 18^{ème} au 20^{ème} s. ne mentionnent son utilisation dans la fabrication de verres. D'après Pline l'Ancien, elle aurait été utilisée dans la fabrication de cosmétiques pour les yeux et de médicaments [12]. Son emploi « pour former quelques préparations médicinales » [13] semble avoir perduré jusqu'au 19^{ème} s. Pline l'Ancien la décrit dans son Histoire Naturelle comme suit: « Dans les mines d'argent, on rencontre également ce qu'on peut appeler à proprement parler une écume pétrifiée, blanche et brillante, mais non transparente; les uns l'appellent stimi, d'autres stibié, d'autres labarums, quelques uns lardais » [12].

I.1.2.2. Les gisements naturels :

Les régions possibles d'exploitation de la stibine dans les temps anciens sont évoquées par Shortland (2002) : l'Iran, l'Anatolie et le Caucase. Ce dernier a la faveur de l'auteur car il possède à la fois de grandes mines modernes d'antimoine (dans le Caucase central et la régionsud) et des traces de travaux anciens. Aujourd'hui, nous connaissons d'autres sites où sont produites de grandes quantités de stibine, en Europe notamment avec l'Allemagne, l'Angleterre, la Slovaquie, la République tchèque et la Roumanie. Nous ne savons pas s'ils étaient exploitées à des périodes antérieures au 18^{ème} s, époque où la stibine est déjà bien connue et largement employée : « La nature nous offre abondamment cette combinaison pour que nous soyons dispensés de la préparer : en effet, l'antimoine est généralement minéralisé par le soufre... » [13]. La présence de stibine en France est fréquemment attestée dans les textes du 18^{ème} et 19^{ème}s qui mentionnent les régions d'Auvergne, le Bourbonnais et le Poitou [13]. Aujourd'hui, des minerais sont connus en auvergne, Alsace, Limousin, Pays de la Loire, entre autres. D'origine hydrothermale, la stibine se forme essentiellement dans les veines de minéraux comme le quartz, dans une large gamme de température, et peut être associée à de nombreux autres minéraux (orpiment, cinabre, galène, pyrite, calcite, barite, calcédoine etc.). Ainsi, il est probable que

Chapitre I: Etude bibliographique

si cette source a été utilisée sous sa forme naturelle comme agent opacifiant des verres, son introduction dans le mélange de matières premières ou dans le verre fondu a pu apporter beaucoup d'impuretés dont la nature dépend des minéraux associés.



Figure I.3 : Cristaux aciculaires de stibine.

I.1.2.3. Les méthodes de préparation:

La stibine peut aussi être obtenue en faisant réagir de l'antimoine métallique avec du soufre mais, ce sulfure d'antimoine Sb_2S_3 existant à l'état naturel en relative abondance, cette méthode n'est quasiment pas utilisée. Les écrits de chimie du 18^{ème} s. Jusqu'au début du 20^{ème} s. Nous indiquent qu'une opération de fusion était faite sur la stibine naturelle avant sa commercialisation : « Le premier travail qu'on exécute sur ce minerai, se borne à le fondre pour en séparer les corps étrangers ». Il en résulte un sulfure d'antimoine « débarrass(é) de sa gangue; on le coule ensuite en pains, et c'est sous cette forme qu'on le livre au commerce » (Pelouze et al, 1854). Le produit obtenu était alors appelé « antimoine cru » [13].

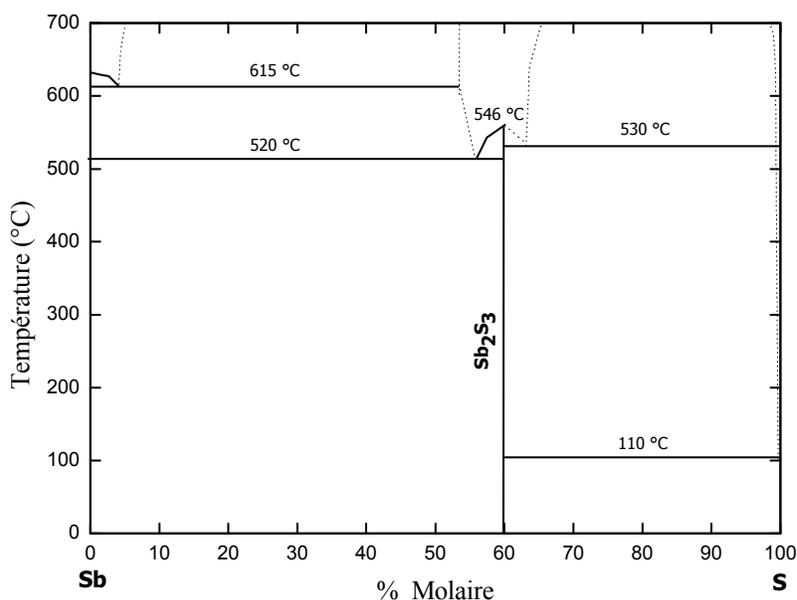


Figure I.4: Diagramme de phases du système binaire Sb-S [14].

Le diagramme de phase ne donne aucune indication sur la cinétique des transformations. De la même façon, il ne permet pas de représenter les transitions vitreuses. Ainsi le diagramme de phase ne renseigne que sur la présence des phases à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la composition et de la température. Comme indiqué en **figure I.4**, le système binaire à deux composants, Sb-S, subit une réaction chimique pour former le composé défini Sb_2S_3 nommé sulfure d'antimoine. Le composé formé possède un point de fusion congruente $T_f = 546$ °C.

Le trisulfure d'antimoine (Sb_2S_3) appartient à la famille A_2X_3 ($A = As, Sb, Bi$ et $X = S, Se, Te$) de chalcogénures en couches, semi-conducteurs avec des propriétés thermoélectriques remarquables. Sb_2S_3 , connu sous sa forme minérale la stibnite, cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $Pnma$ [15](**Figure I.5**). En particulier, Sb_2S_3 est un semi-conducteur avec une bande interdite directe proche de 1,75 eV qui peut être exploitée dans un large domaine d'applications, telles que les cellules photovoltaïques, appareils optoélectroniques, piles à combustible ou capteurs de gaz.

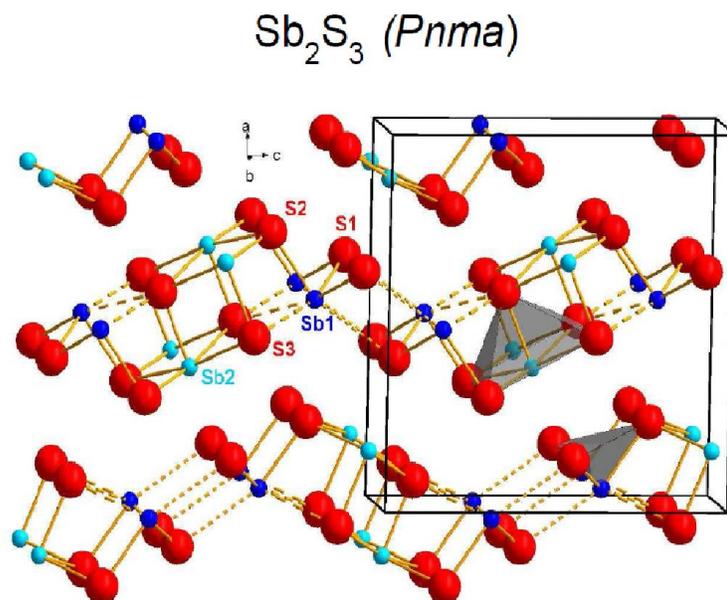


Figure I.5 : Maille cristalline de Sb_2S_3 .

I.2. PHOTODIGRADATION :

I.2.1. Définition :

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, le photocatalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même. Son principe est simple : il réside dans la décomposition et la dégradation de la matière sous l'action des rayons lumineux principalement ultraviolets [16]. La photocatalyse est également utilisée en chimie fine dans le but de synthétiser certaines molécules cibles en solution dans un solvant inerte [17]. Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées.

I.2.2. Les photocatalyseurs :

Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. De

Chapitre I: Etude bibliographique

cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont (OH^\cdot) au fort pouvoir oxydant.

I.2.3. Paramètre influençant l'activité catalytique :

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

1. La concentration en catalyseur.
2. La concentration initiale du polluant.
3. Le PH.
4. Le flux lumineux.
5. La structure cristalline.
6. La taille des particules.
7. La composition aqueuse.
8. L'oxygène dissous.
9. La température.
10. Le débit [18].

I.2.4. Les colorants :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile es matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm).

I.2.4.1. Bleu de méthylène (BM) :

Le Bleu de méthylène est un colorant couramment utilisé en biologie et en médecine. Entre autres, il est utilisé pour des tests de viabilité cellulaire: après application du colorant, les cellules vivantes restent incolores, alors que les cellules mortes deviennent bleues. Ceci est lié au fait que la couleur du Bleu de méthylène est déterminée par son état

Chapitre I: Etude bibliographique

redox: quand il est sous sa forme oxydée, il est bleu, mais sous sa forme réduite, il est incolore [19].

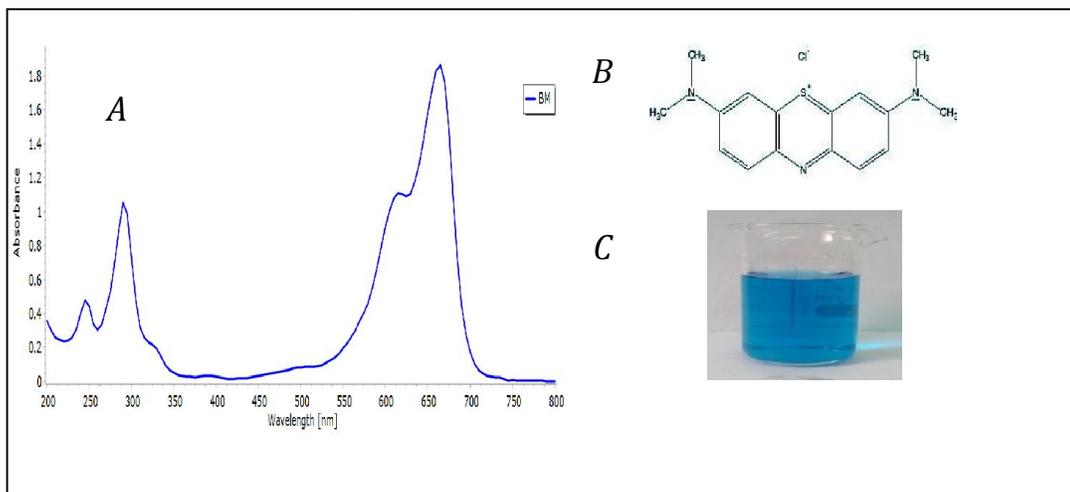


Figure I.6 : A. Spectre UV de BM B. Molécule du BM C. la colure de BM.

I.2.4.2. L'orange de méthyle (MO) :

L'orange de méthyle (MO) est un colorant azoïque et a été largement utilisé dans les industries des textiles, des produits alimentaires, du papier et du cuir. Cependant, la libération de MO et de ses produits dans l'environnement cause de sérieux problèmes de pollution. [20]

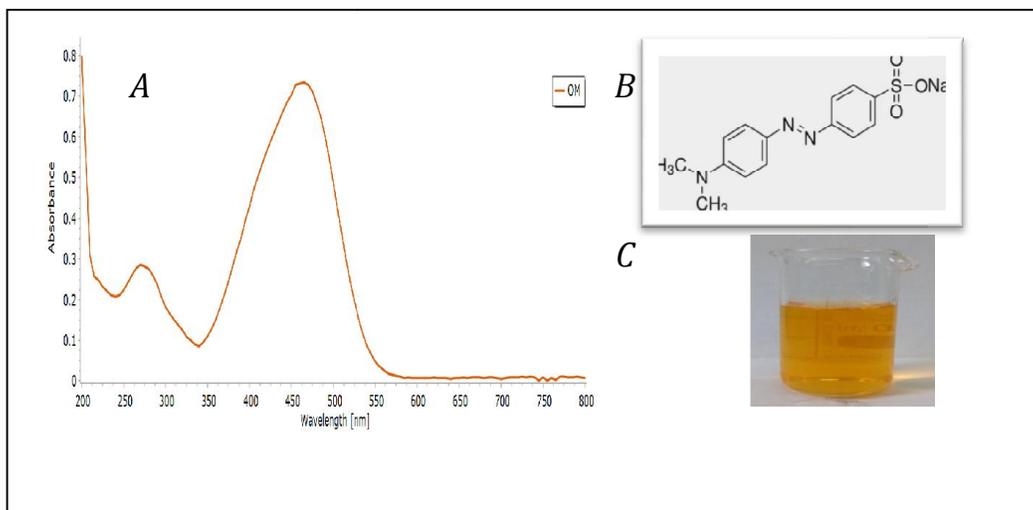


Figure I.7 : A. Spectre UV de MO B. Molécule du MO C. la colure de MO.

Chapitre I: Etude bibliographique

I.2.4.3. Le violet de gentiane (GV) :

Le violet de gentiane (parfois appelé violet de cristal) est un colorant violet de la famille des "violets de méthyle". Il est notamment employé comme outil de diagnostic, lors de l'examen bactériologique connu sous le nom de "coloration de Gram". Le violet de gentiane possède également de grandes vertus antiseptiques [21].

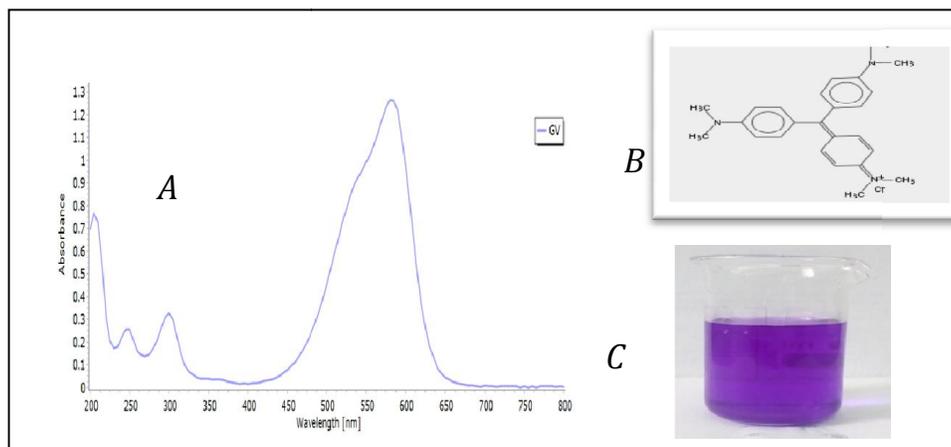


Figure I.8 : A. Spectre UV de GV B. Molécule du GV C. la colure de GV.

Chapitre I: Etude bibliographique

Références bibliographiques

- [1] : R. Emmanuel, Thèse doctorat de l'université de Marne-la-vallée, 2002.
- [2] : J. Heremans, C.M. Trush, Y.M. Lin, S.B. Cronin, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B., **63** (2001) p85406.
- [3] : J.H. Xu, C.S. Ting, Appl. Phys. Lett., **63** (1993) p129.
- [4] : C. Kittel, "Physique de l'état solide", 5eme édition, Dunod, Paris (1983).
- [5] : International tables for X-ray Crystallography, I, (1969) p273.
- [6] : H. Iwasaki, T. Kikegawa, Physica, 139 (1986) p259.
- [7] : K. Aoki, S. Fujiwara, M. Kusakabe, Solid state comm., 45 (1983) p161.
- [8] : W.B. Pearson, "Handbook of lattice spacing and structure of metals and alloys", **4**, Pergamon Press, Oxford (1998).
- [9] : "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th edition, **A3**, Editor W. Gerhartz (1987).
- [10]: <http://www.minerals.net>.
- [11]: <http://webmineral.com>
- [12] : Plinie l'Ancien, Histoire naturelle : livre XXXIII -l'or et l'argent-, Ed. Les Belles-Lettres, Paris, 1983.
- [13] : Chaptal, M.J.A., Chimie appliquée aux arts, Ed. Deterville, Paris, 1807
- [14] : B. Predel, S-Sb (Sulfur-Antimony), in: O. Madelung (Ed.) Pu-Re – Zn-Zr, Springer Berlin Heidelberg, (1998), 1-3.
- [15] : S. Scavnicar, The crystal structure of stibnite A redetermination of atomic positions, in: Zeitschriftfür Kristallographie, 114(1960), 85-97.
- [18] : H.CARRE, (2008).La Photocatalyse : technologie de dépollution pour améliorer le cadre de vie, respirer, bâtir, et rénover dans le respect de l'environnement, Fédération Française de la Photocatalyse.
- [19] : Cazoir, D. A. (2011). Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application à la dépollution des eaux de cales (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [20] : Helali, S. (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par

Chapitre I: Etude bibliographique

desphotons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).

- [21] : Hammami, S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- [22] : Qaradawi, S. A.; Salman, S. R. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2002, 148, 161–168.
- [23] : <https://sante-medecine.journal des femmes>.

II.1. Introduction :

Ce chapitre est divisé en deux parties, dans la première partie, nous exposerons la méthode de synthèse hydro/solvothermale.

La deuxième partie présente les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos poudres : la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), la caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR) et la caractérisation par l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2. La synthèse par la méthode hydro/solvothermale :

II.2.1. Historique :

La formation des roches et des minéraux dans la nature est un phénomène géologique naturel, Sir Roderick Murchison (géologue anglais) en (1792-1871) au milieu du 19^{ème} siècle utilisée pour la première fois le terme « hydrothermale » pour décrire ce phénomène à l'action de l'eau à haute température et haute pression, et le terme de « bombe hydrothermale » serait apparu en 1881 lorsque MM. Friedel et Sarasin ont utilisé les hautes pressions pour leurs expérimentations. Et en 1882 apparu en les premiers autoclaves en métal, en 1845 K.F.E. Schafthaul Synthétise des premiers monocristaux de quartz [1].

A la suite de ces travaux, la recherche sur la synthèse hydrothermale est devenue très vite populaire et plusieurs découverte apparue :

- **Bunsen(1848)** : Emploi de tubes de verre pour la synthèse de cristaux de BaCO_3 et SrCO_3 .
- **Sénarmont(1851)** : Conception des ampoules de verres à demi rempli d'eau scellées sous vide.

⇒Grand nombre d'oxydes, hydroxydes, silicates, sulfates, carbonates et Fluorures

- **Von Chrustschoff(1873)** : Introduction de métaux nobles contre la corrosion.
- **Morey(1914), Tuttle(1949)** : Prototypes «standard» de l'autoclave.
- **Smith et Adams(1923)** : hautes pressions (> 10 Kbar) et hautes températures (>1400°C).
- **Capponi (1973)** : Très hautes pressions (> 100 Kbar) et hautes températures (>1500°C).

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

- **SCHAFHÄULT (1845) et SENARMONT (1851)** : Premières tentatives de croissance de petits cristaux de SiO_2 .
- **SPEZIA (1842-1912)** : Premiers cristaux utilisant des germes naturels et une solution de silicate de sodium dans une enceinte chemisée en argent.

Paramètres: $T = 320 - 350^\circ\text{C}$ et $T - \Delta T = 165 - 180^\circ\text{C}$ pendant 200 jours [2].

Ensuite développements industriels dans les pays: U.S.A.(Sawyer), RUSSIE (Quartz) GRANDEBRETAGNE (Hirst), FRANCE (Gemma), JAPON, CHINE,

Au cours de ces différents siècles, plusieurs définitions ont été proposées pour définir les réactions hydrothermales telles que celles de Murchison, Morey, Niggli et Rabenau :

- **Murchison ~1840** : (“Action de l’eau à haute température et haute pression, provoquant des changements dans la croûte terrestre et menant à la formation d’une grande variété de minerais et de roches”).
- **Morey et Niggli 1913** : (“ En synthèse hydrothermale, les réactifs sont soumis à l’action de l’eau à des températures généralement proche mais souvent considérablement au-dessus de la température critique de l’eau dans une enceinte fermée”).
- **Rabenau 1985** : définit la synthèse hydrothermale comme les réactions hétérogènes ayant lieu en milieu aqueux et se déroulant au-dessus de 100°C et 1bar”) [3].

II.2.2 Définition :

Le procédé solvothermale est le terme générique utilisé pour décrire une réaction entre un ou plusieurs précurseurs en présence d’un solvant (aqueux = hydrothermale ou non aqueux = solvothermale) dans un milieu confiné à une température plus élevée que la température d’ébullition et donc une pression supérieure à la pression ambiante.

Le système se trouve donc :

- homogène ou hétérogène, suivant les phases en présence [4].
- en conditions sous critiques ou super critiques, suivant P et T, il présente trois différents domaines :

✓ **La voie hydro/Solvothermale classique** : correspond à des réactions réalisées pour des températures supérieures au point d’ébullition du solvant mais inférieure à sa

température critique ($T_e < T < T_c$) dans un domaine de pression inférieur à la pression critique du solvant ($p < p_c$) et proche de la pression de vapeur saturante (légèrement au-dessus). Ainsi, les synthèses hydrothermales classiques dans l'eau se déroulent généralement dans les conditions $\{150\text{ °C} < T < 325\text{ °C} \text{ et } p < 20\text{ MPA}\}$.

En règle générale, la pression n'est pas contrôlée avec précision dans ce type de synthèse.

✓ **La voie hydro/Solvothermale sous critique homogène** : correspond à des réactions réalisées à des pressions généralement supérieure à la pression critique du solvant ($p > p_c$) mais pour des températures inférieures à la température critique du solvant ($T_e < T < T_c$). Ainsi, les synthèses hydrothermales sous critiques homogènes dans l'eau se déroulent généralement dans les conditions $\{100\text{ °C} < T < 374\text{ °C} \text{ et } P > 22,1\text{ MPA}\}$.

✓ **La voie hydro/Solvothermale supercritique** : correspond à des réactions réalisées à des pressions et températures supérieures aux coordonnées critiques du solvant ($T > T_c$ et $p > p_c$) (Soit $P > 22,1\text{ MPA}$ et $T > 374\text{ °C}$, dans le cas de l'eau) [5].

II.2.3 Equipement :

Les équipements de cristallisation utilisés pour la synthèse solvothermale s'appellent les Autoclaves (**figure II.1**) Ceux-ci sont des cylindres d'habitude avec des murs épais d'acier avec une fermeture hermétique qui doit résister à des hautes températures et des pressions élevées pendant les périodes prolongées de temps. En outre, la matière d'autoclave doit être inerte en ce qui concerne le solvant, non toxique, et stable thermiquement [6,3]. La fermeture est l'élément le plus important de l'autoclave. Beaucoup de designs ont été cavités interne de l'autoclave, des encarts protecteurs sont généralement utilisés. Ceux-ci type "flottant" qui occupe seulement la partie de l'intérieur d'autoclave, les encarts peuvent être faits de carbone, fer, cuivre, argent, or, platine, titane, verre ou quartz ou Téflon, selon la température et la solution utilisée.

- les autoclaves à joint froid avec un maximum d'utilisation 3Kbar et 700°C.
- les autoclave à joint chaud avec un maximum d'utilisation 1Kbar et 600°C .
- les autoclave à prélèvement fonctionnant sous pression de H₂O jusqu'à une pression de 500 bar et une température de 500°C [7].



Figure II.1: photo et Schéma d'un autoclave.

II.2.4 Principe :

Le principe de cette technique consiste à introduire les précurseurs solides et un solvant dans un autoclave, l'échantillon est chauffé à une température choisie qui permet d'augmenter la pression dans l'autoclave, la température et la pression permettront d'augmenter la solubilité et la réactivité des espèces.

Le but des chercheurs reste toujours choisir la bonne méthode qui conduit à la production des produits (nano matériaux) purs avec des propriétés physico-chimique spécifique et avec des rendements élevés que possible. La méthode solvothermale considérée comme une méthode respecte ce but car le produit qui obtenue par ce procédé est très pur et bien cristallisé et stoechiométrie avec une distribution très homogène des grains et on peut aussi de contrôler la taille et la forme de distribution des nanoparticules. Et cette méthode minimiser plusieurs étapes (calcination et broyage) [17] et nécessite pas des conditions de chauffage élevée si on les compare avec celle employées en chimie du solide (méthode céramique).

II.2.5 Conditions de synthèse solvothermale :

La synthèse ou l'élaboration des matériaux par hydrothermale est principalement induite par la grande différence de solubilité des composés inorganiques et /ou organiques à état

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

subcritique par rapport à l'état supercritique. Pour une température inférieure à la température critique T_c , la solubilité peut être gouvernée par la pression. En effet, la synthèse par voie hydrothermale a des conditions modérées par rapport à la synthèse par la voie de la chimie des solutions et le fluide supercritique. Le domaine de la température dans les conditions hydrothermales est entre 100°C et 374°C (température critique de l'eau).

Au cours de ce domaine de température, la pression varie en fonction exponentielle allant d'environ quelques bar jusqu'à 250 bar (**figure II.2**).

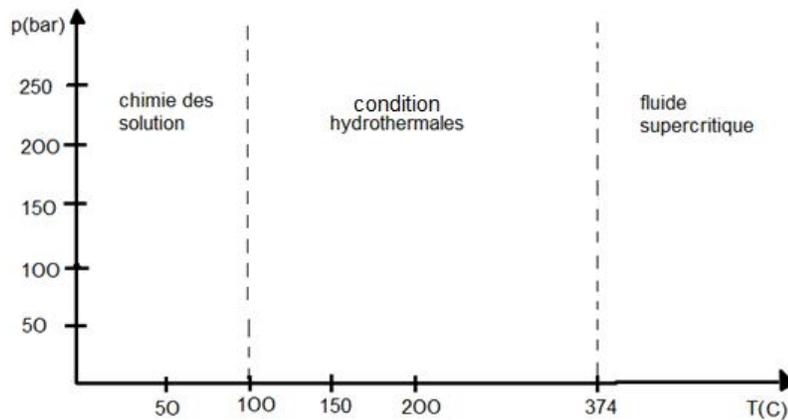


Figure II.2: conditions de température et de pression hydrothermale.

Cette voie de synthèse a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières années faisant preuve de l'influence des divers paramètres expérimentaux, telle que les paramètres thermodynamiques, les paramètres physico-chimiques et les paramètres cinétiques. Le contrôle de ces paramètres permet d'accéder à des tailles et morphologies très diverses.

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

Tous ces paramètres sont résumés dans le tableau suivant :

Paramètres thermodynamiques	<ul style="list-style-type: none">- la température- la pression
Paramètres physico-chimiques	<ul style="list-style-type: none">- la nature des solvants- la nature du précurseur- le pH du milieu réactionnel- la solubilité du soluté dans le solvant
Paramètres Cinétiques	<ul style="list-style-type: none">- la durée de synthèse- la cinétique de solution

II.2.6. Avantages et Inconvénients de la méthode hydro/solvothermale :

II.2.6.1. Avantages :

- réactions rapides, temps de synthèse abaissés Augmentation de la vitesse de réaction grâce à une mobilité accrue importante sursaturation qui abaisse la solubilité des produits.
- permet choix de la morphologie et taille des particules.
- faible dispersion de taille des particules.
- la poudre obtenue par cette méthode est très pure.
- possibilité d'obtenir des monocristaux.
- facilement transposable vers de grandes échelles (industrie).
- elle permette à minimiser plusieurs étapes (la durée de synthèse par voie liquide) [9].

II.2.6.1. Inconvénients :

- certains précurseurs non solubles, ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres.
- le maintien de pression pour la réaction entre les précurseurs est difficile.
- nécessité d'autoclaves assez coûteux, recouverts de téflon.
- difficulté des études in situ [10].

II.3. Techniques expérimentales de caractérisation:

II.3.1. Diffraction des rayons X(DRX) :

II.3.1.1. Définition :

La découverte des rayons X a été faite par W. C. RONTGEN en 1895 [6]. Cette technique a été largement utilisée pour l'identification des produits, et aussi permet d'obtenir des informations suivantes :

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies.
- La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies.
- La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse du profil des raies.

II.3.1.2. Principe d'analyse :

Lorsque un matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau (**fig. II.3**). Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg.

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

λ : longueur d'onde du faisceau incident.

n : nombre entier.

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

d_{hkl} : La distance entre deux plans atomiques consécutifs de la maille (hkl).

θ : L'angle de Bragg.

L'intensité du pic de diffraction dépend de la multiplicité du plan qui diffracte, des atomes contenue dans ce plan par leurs positions et leurs facteurs de diffusion respectifs, un diagramme présentant les intensités en fonction de l'angle 2θ est donc caractéristique du matériau et sa structure cristalline.

La largeur du pic obtenu est tributaire de la taille et de la perfection des cristaux. L'intensité des pics est reliée au nombre d'électrons se retrouvant sur un plan cristallin [11].

Les diffractogramme des matériaux existants sont répertoriés dans le **fichier JCPDF**. Le logiciel de dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est Crystal impact match [12].

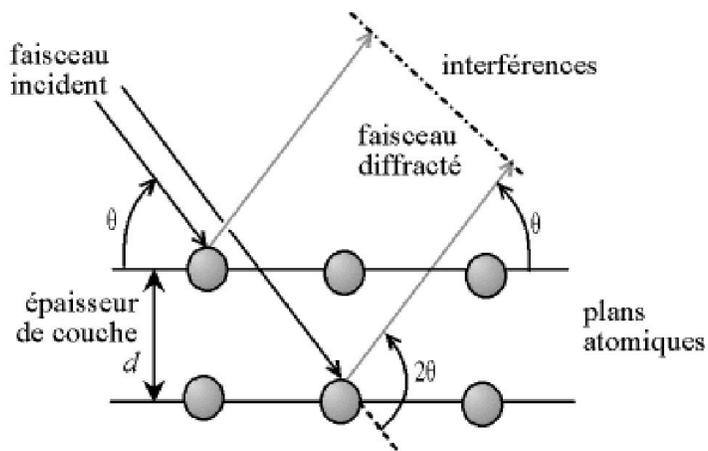


Figure II.3: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type **D8 Advance Bruker AXS**, les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde égale à 1.541838 \AA , en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40KV et un courant de 40mA (fig. II.4).



Figure II.4: Diffractomètre de marque BRUKER –AXS type D8.

II.3.2. spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) :

II.3.2.1. Définition :

Cette technique est basée sur le fait que l'énergie de vibration de la majorité de molécules ou composés coïncide avec l'énergie des photons de la région centrale de l'infrarouge 2,5 à 25 μm (400 à 4000 cm^{-1}) ce qui permet à ces molécules d'absorber ces photons et donner lieu à des phénomènes de résonance qui peuvent être exploités pour l'identification de leur structure.

Le spectrophotomètre FTIR est un appareil qui sert à détecter ces phénomènes et transférer en spectres pour établir les structures des produits examinés.

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

Les éléments principaux d'un spectromètre IR sont :

- Une source de rayonnement infrarouge.
- Un système de séparation des rayonnements (monochromateur).
- Détecteur de signal.

Il est possible de faire des spectres IR de composé solide, liquide ou gazeux suivant l'état physique de l'échantillon.

II.3.2.2. Principe d'analyse :

Si le composé est liquide, on dépose une goutte entre les fenêtres de cellule pour constituer un film de liquide.

Les composés gazeux sont étudiés dans des cellules à gaz de grands volumes. Mais nôtres échantillon sous forme des poudres solides, les étapes d'échantillonnage se fait comme suivant :

L'échantillon en poudre est incorporé à un support qui n'absorbe pas dans l'infrarouge moyen, ici le bromure de potassium. Un mélange homogène (0,001g de poudre de produit à analyser + 0,2 g de poudre de KBr) est préparé puis finement broyé. Il est déposé dans un moule puis soumis à une très forte pression dans une presse hydraulique (**Figure III.7**). Il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille contenant l'échantillon à étudier.



Figure II.5 : Préparation de la pastille (KBr + échantillon) pour analyse infrarouge.



Figure II.6: Une presse hydraulique

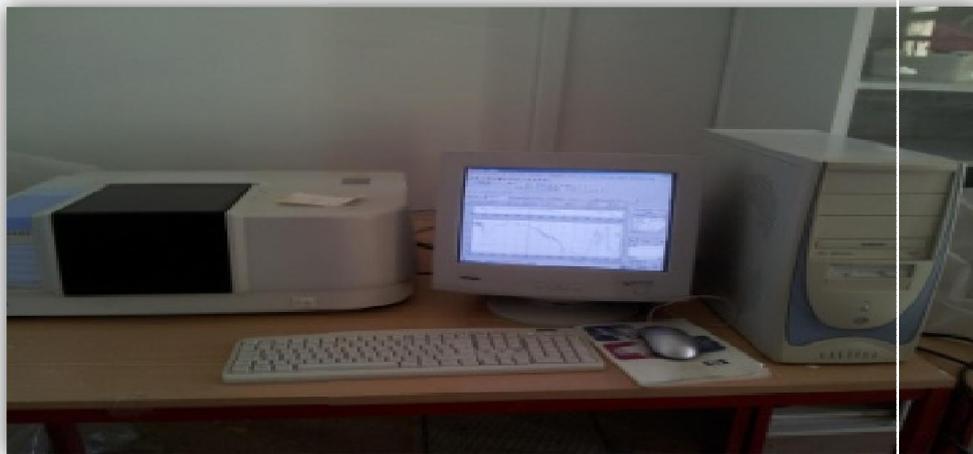


Figure II.7: Spectrophotomètre FTIR Shimadzu IR- 8400S.

II.3.3. Spectroscopie UV-VIS :

II.3.3.1. Définition :

C'est une méthode rapide et précise. Elle est utilisée pour le contrôle des produits pharmaceutiques d'un point de vue quantitatif et non structural. Elle est utilisée pour des analyses effectuées dans des systèmes multi-composants, ainsi que pour des mesures quantitatives directes en milieu trouble ou coloré. Ce domaine spectral est divisé en deux plages :

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

- UV (200-400 nm).
- Visible (400-700 nm).

L'origine de l'absorption lumineuse est due à l'interaction des photons incidents avec les espèces de l'échantillon. Les groupes fonctionnels des composés organiques (cétones, amines etc...) sont responsables de l'absorption en UV/VIS, ils sont appelés groupements chromophores [16].

Ce type de spectroscopies est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison.

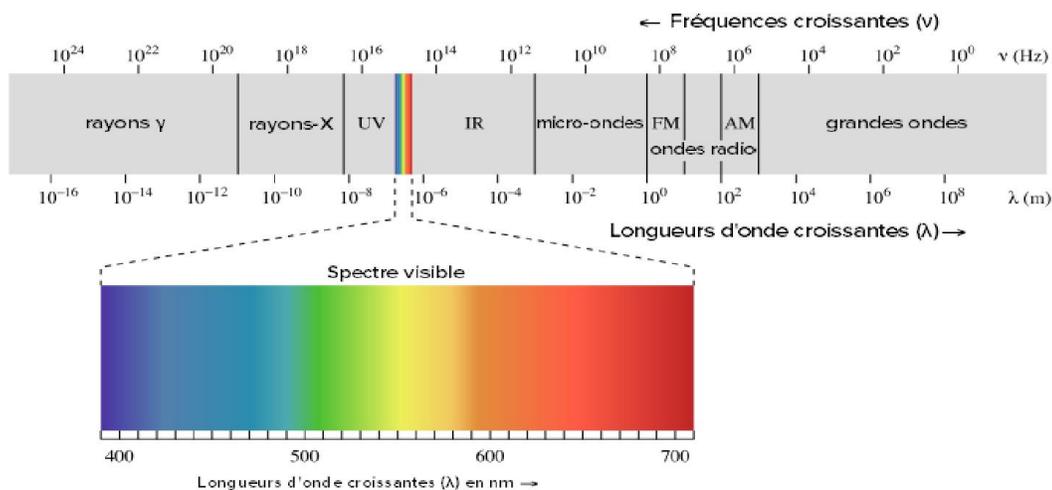


Figure. II.9: schéma de spectre UV-visible.

II.3.3.2. Principe :

Ce type 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. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

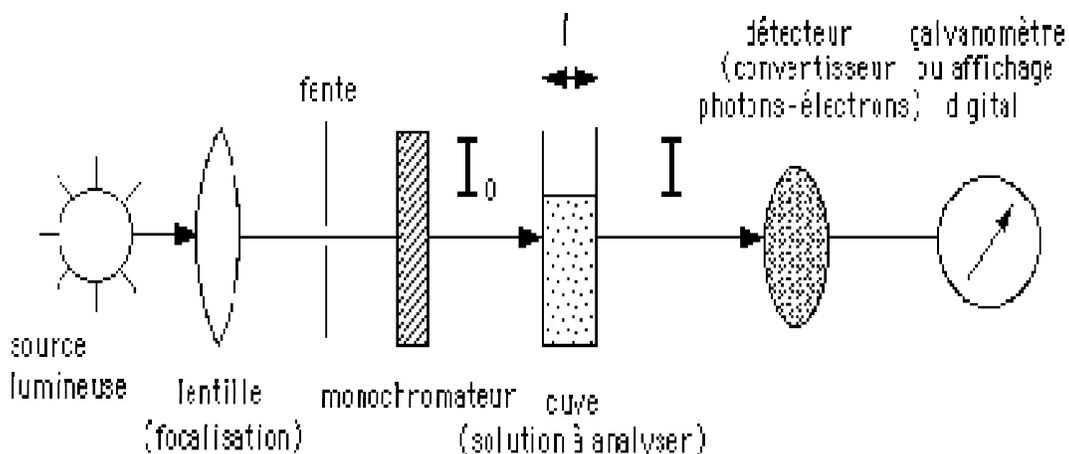


Figure. II.10: Schéma de principe d'un UV-visible

L'absorbance est définie comme suit :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\log T$$

T : est la transmittance définie par la relation :

$$T = \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

Avec :

I₀ : intensité lumineuse incidente.

I : intensité lumineuse transmise.

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde **A_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).

$$A_\lambda = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \lambda \ell c$$

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

ε_λ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde **λ** et de la nature chimique de l'entier (**L.mol⁻¹.cm⁻¹**).

ℓ : longueur de 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 : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

Selon la loi de Beer-Lambert, L'absorbance est additive (mais non transmittance). Ainsi, pour une solution contenant plusieurs substances absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances.

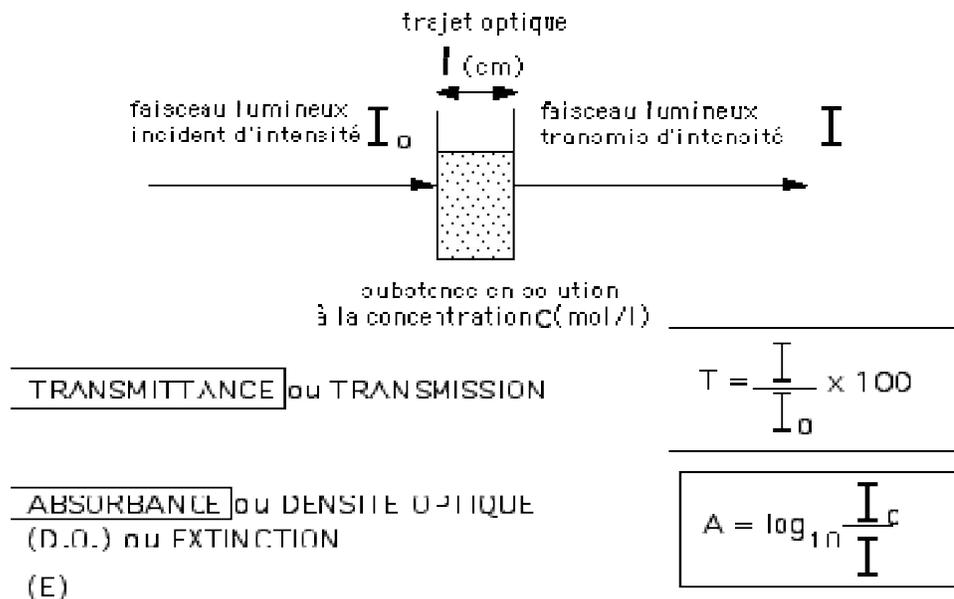


Figure II.11: schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.

II.3.4 : L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Par l'analyse microstructurale d'un échantillon, on comprend la nature des phases en présence, leurs morphologies, la nature, la densité, la taille des grains et les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines.

II.3.4.1. Principe :

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon [17].

II.3.4.2. Appareillage :

Le microscope électronique à balayage (**Figure II.12**), utilise un faisceau électronique très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène et accéléré par un système de lentilles de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire E_p variant entre 0 et 100 keV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif). Avant de parvenir à la surface de l'échantillon sous forme d'une sonde électronique de taille Φ très réduite, le paramètre Φ est très important dans la mesure où il permet la définition de la résolution spatiale du microscope. Dans des conditions optimales de fonctionnement de l'appareil il peut atteindre quelques nanomètres [18].



Figure II.12 : Microscopie Electronique à Balayage MEB.

Références bibliographiques

- [1] : A. Benhaoud, "Synthèse des matériaux magnétiques," 2010/2011.
- [2] : <http://www.ilv.uvsq.fr/perso/millage/index.html>.
- [3] : B. Nassima, "Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂) " 2012.
- [4] : G. D. Alain Largeteau Stéphane Darracq, "Cristallogénèse Hydrothermale et Solvothermale " 2008.
- [5] : C. Slostowski, "Synthèse solvothermale supercritique de nanostructures d'oxyde de cérium" 2012.
- [6] : H. Bouchareb, "Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes des métaux à valence I et II," 2010.
- [7] : M. Wassim, "Synthèse, caractérisations physicochimiques et structurales, propriétés et structures magnétiques des élénates et molybdates basiques de métaux de transition.
- [8] : M. L. E. A. Nouara, "Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques a structures pérovskite complexe de type $Ca_{1-x}A_xTi_{1-y}ByO_3$ (A=Sr, B=Zr, ...)" 2011.
- [9] : Fasquelle Didier, Carru Jean-Claude, Euphrasle Sébastien, Pernod Philippe and Davierr Mlinaud Sylvie, *Caractérisations physico-chimiques et électriques de films ferroélectriques synthétisés par voie hydrothermale.*
- [10] : L. B. Kong a, J. Maa, W. Zhub and O. K. Tanb, *Reaction Sintering Of Partially Reacted System For PZT Ceramic Via a High-Energie Ball Milling .Scripta mater, 44, (2001), 345-350.*
- [11] : S. Gutierrez, p. e. c. d. matériaux, and LCG/CCM/IMSI/UdeS, "Granulométrie Laser Mastersizer 2000 Malvern.
- [12] : S. Ringuette, "études des triglycérides et de leurs mélanges par calorimétrie et diffraction des rayons X," 1999.
- [13] : [http:// www. Science direct. Com/science/article/Pii](http://www.ScienceDirect.Com/science/article/Pii).
- [14] : <http://www. /Accessoire de dispersion en voie liquide Hydro 2000MU>.
- [15] : <http:// www. Science direct. Com/science/article/Pii>.
- [16] : F, Rouessac et A,Rouessac. Analyse chimique méthodes et techniques instrumentales modernes, cours et exercices résolus, 5^{ème} édition, DUNOD.

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

- [17] : H .Lidjici ," Étude élaboration caractérisation de céramiques piézoélectriques", thèse de doctorat , Université Mentouri-Constantine , 2011.
- [18] : HENDRIX (W.P.) ORR (C), 1972. Automaticsedimentationjizeanalysis instrument. In: particle Size Analysis, M.J. Graves and SL. Wyatt-Sargent Eds. London.

III.1. Introduction :

Ce chapitre est divisé en deux parties, dans la première partie, nous exposerons le mode opératoire de synthèse du sulfure d'antimoine par technique solvothermale avec changement du :

- Solvant (l'eau, éthylène glycol, glycérol, éthanol) utilisé comme milieu réactionnel.
- Source de soufre (CH₄N₂S, Na₂S₂O₃).

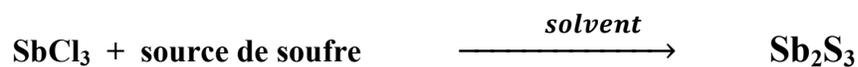
La deuxième partie, nous exposerons les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation: les diffractogramme de diffraction des rayons x (DRX), les spectres d'infrarouge IR, Microscopie électronique à Balayage MEB et les résultats UV-VIS.

III.2. Synthèse solvothermale de sulfure d'antimoine Sb₂S₃ :

III.2.1. Protocole expérimental de synthèse :

La synthèse est réalisée sous pression autogène. Autrement dit, la pression est gouvernée par la nature du mélange réactionnel présent dans le tube en téflon et par le volume occupé par ce mélange. Dans ce procédé, la température de synthèse est inférieure à 200°C et le coût de production est faible.

La synthèse solvothermale de poudre Sb₂S₃ est réalisée par réaction des précurseurs en proportions stœchiométriques selon l'équation suivante :



On dissous les précurseurs (SbCl₃ ; Source de soufre) dans le solvant (l'eau ; EG ; GLY et éthanol) qui sont bien mélangés. Ensuite, on place le mélange dans une enceinte de téflon, ensuite l'autoclave est placée dans l'étuve à température liée au solvant utilisé pendant 3 jours. Après le traitement thermique le mélange est refroidi à température ambiante, on fait la filtration de précipité et lavé avec l'eau distillé plusieurs fois. Enfin l'échantillon obtenu est séché dans l'étuve à température 80 °C est utilisé pour les caractérisations. Toutes ces étapes ont été résumées dans le diagramme suivant :

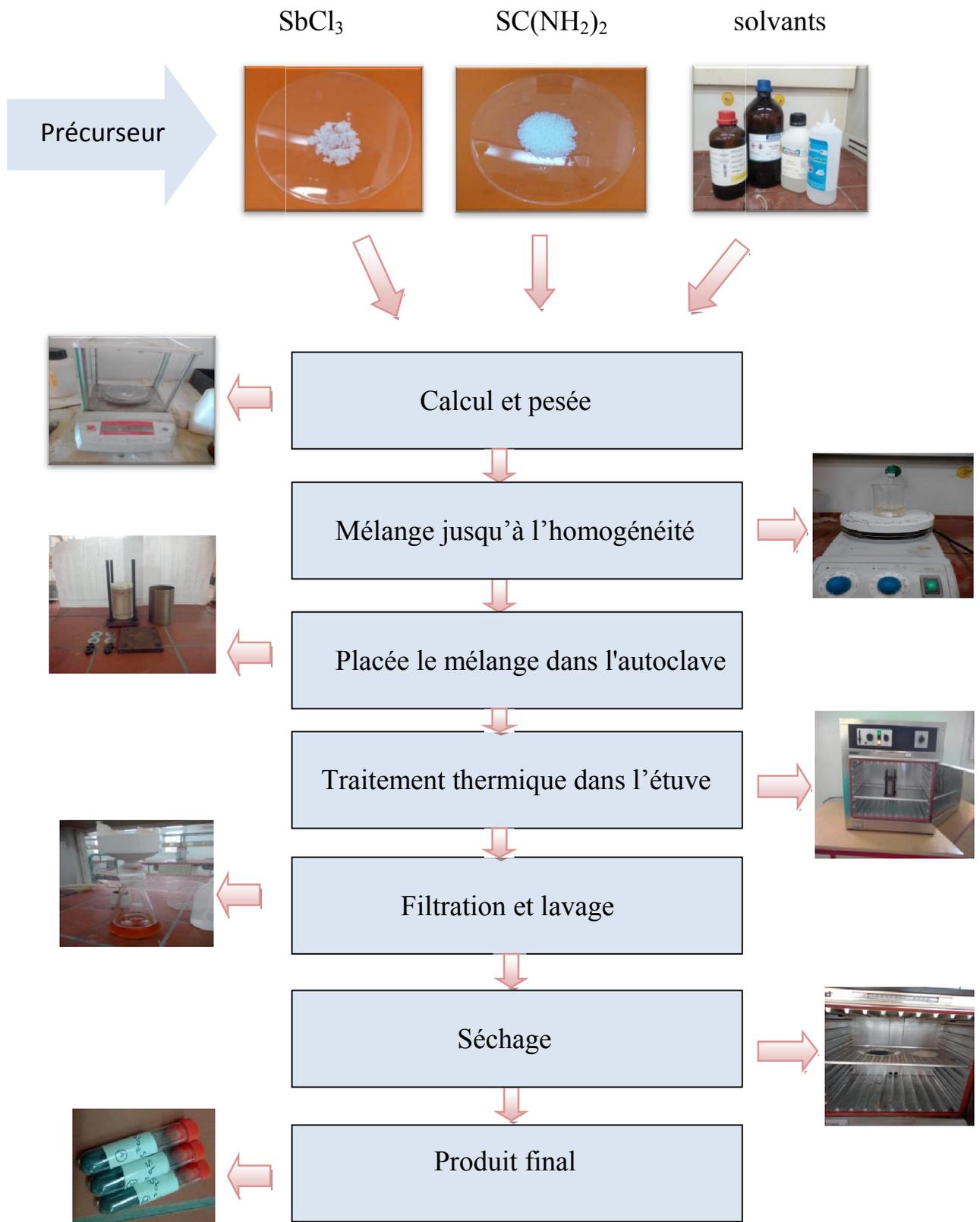


Figure III.1: Représentation schématique des étapes d'élaboration solvothermale de Sb₂S₃

Tableau III.1 : Caractéristiques des précurseurs de synthèse.

Produit	Masse molaire (g/mole)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Densité	Solubilité dans l'eau (g/L)
SbCl ₃	228,13	73,4	220,3	3,14	100
CH ₄ N ₂ S	76,12	132,7 à 135	décomposition	1,32	1 080
Na ₂ S ₂ O ₃	158,17	318	1 390	2,13	1 090

Tableau III. 2: Caractéristiques physico-chimiques d'Ethylène glycol, Glycérol et éthanol.

Ethylène glycol	
Synonyme	1,2-Dihydroxyéthane
Formule brute	<u>C₂H₆O₂</u>
Masse molaire	62,0678 g/mol
T° de fusion	-12,69 °C
T°d'ébullition	197,3 °C
Couleur	Incolore
Solubilité	miscible avec l'eau, l'alcool, éthylique, l'acétone, l'acide acétique, Glycéro pyridine, les aldéhydes. Peu soluble dans l'éther. Insoluble dans les huiles, les graisses, les hydrocarbures, les halogènes
Glycérol	
Synonyme	1, 2,3-propanetriol
Formule brute	<u>C₃H₈O₃</u>
Masse molaire	92,0938
T° de fusion	18,2 °C
T°d'ébullition	290 °C
Couleur	Incolore
Solubilité	miscible avec l'eau, l'alcool, l'Ethylène Glycol Insoluble dans le benzène, le chloroforme, les huiles, CCl ₄ , CS ₂ , l'éther de pétrole
Ethanol	
Synonyme	alcool éthylique

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de Sb₂S₃

Formule brute	C ₂ H ₆ O
Masse molaire	46,0684
T° de fusion	-114 °C
T°d'ébullition	79 °C
Couleur	Incolore
Solubilité	miscible avec l'eau, l'alcool, l'Ethylène Glycol Insoluble dans le benzène, le chloroforme, les huiles, CCl ₄ , CS ₂ , l'éther de pétrole

Tableau III.3 : Les conditions de synthèse solvothermale de poudre Sb₂S₃.

Acronyme	Produits de départ		solvant (%)	Tempe de synthèse	Température (°C)	phase
	a	b (g)				
S1	Thiourée 0,7612	SbCl ₃ 1,521	Eau 80	3 j	110	Sb ₂ S ₃
S2	Thiourée 1,52	SbCl ₃ 3,04	EG 50	3 j	170	Sb ₂ S ₃
S3	Thiourée 0,7612	SbCl ₃ 1,5206	Ethanol 60	3j 4j 3j	70 80 100	Sb ₂ S ₃
S4	Thiourée 0,7612	SbCl ₃ 1,5206	GLY 60	3j	160	Sb ₂ S ₃
S5	Na ₂ S ₂ O ₃	SbCl ₃	H ₂ O	10H	90 Agitation	Sb ₄ O ₅ Cl ₂
S6	Na ₂ S ₂ O ₃	SbCl ₃	H ₂ O	15 min + agitation (amorphe)		Sb _{9,8} S ₁₅
S7	Na ₂ S ₂ O ₃	SbCl ₃	H ₂ O 60	3j	110	Sb ₄ O ₅ Cl ₂

III.3. Résultats et discussion :

Nous exposerons, dans ce chapitre, les résultats obtenus après la caractérisation des composés synthétisés de l'oxyde d'antimoine Sb₂S₃ par diffraction des rayons X (DRX), analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Pour conclure, une discussion brève des résultats obtenus à été donnée.

III.3.1. Caractérisation de poudre par diffraction des rayons X :

Les diagrammes de diffraction sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre bruker D8 qui est installé à l'Université de Mohamed Khider Biskra. Le Rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode de cuivre (longueur d'onde de la raie CuK α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) et les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante, l'angle de diffraction 2θ varie entre 10° et 90° .

Les figures III.2 , III.3 , III.4 , III.5 , III.6 et III.7 donnent les diffractogramme des poudres de la phase Sb₂S₃ synthétisée par vois solvothermal à partir de trichlorure d'antimoine et source de soufre , (thiourée / Na₂S₂O₃) en proportions stœchiométriques et les solvants : eau , EG ,GLY et éthanol en compositions différentes.

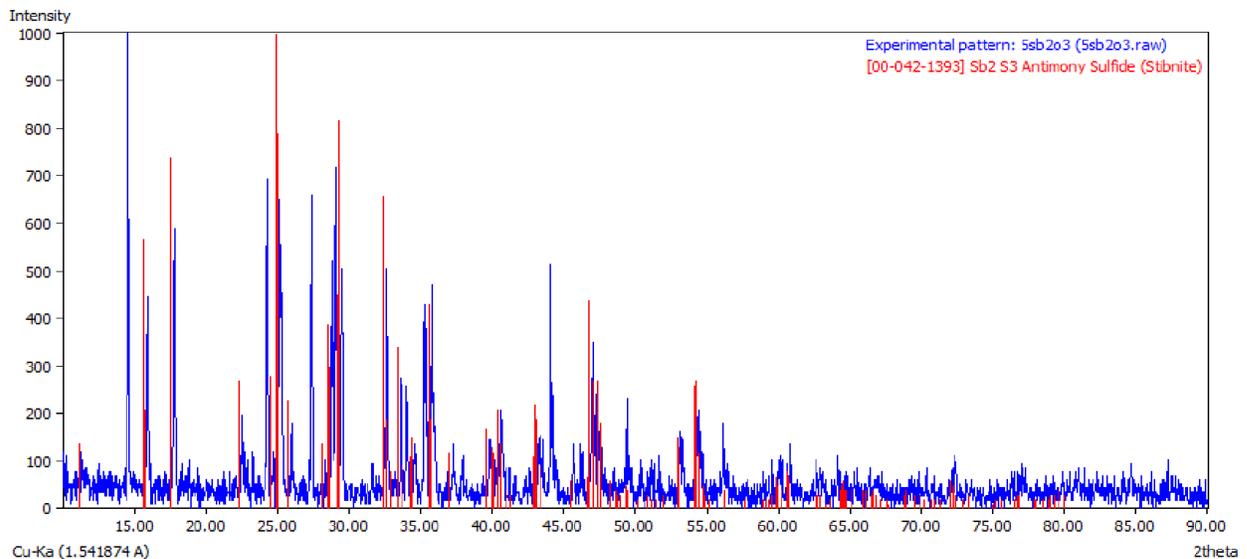


Figure III.2: Diffractogramme de poudre Sb₂S₃ synthétisée avec 100% H₂O.

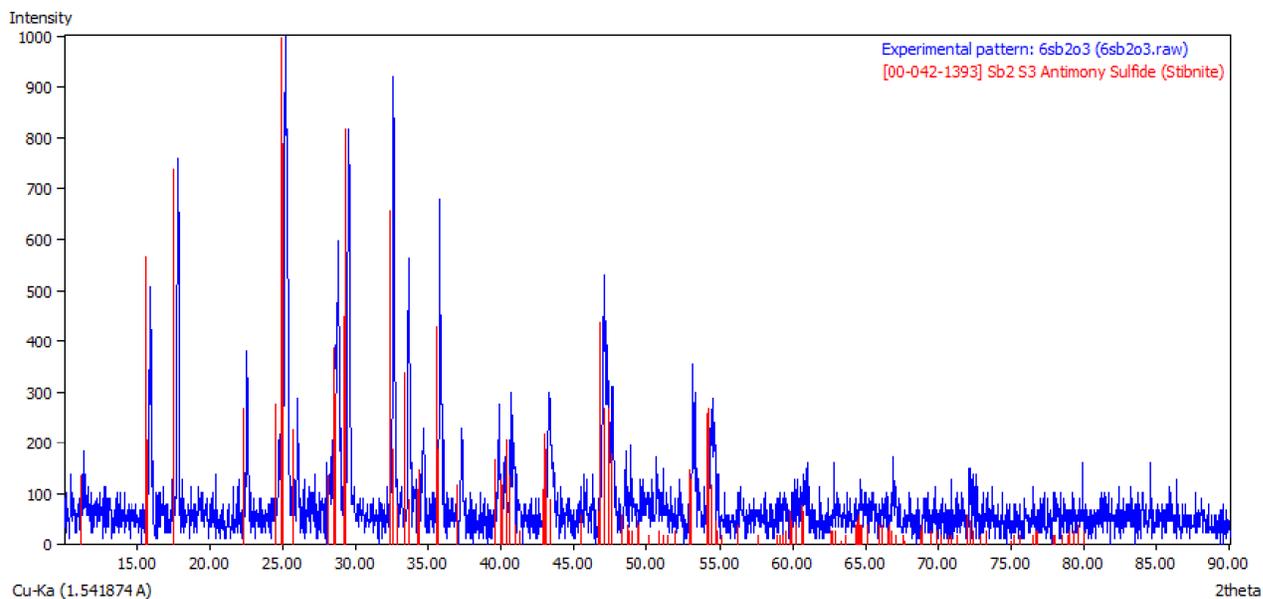


Figure III.3: Diffractogramme de poudre Sb₂S₃ synthétisée avec 100% EG.

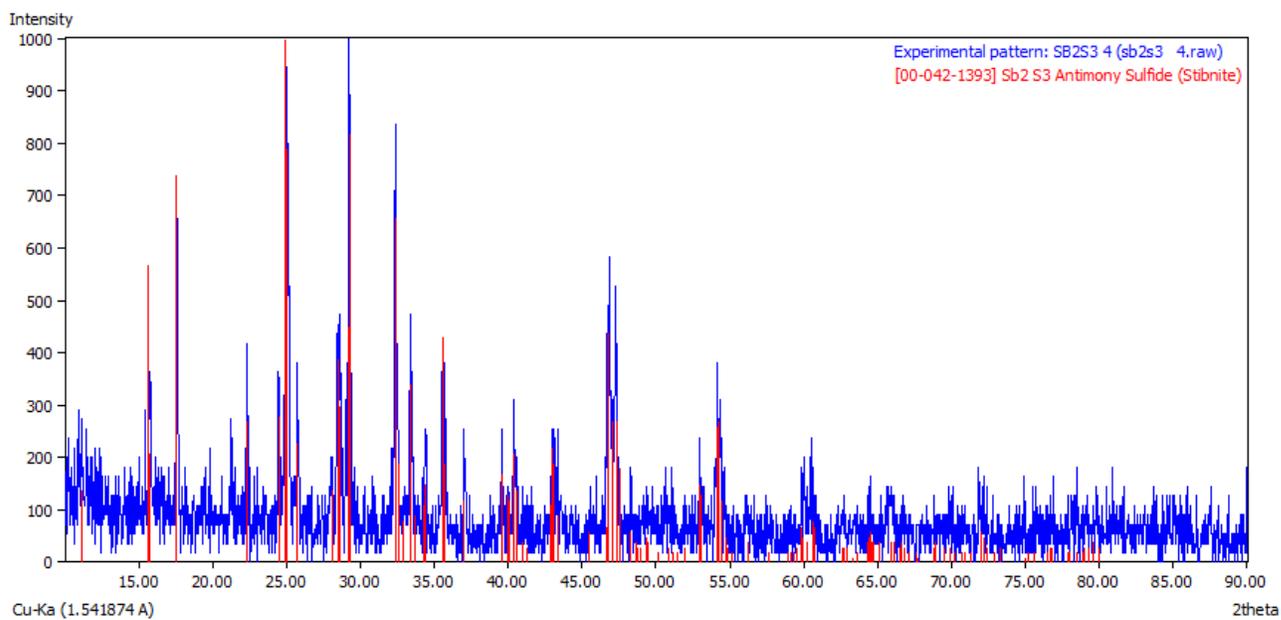


Figure III.4: Diffractogramme de poudre Sb₂S₃ synthétisée avec 100% éthanol.

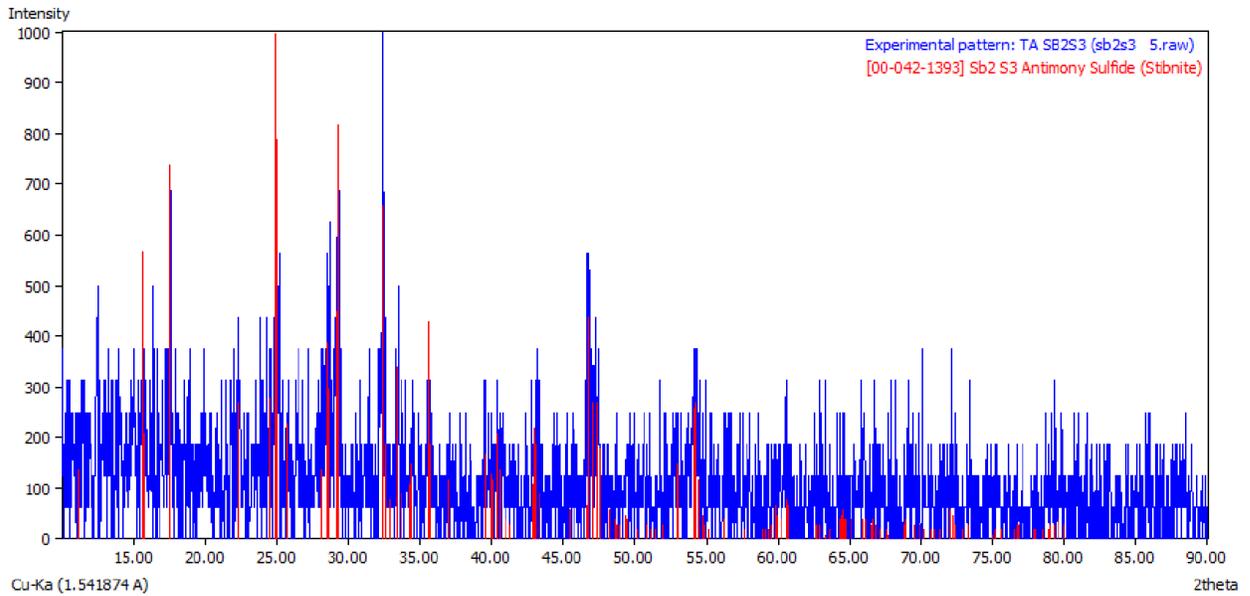


Figure III.5: Diffractogramme de poudre Sb₂S₃ synthétisée avec 100% GLY.

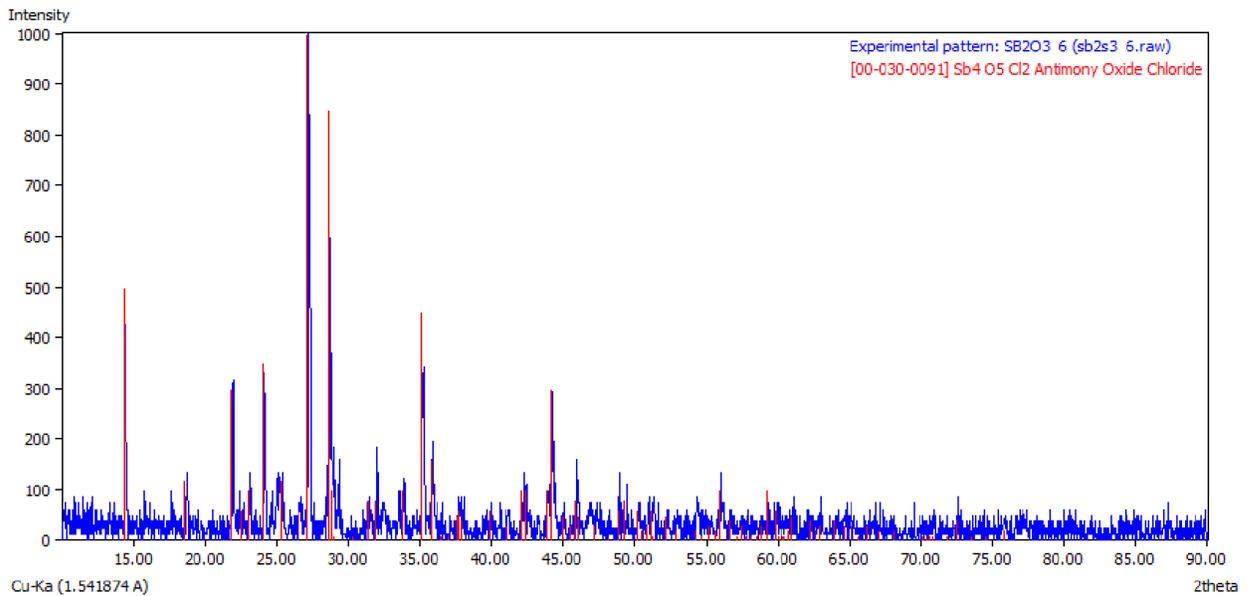


Figure III.6: Diffractogramme de poudre Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation.

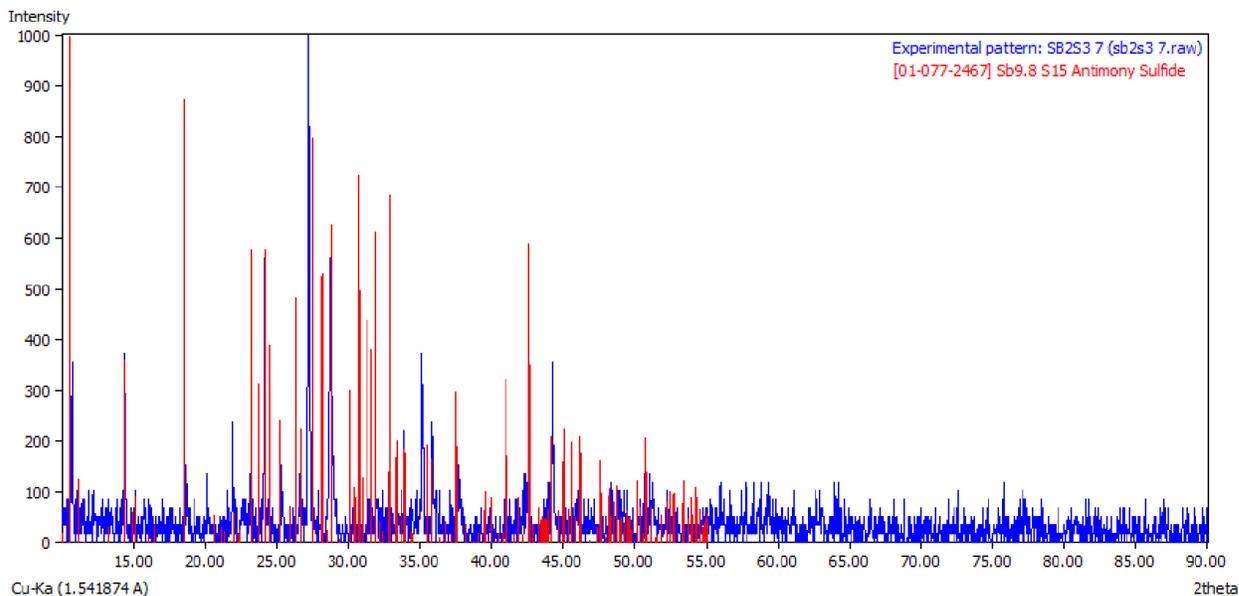


Figure III.7: Diffractogramme de poudre Sb_{9.8} S₁₅ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation.

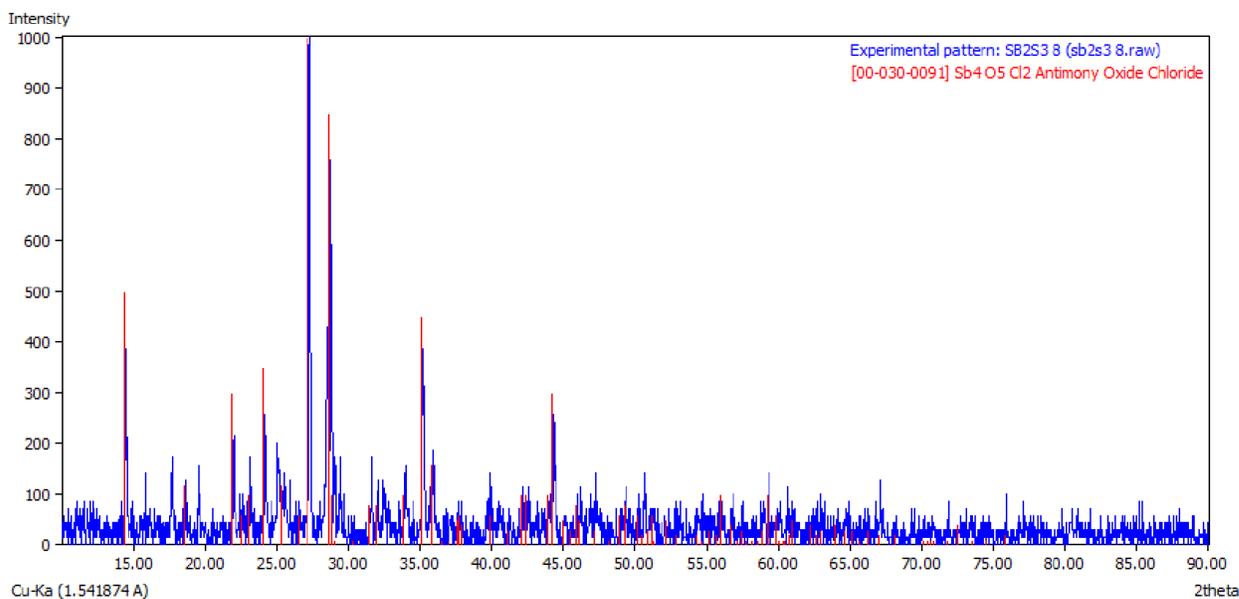


Figure III.8: Diffractogramme de poudre Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par voie solvothermale.

Les résultats de la diffraction des rayons X sur poudre confirment ou non de la formation de phase pure Sb₂S₃, on remarque :

- Formation la phase stibnite par voie solvothermale, dans les figures : III.2, III.3, III.4 et III.5 les solvants utilisées sont : l'eau, EG, éthanol et GLY.
- L'obtention la phase Sb₄O₅Cl₂ dans les figures : III.6 et III.8 cas on utilisé le Na₂S₂O₃ comme source de soufre soit par l'agitation 10h ou voie hydrothermale.
- Formation la phase Sb_{9,8} S₁₅ dans la figure III.7 cas on utilisé Na₂S₂O₃ source de soufre soit par l'agitation 15min.

III.3.2. Caractérisation de poudre Sb₂S₃ par spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier :

Les échantillons de poudre Sb₂S₃ obtenus sont caractérisés par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) qu'est installé à laboratoire de chimie, l'Université de Mohamed Khider Biskra.

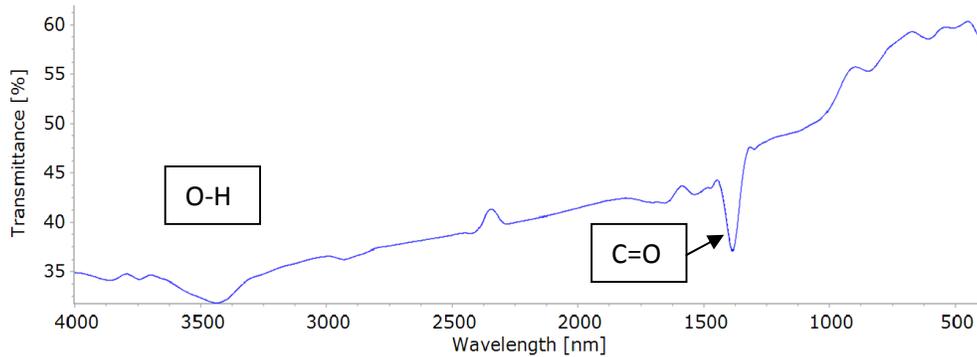


Figure III.9: Spectre IR de poudre Sb₂S₃ synthétisée avec 100% H₂O.

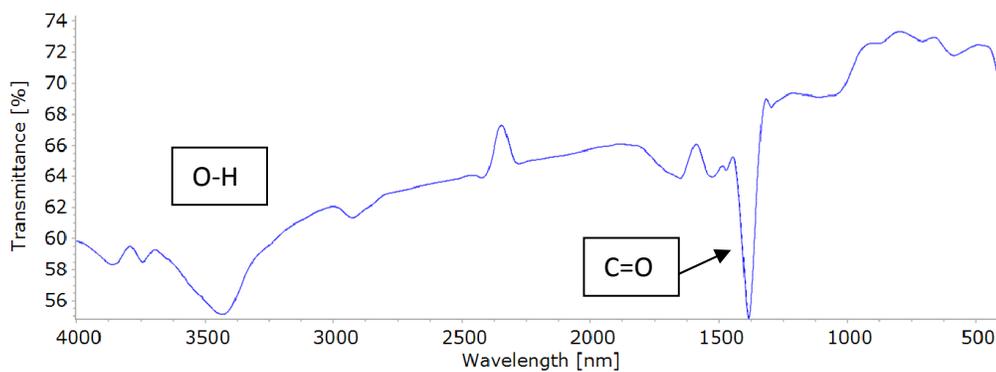


Figure III.10: Spectre IR de poudre Sb₂S₃ synthétisée avec 100% EG.

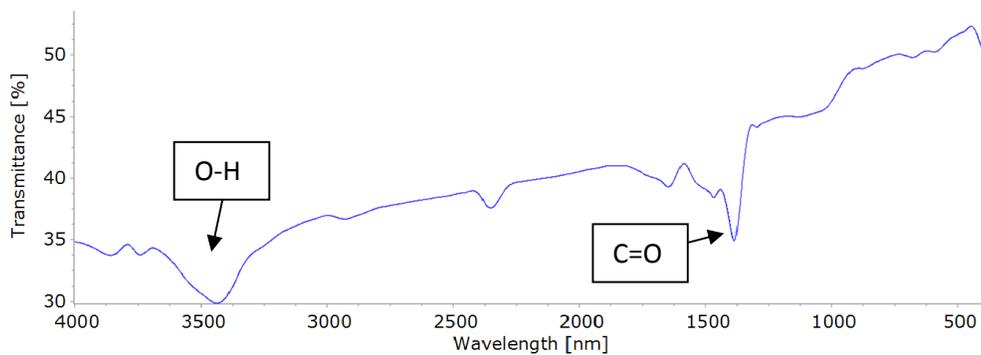


Figure III.11: Spectre IR de poudre Sb₂S₃ synthétisée avec 100% éthanol.

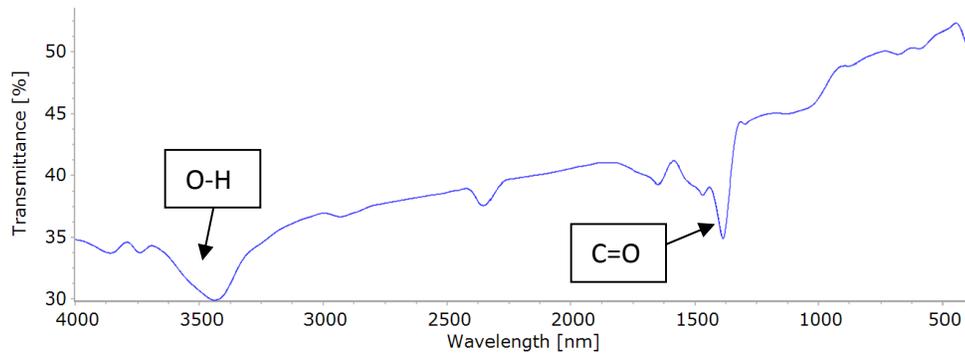


Figure III.12: Spectre IR de poudre Sb₂S₃ synthétisée avec 100% GLY.

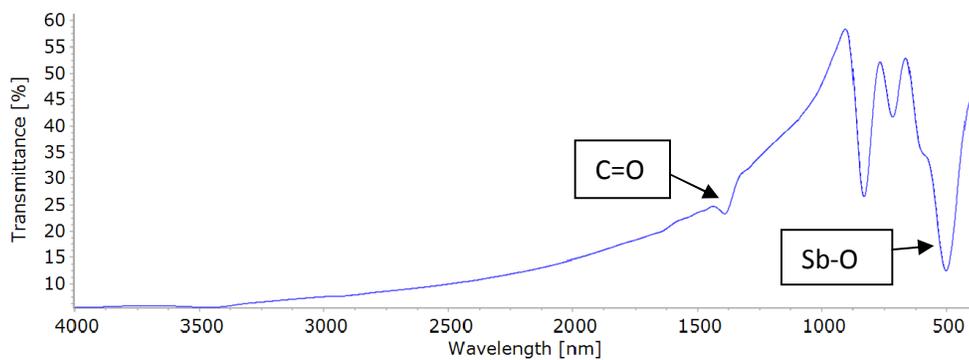


Figure III.13: Spectre IR de poudre Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation.

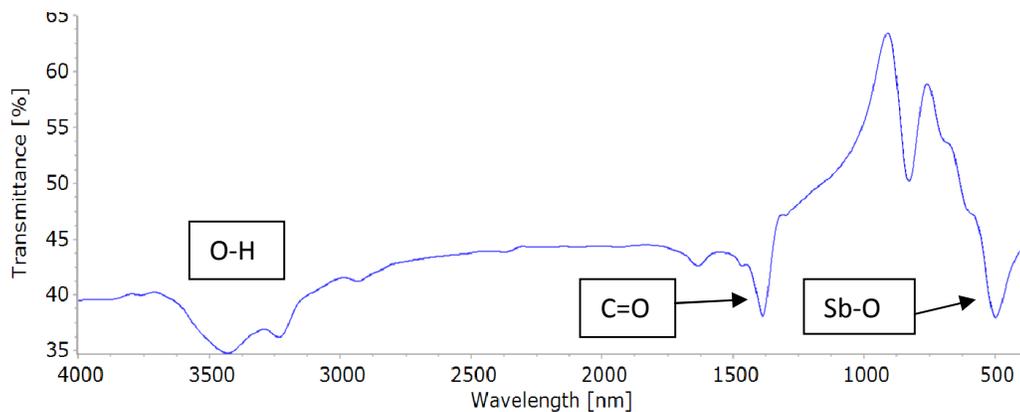


Figure III.14: Spectre IR de poudre Sb_{9.8}S₁₅ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation.

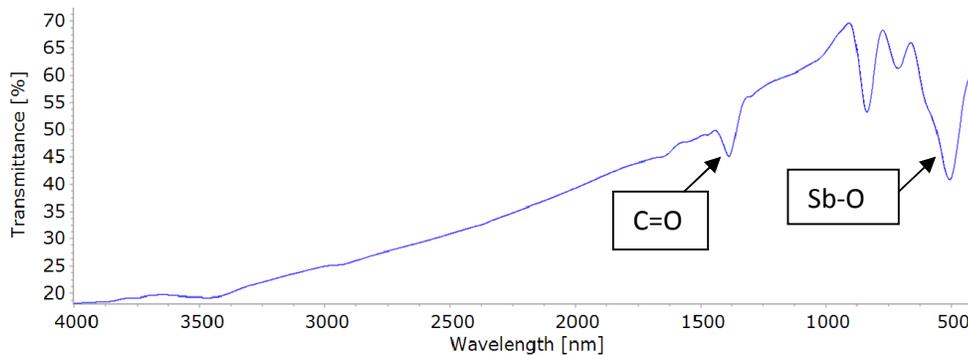


Figure III.15: Spectre IR de poudre Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par vois solvothermal.

Le but de la spectroscopie infrarouge est la détermination des traces résiduelles organiques (solvants, l'eau), qui restent à la surface de poudre après lavage par l'eau distillée et la caractérisation de la bande de vibration des Sb₂S₃.

Après les résultats des spectres d'infrarouge obtenus, on voit l'existence :

- ✓ D'une fine bande à environ 3437 cm⁻¹ est attribué à la vibration de groupe hydroxyle (O-H) de la fonction alcool.
- ✓ Une bande absorption d'environ 1620 cm⁻¹ est correspondant à la vibration de CO₂ atmosphérique.
- ✓ Une bande de vibration caractéristique Sb-O sénarmontite dans la zone 500cm⁻¹

On observe l'absence la bande caractéristique de Sb₂S₃.

III.3.3. Caractérisation de poudre Sb₂S₃ par La microscopie électronique à balaya (MEB) :

On utilise La microscopie électronique à balayage pour étudier la morphologie et la taille des grains après la synthèse.

Les échantillons de poudre Sb₂S₃ obtenu sont caractérisés par La microscopie électronique à balayage qu'est installé à laboratoire de chimie, l'Université de Mohamed Khider Biskra.

Les figures III.16 , III.17 , III.18 , III.19 et III.20 présentent les photographies prises par (MEB) pour la composition Sb₂S₃, les photos de la compositions à différent solvant (l'eau , EG , GLY) et source de l'oxygène(thiourée, Na₂S₂O₃) :

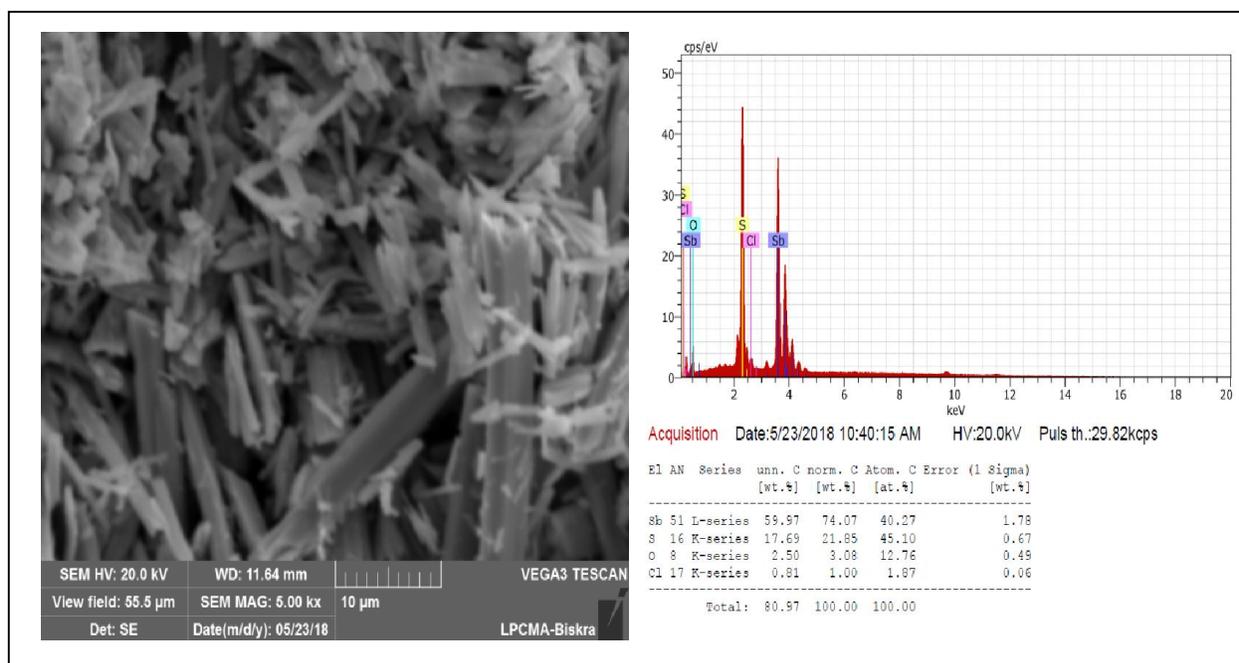


Figure III.16: Micrographes du MEB et EDS pour la composition Sb₂S₃ synthétisée avec 100% H₂O.

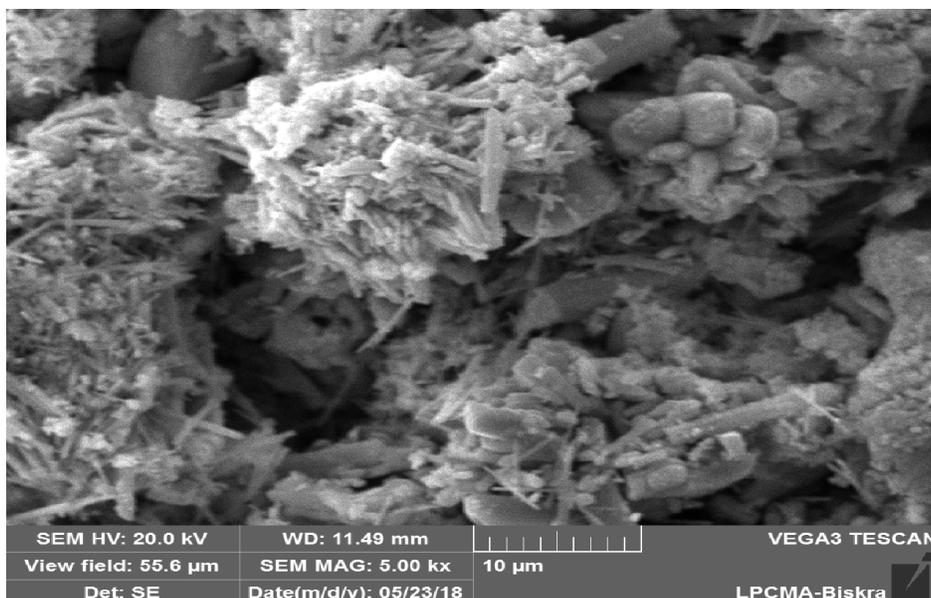


Figure III.17: Micrographes du MEB pour la composition Sb₂S₃ synthétisée avec 100% EG.

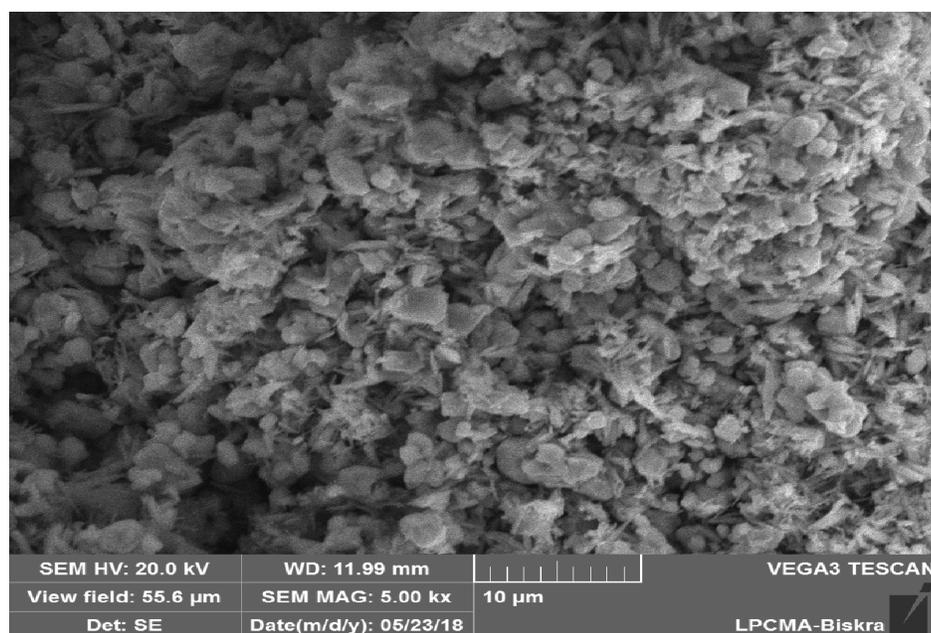


Figure III.18: Micrographes du MEB pour la composition Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation.

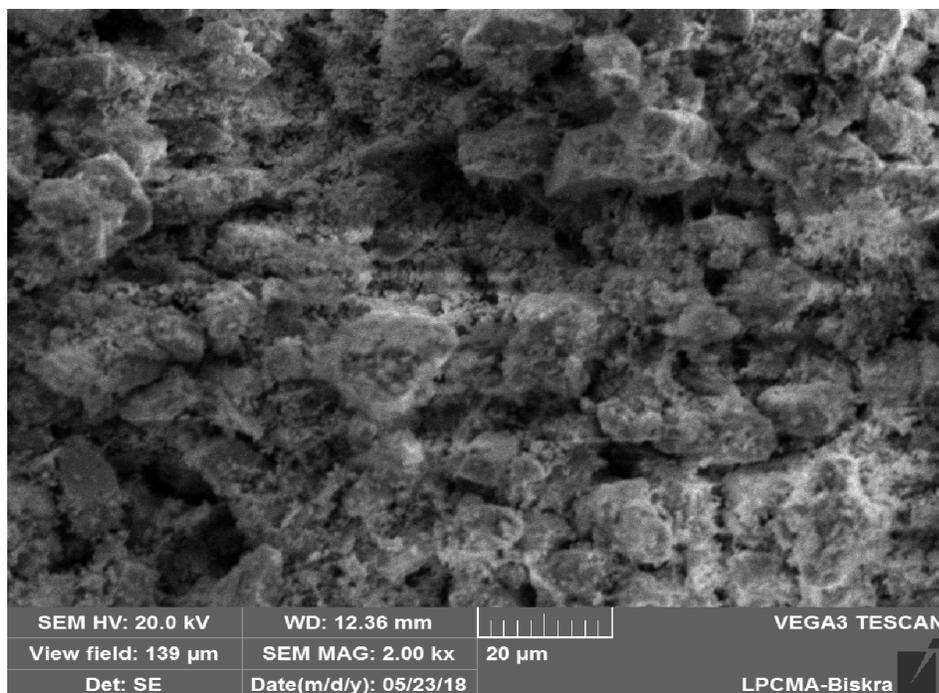


Figure III.19: Micrographes du MEB pour la composition Sb_{9,8} S₁₅ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 15 min.

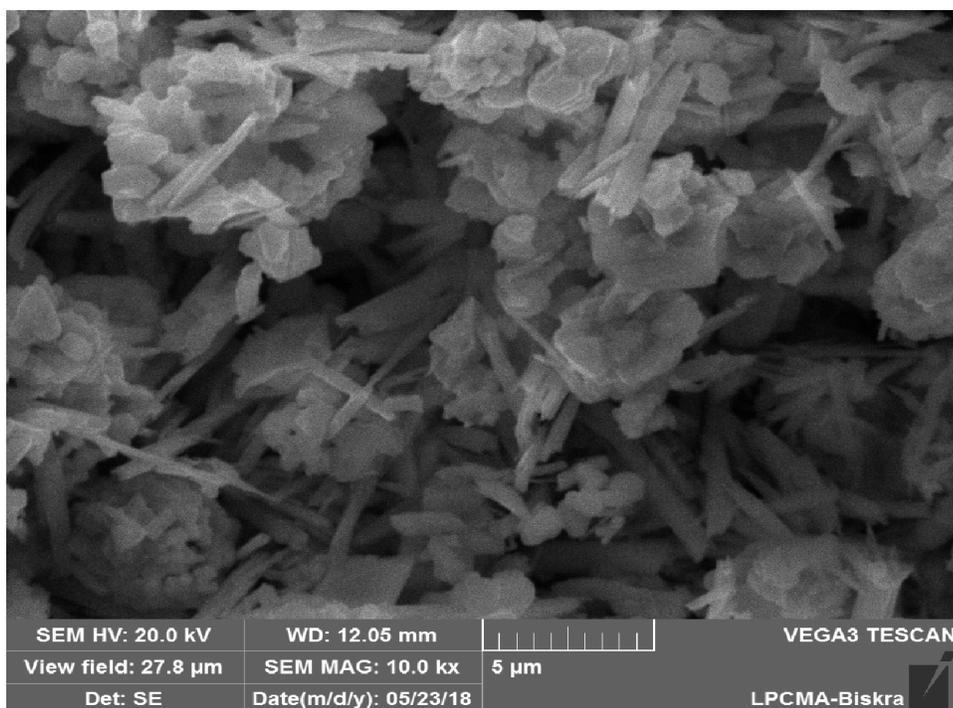


Figure III.20: Micrographes du MEB pour la composition Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par vois solvothermal.

Les micrographies MEB Sb₂S₃, dans les figures III.16 et III.17 qui on utilise les solvant H₂O et EG respectivement, ils sont montrent les particules de l'échantillon sont sous forme des microtube, mais dans la figure III.17 il y a des aggloméra. le micrographes du MEB de figure III.20 avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par vois solvothermal donné des particule sous forme des microfleurs et microtube mais avec l'agitation dans les figures III.18 et III.19 les particule sous formes des aggloméra.

IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre on va faire des testes phododégradation du bleu de méthylène , L'orange de méthyle et Le violet de gentiane en lumière VIS sous l'effet poudre Sb₂S₃ synthétisée avec 100% H₂O à 110 C° avec changement de source de soufre . par la spectroscopie d'absorption (UV-VIS).

Les mesures de l'activité photocatalyse dans cette section on utilise un photocatalyseur et un spectrophotomètre UV-Visible « **Uviline 9400** ».

IV.2. Protocole expérimental de synthèse :

Pour estimer la capacité (activité) photocatalytique de Sb₂S₃ préparé par la vois solvothérmale on prépare les colorant BM (pH=5.43), OM (pH=5.09) et GV (pH=5.47) à concentration 10 mg/L et on utilise un photocatalyseur, On utilise une lampe vis avec énergie lumineuse 15W ,12W et 9W avec flux 55 W/m², 39 W/m² et 38 W/m² respectivement.

Pour évaluer l'activité photocatalytique des nanostructures obtenus Sb₂S₃, la dégradation de BM, OM et GV est réalisée dans une exposition à la lumière d'une lampe blanche (LED) à la température ambiante.

Plus précisément:

- 20 mg du catalyseur Sb₂S₃ est dispersé dans une solution de 20 mL colorant avec la concentration de 10 mg / L.
- Avant l'irradiation, la solution est agité on continue pendant 15 min dans l'obscurité pour assurer la construction de l'équilibre d'adsorption.
- Par la suite, un équipement d'éclairage simulé (W) est utilisé pour éclairer la solution.
- À une certaine intervalle de temps, quelque ml de suspension sont extraits, puis centrifugés pour éliminer le catalyseur Sb₂S₃
- Le changement de la l'absorbance du colorant est déterminé en utilisant un spectrophotomètre UV-visible.

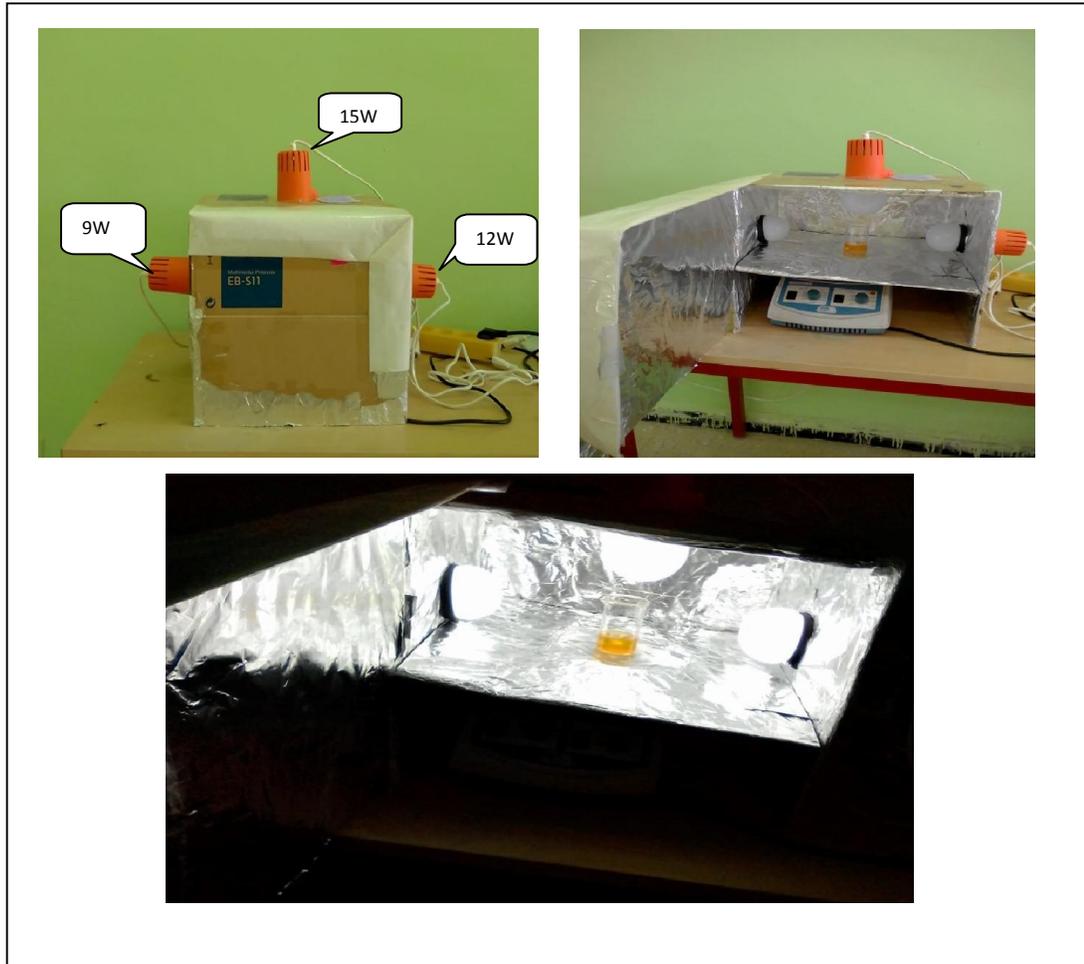


Figure IV.1 : montage utilisée pour Etude de l'activité photocatalytique de Sb_2S_3 .



Figure IV.2: pyranomètre à main

IV.2.1. l'activité photocatalytique de Sb₂S₃ synthétisée avec 100% H₂O par BM, OM et GV :

✓ La photodégradation du Bleu de méthylène (BM):

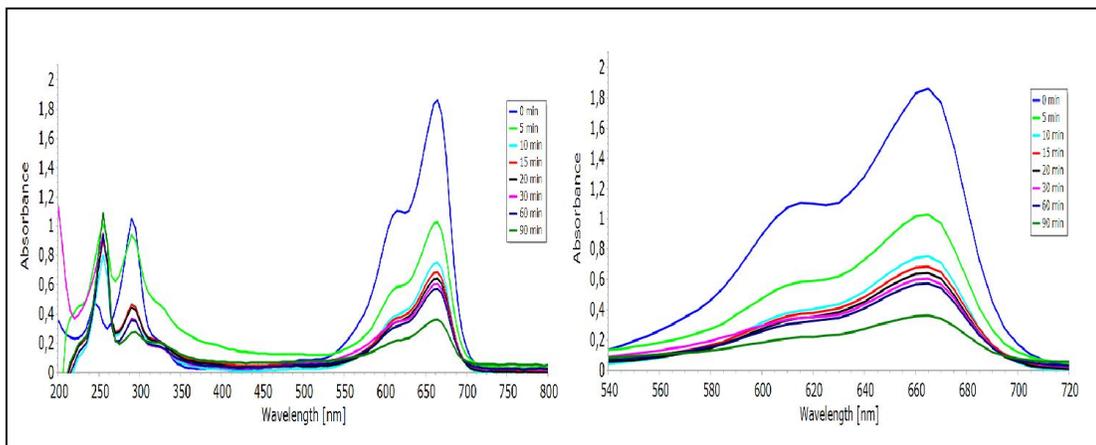


Figure IV.3: Spectres uv-vis de la photodégradation du BM sous l'effet de Sb₂S₃ synthétisée avec 100% H₂O.

Tableau IV.1: Les différentes absorbances du BM dans tous les tests.

poudre Sb ₂ S ₃ synthétisée avec 100% H ₂ O.										
Temps (min)		0	5	10	15	20	30	60	90	
BM	λ max=664	Abs	1.865	1.033	0.758	0.688	0.646	0.607	0.577	0.365

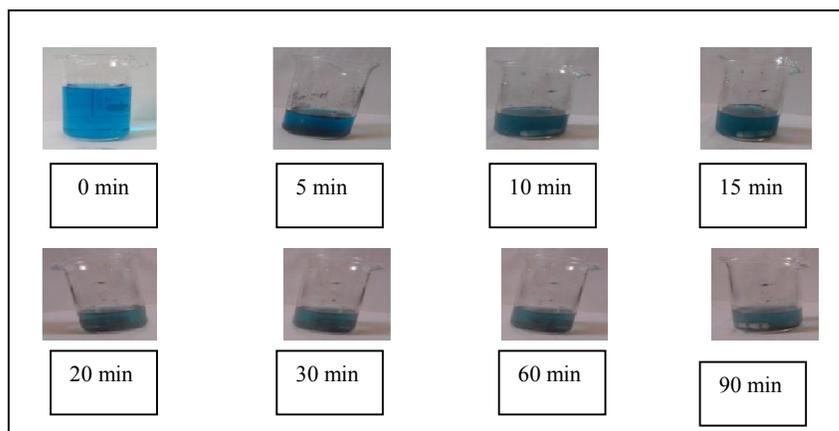


Figure IV.4 : Dégradation de BM sous l'effet de Sb₂S₃ synthétisée avec 100% H₂O.

Chapitre IV: Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂S₃

✓ La photodégradation de L'orange de méthyle (MO) :

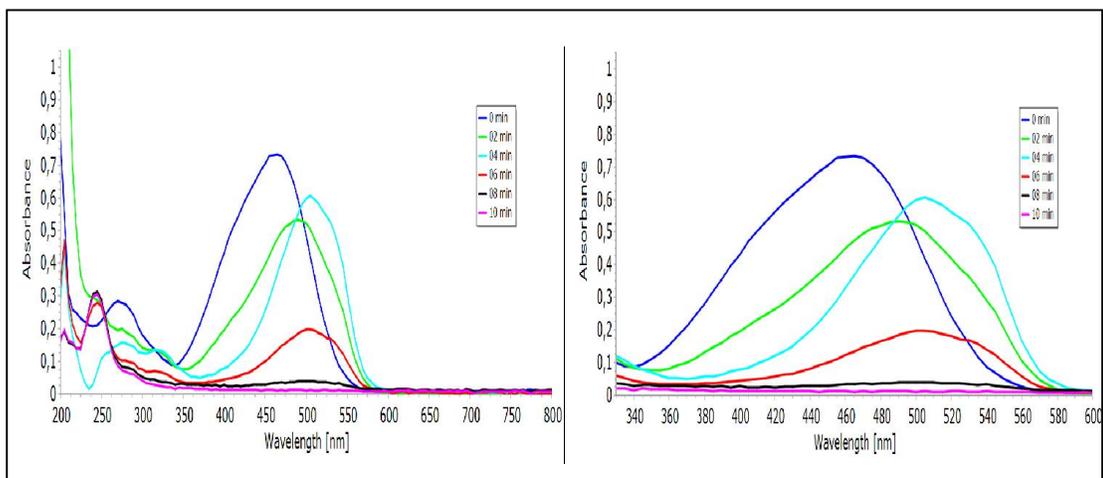


Figure IV.5: Spectres uv-vis de la photodégradation de l'OM sous l'effet de Sb₂S₃ synthétisée avec 100% H₂O.

Tableau IV.2: Les différentes absorbances de l'OM dans tous les tests.

poudre Sb ₂ S ₃ synthétisée avec 100% H ₂ O.							
Temps (min)		0	2	4	6	8	10
OM λ max=464	Abs	0.733	0.469	0.361	0.133	0.033	0.010

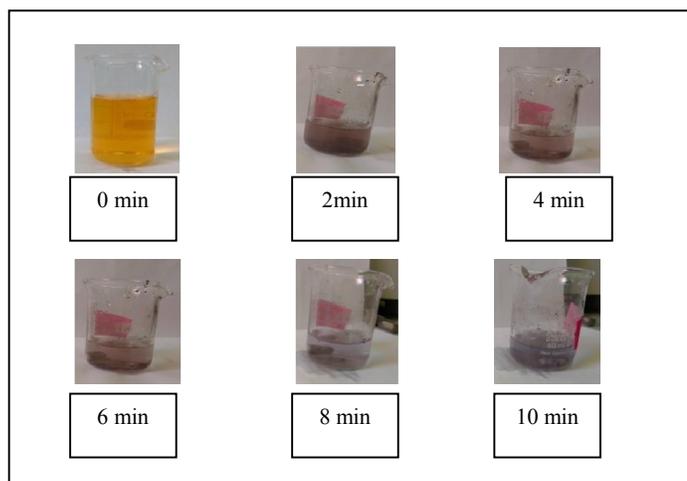


Figure IV.6 : Dégradation d'OM sous l'effet de Sb₂S₃ synthétisée avec 100% H₂O.

Chapitre IV: Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂S₃

✓ La photodégradation Le violet de gentiane (GV) :

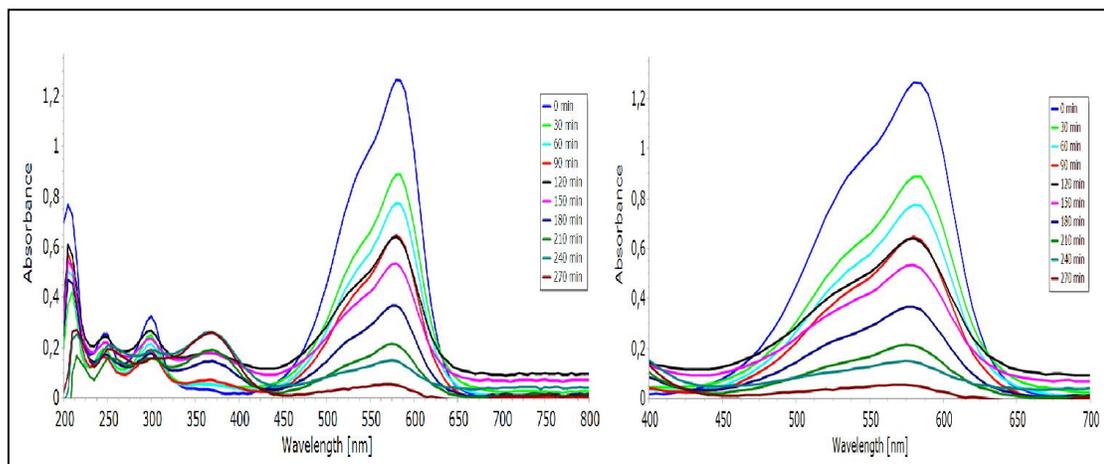


Figure IV.7: Spectres uv-vis de la photodégradation du GV sous l'effet de Sb₂S₃ synthétisée avec 100% H₂O.

Tableau IV.3: Les différentes absorbances du GV dans tous les tests.

Poudre Sb ₂ S ₃ synthétisée avec 100% H ₂ O.											
Temps (min)		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270
GV λ max=583	Abs	1.302	0.892	0.778	0.643	0.638	0.528	0.363	0.208	0.142	0.049

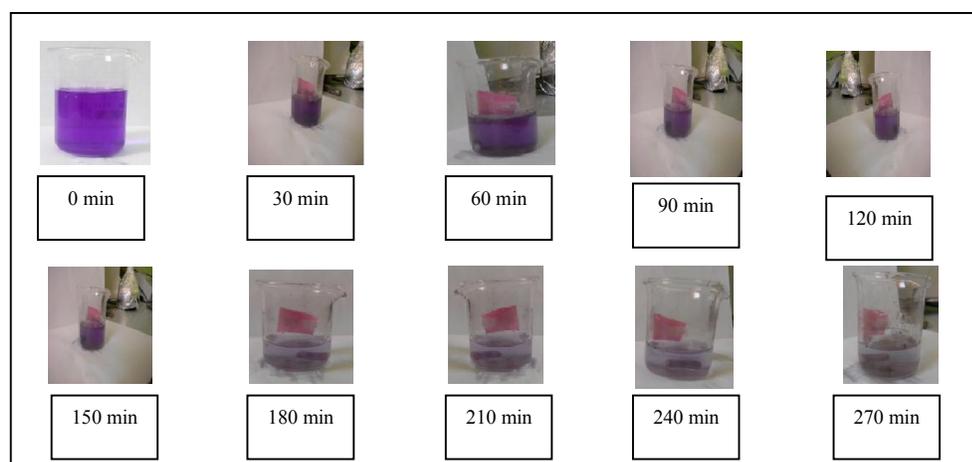


Figure IV.8 : Dégradation de GV sous l'effet de Sb₂S₃ synthétisée avec 100% H₂O.

IV.2.2. l'activité photocatalytique de Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 10h par BM, OM et GV :

✓ **La photodégradation du Bleu de méthylène (BM):**

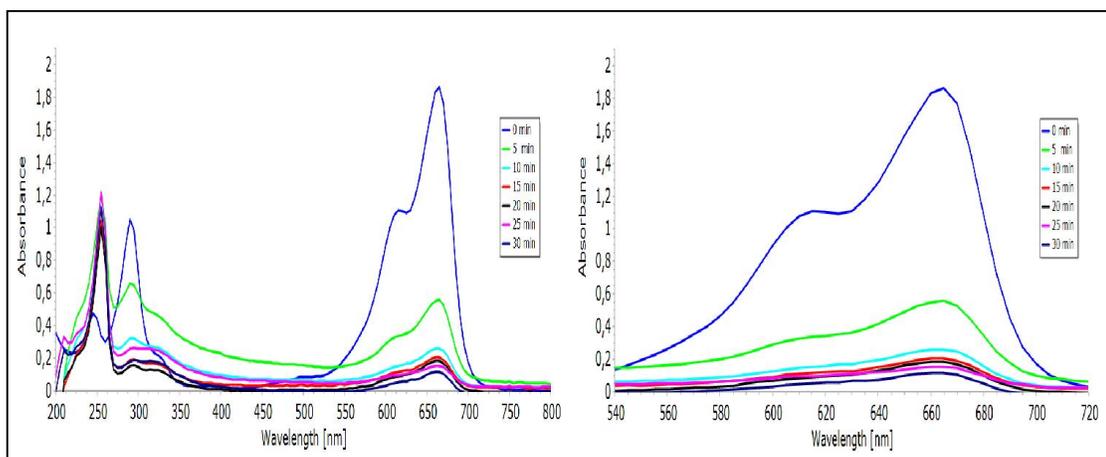


Figure IV.9: Spectres uv-vis de la photodégradation de du BM sous l'effet de Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 10h.

Tableau IV.4: Les différentes absorbances du BM dans tous les tests.

Poudre Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 10h.								
Temps (min)		0	5	10	15	20	25	30
BM	Abs	1.865	0.559	0.261	0.206	0.185	0.16	0.090
	λ max=664							

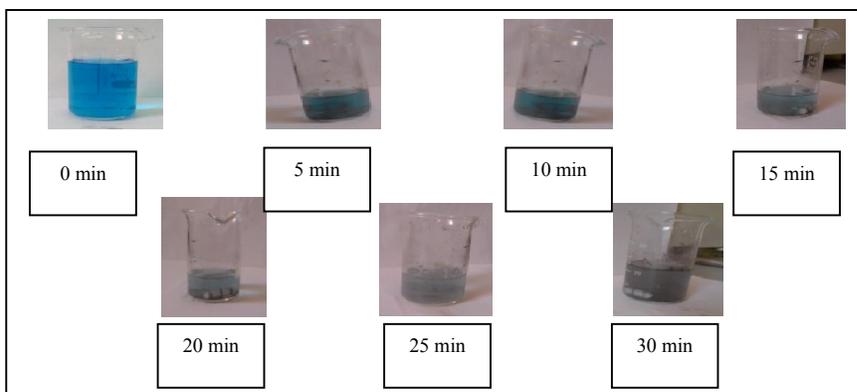


Figure IV.10 : Dégradation de BM sous l'effet de Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 10h.

✓ La photodégradation de L'orange de méthyle (MO):

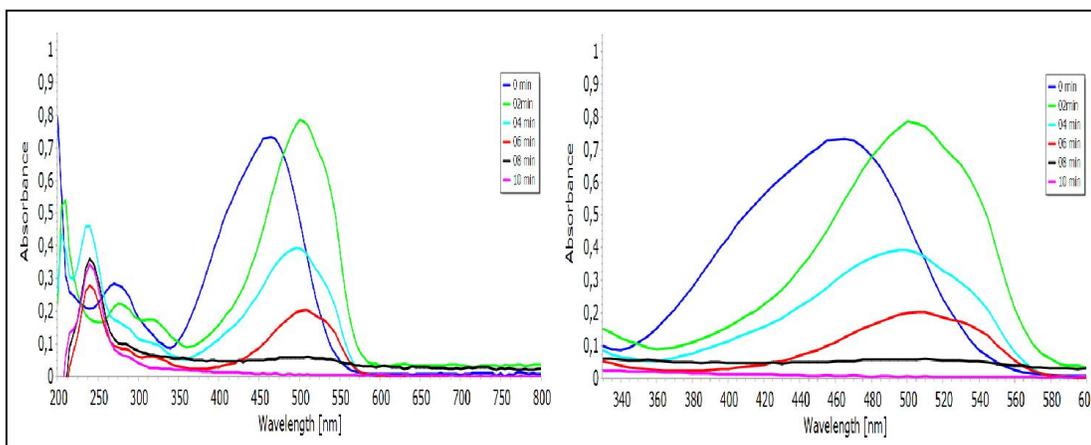


Figure IV.11 : Spectres uv-vis de la photodégradation de du OM sous l'effet de Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 10h.

Tableau IV.5: Les différentes absorbances du OM dans tous les tests.

Poudre Sb ₄ O ₅ Cl ₂ synthétisée avec 100% H ₂ O et Na ₂ S ₂ O ₃ source de soufre par agitation 10h.							
Temps (min)		0	2	4	6	8	10
OM λ _{max} =464	Abs	0.733	0.541	0.318	0.123	0.054	0.007

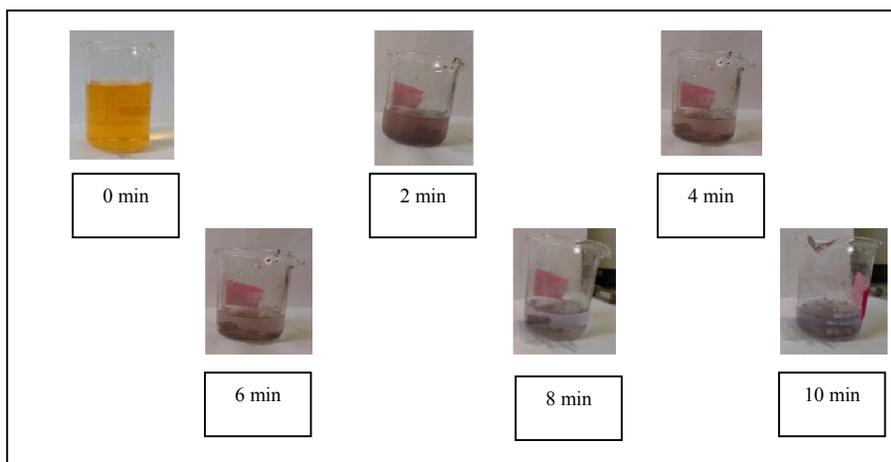


Figure IV.12 : Dégradation de BM sous l'effet de Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 10h.

✓ La photodégradation Le violet de gentiane (GV) :

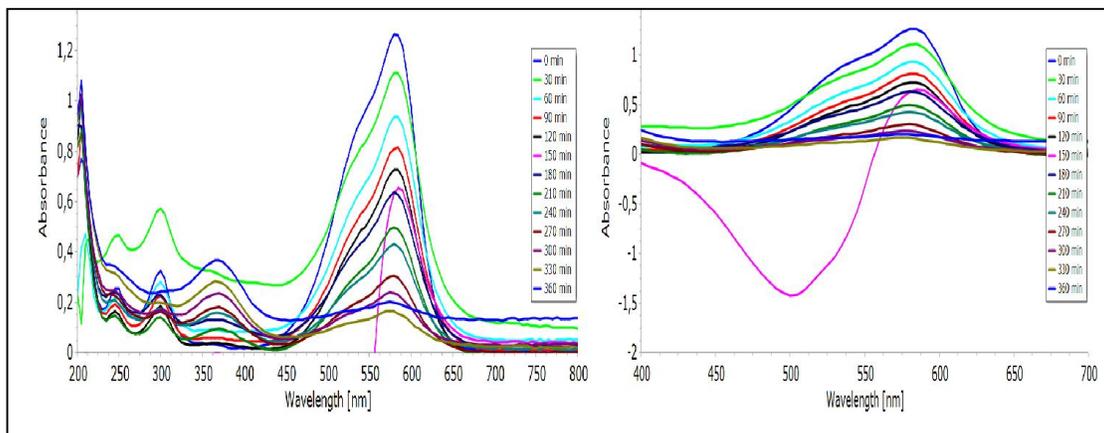


Figure IV.13 : Spectres uv-vis du La photodégradation de du GV sous l'effet de Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 10h.

Tableau IV.6: Les différentes absorbances du GV dans tous les tests.

Poudre Sb ₄ O ₅ Cl ₂ synthétisée avec 100% H ₂ O et Na ₂ S ₂ O ₃ source de soufre par agitation 10h.														
Temps (min)		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
GV λ _{max} =583	Abs	1.302	1.116	0.940	0.817	0.731	0.655	0.634	0.495	0.423	0.302	0.234	0.160	0.196

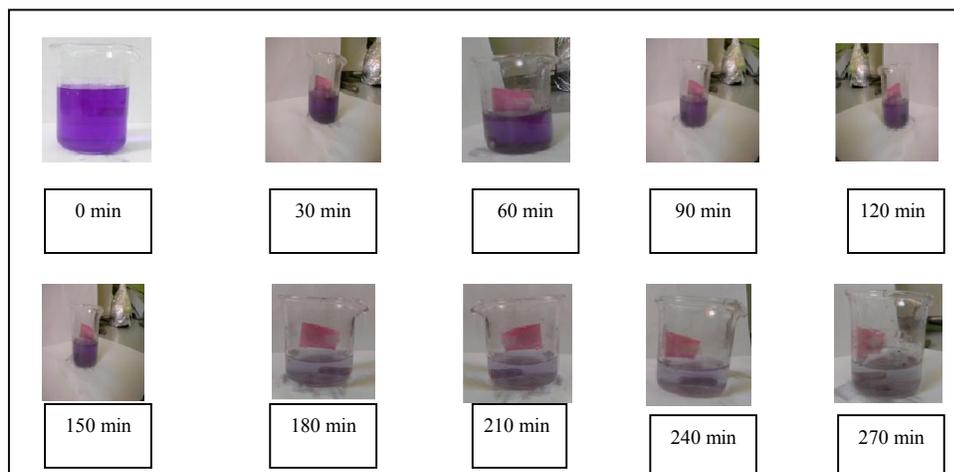


Figure IV.14 : Dégradation de BM sous l'effet de Sb₄O₅Cl₂ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 10h.

Chapitre IV: Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂S₃

IV.2.3. l'activité photocatalytique de Sb_{9,8}S₁₅ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 15min par BM, OM et GV :

✓ La photodégradation du Bleu de méthylène (BM):

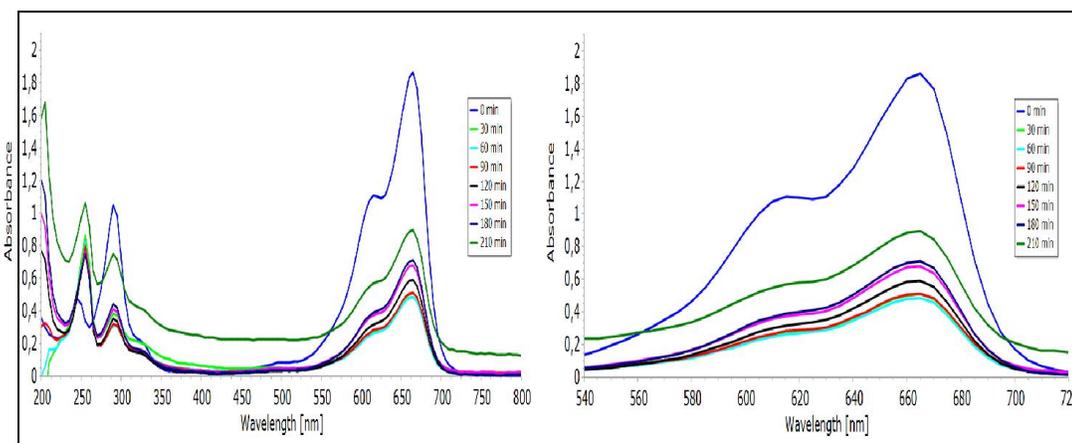


Figure IV.15: Spectres uv-vis de la photodégradation de du BM sous l'effet de Sb_{9,8}S₁₅ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 15 min.

Tableau IV.7: Les différentes absorbances du BM dans le test.

Poudre Sb _{9,8} S ₁₅ synthétisée avec 100% H ₂ O et Na ₂ S ₂ O ₃ source de soufre par agitation 15 min.									
Temps (min)		0	30	60	90	120	150	180	210
BM λ max=664	Abs	1.865	0.510	0.489	0.515	0.592	0.681	0.714	0.898

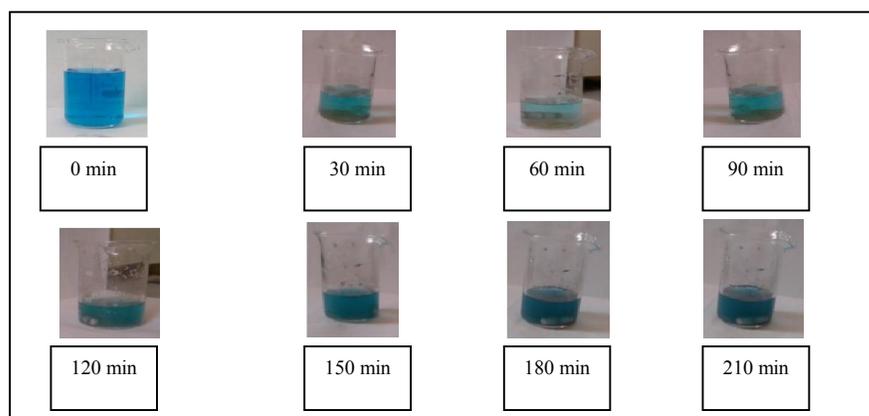


Figure IV.16 : Dégradation de BM sous l'effet de Sb_{9,8}S₁₅ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 15 min.

Chapitre IV: Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂S₃

✓ La photodégradation de L'orange de méthyle (MO):

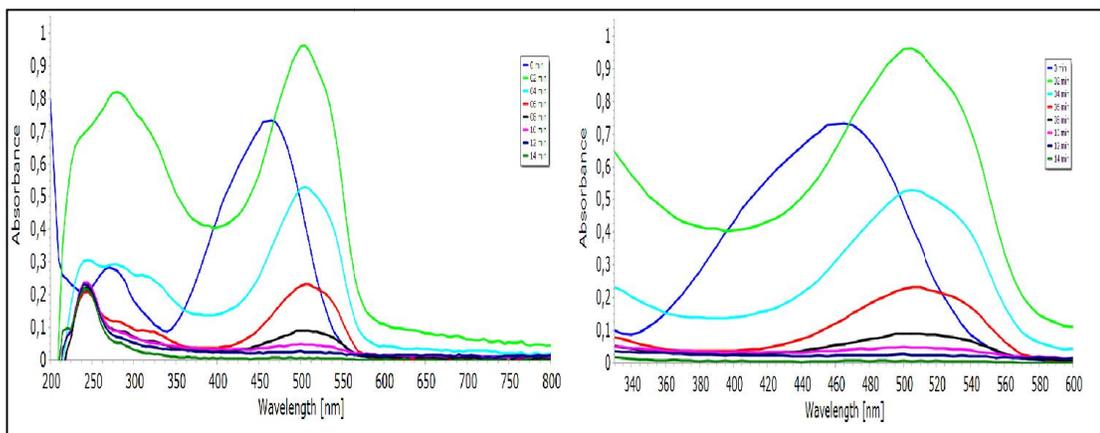


Figure IV.17: Spectres uv-vis de la photodégradation de l'OM sous l'effet de Sb_{9,8} S₁₅ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 15 min.

Tableau IV.8: Les différentes absorbances de l'OM dans tous les tests.

poudre Sb _{9,8} S ₁₅ synthétisée avec 100% H ₂ O et Na ₂ S ₂ O ₃ source de soufre par agitation 15 min.									
Temps (min)		0	2	4	6	8	10	12	14
OM λ _{max} =464	Abs	0.174	0.691	0.335	0.133	0.058	0.039	0.025	0.006

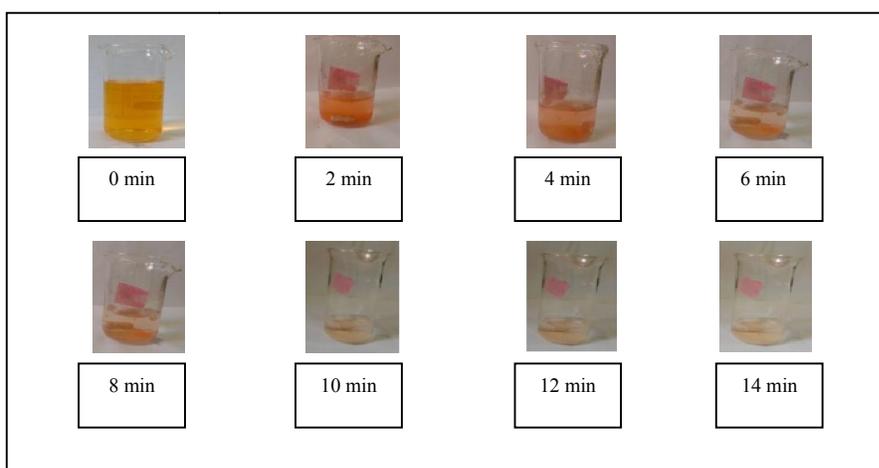


Figure IV.18 : Dégradation de l'OM sous l'effet de Sb_{9,8} S₁₅ synthétisée avec 100% H₂O et Na₂S₂O₃ source de soufre par agitation 15 min.

Conclusion générale

La méthode solvothermale utilisée dans notre travail pour la synthèse de poudre Sb_2S_3 présente de nombreux avantages si l'on compare avec les autres méthodes classiques de synthèse des poudres (méthodes de synthèse Céramique, Co-précipitation et sol-gel). Cette méthode permet d'obtenir des particules de tailles nanométriques avec une distribution homogène et parfaitement cristallisées sans aucune étape de calcination et frittage. De plus, ce procédé est relativement simple.

Les poudres synthétisées à partir des précurseurs SbCl_3 avec modification de la source de soufre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), en proportions stœchiométriques à une température de varie au milieu réactionnelle, et sous pression autogène, en milieu réactionnel (eau, éthylène glycol, glycérol et éthanol) sont analysées par la diffraction des rayons X sur poudre, et les résultats obtenus confirment la formation de la phase Sb_2S_3 de structure cristalline orthorhombique. La phase $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ de structure cristalline orthorhombique a été obtenue dans certaines conditions de synthèse.

Les résultats de la spectroscopie FTIR montrent l'existence de quelques bandes de vibration caractéristiques montrant la fonctionnalisation de la poudre de Sb_2S_3 par adsorption de molécules organiques.

Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré l'effet du milieu réactionnel de synthèse et la source du soufre sur la taille et sur la morphologie des grains de poudre synthétisée.

Les tests photocatalytiques dans la lumière Visible ont montrés que Sb_2S_3 soit un bon photocatalyseur.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير مادة شبه ناقلة Sb_2S_3 بطريقة السولفوتيرمال ودراسة تاثير مصدر الكبريت و الوسط التفاعل على خصائص مسحوق Sb_2S_3 المحضر .. و تم دراسة المسحوق المحضر بواسطة: الأشعة السينية ، مطيافية ما تحت الحمراء، المسح المجهرى الإلكتروني، تم أيضًا إجراء اختبارات التحفيز الضوئي لل Sb_2S_3 على التحلل ضوئي لمركبات ازرق المثل ، برتقالي المثل و الجنطيانا البنفسجي .

الكلمات المفتاحية: كبريت الانتيمون، سولفوتيرمال، الأشعة السينية ، مطيافية ما تحت الحمراء، و مطيافية فوق البنفسجي - مرئي و التفكك الضوئي .

RÉSUMÉ

L'objectif de cette étude est la synthèse d'un matériau semi-conducteur Sb_2S_3 par voie solvothermale ainsi que l'étude de l'effet de source de soufre et la composition de milieu réactionnel (éthylène glycol, glycérol, eau et éthanol) sur les propriétés structurales des poudres synthétisées (taille de grains, cristallinité et morphologie). Les phases synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et par la microscopie électronique à balayage (MEB). Une étude de l'activité photocatalytique de Sb_2S_3 synthétisé a été entreprise sur trois différents colorants : BM, OM et GV.

Mot clés : Sb_2S_3 , Solvothermale, DRX, FTIR, MEB, Photodégradation et UV-VIS.

SUMMARY

The objective of this study is synthesized a Sb_2S_3 semiconductor material by the solvothermal route, and the effect of sulfur source and the reaction medium composition (ethylene glycol, glycerol, water and ethanol) on the structural properties of synthesized powders (size, crystallinity, morphology). The synthesized phases were characterized by X - Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and by Scanning electron microscopy (SEM). Photocatalytic tests of Sb_2S_3 were also carried out on the photodegradation of BM, OM and GV.

Key words: Sb_2S_3 , Solvothermal, DRX, FTIR, SEM, Photodegradation and UV-VIS.