



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière  
Filière de Chimie  
Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

**Bouam Hadjer & Soufi chahrazad**

Le :

## *Etude comparative sur la synthèse des Oxydes mixtes de structure pérovskite.*

---

**Jury :**

Dr. Kamal Djail	MCB	Université Med Khider de Biskra	Président
Dr. Karima Bounab	MCA	Université Med Khider de Biskra	Rapporteur
Dr. Zelikha Necira	MCB	Université Med Khider de Biskra	Examinatrice

Année universitaire : **2021-2022**

# Remerciement

*Au terme de cette étude, 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 Madame **BOUNAB KARIMA** qui  
me fait l'honneur d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Pour sa patience,  
sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils.*

*Je remercie très chaleureusement Monsieur **DJAIL Kamal** Président du  
jury et Madame **Zelikha Necira** pour avoir accepté de participer et  
d'évaluer ce travail.*

*Un grand merci à tous mes professeurs de Département Chimie  
industrielle.*

*Je remercie tous qui sont resté à côté de moi pendant toute cette période de  
formation.*

**Merci**

# Dédicace

*Je dédie mes efforts pour faire ce modeste travail :*

*À ma raison d'être, mes chers parents :*

*A la lumière de mon coeur et l'éclairage de mes yeux, à la source de*

*La tendresse, à ma mère (**Fatima Mizab**) ♥*

*A la personne qu'il me pousse vers l'avant et qui me donne l'espoir*

*à vous mon père (**Belkacem Soufi**) ♥*

♥ *A mon mari et a la prunelle de mes yeux (**Razik Chemmar**)*

♥ *A mes frères : **Samir** et sa femme **Fayza**, **Mounir** et sa femme **Hanane**,*

***Ahmed**, **Saddek** , et **Bilal**.*

♥ *A mes soeurs : **Hmama**, **Djahida**, **Samia** et **Nasrine**.*

*A mes chères poussins , les enfants de mes frères :les jumeaux*

***Mohamed dJoud**, **Darine Amel** et le petit Prince **Kossai**.*

♥ *A tout la famille de mon mari, en particulier sa mère*

*et mon binôme de la vie ma soeur et ma jumelle **Bouam Hadjer**.*

♥ *A toute la promo de 2ème année master chimie des matériaux 2022.*

*Chahrazad Soufi* ♥



# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail pour toi Mama et papa,  
Et à tous ceux que j'aime, à tous ceux qui m'ont soutenue, assistée et aidée.  
Toute ma reconnaissance et mon amour à mes parents pour leur généreuse Assistance  
affective et matérielle. Cette étude n'aurait pu aboutir sans leurs  
Encouragements, leur patience, leur disponibilité et leur amour qui a  
renforcé ma Volonté d'aller au bout de ma démarche.*

*Je dédie ce travail aussi :*

*Mes très chères soeurs : Linda , Amel et Kshawla.*

*Mes frères :Khaled et Alaa eddine*

*Mes frères épouses :Hayat et Romaina.*

*Les enfants de mes frères: Saif Elislem, Djawed, Younes ,Adem ,Med Taime, Med  
Yazen, Kais, Dirar, Djoumana ,Ritadje ,Zinebe ,Nada, Manissa.*

*Mon plus tendre amour :Zahra , Wahiba ,Djihane ,Amina ,Djouhaina  
,Ibtisem ,Chahra Zad, Wafa et Hana.*

*Et tous parent, chacun a son nom.*

*merci pour votre solidarité.*

**BOUAM HADJER**



## Liste des tableaux :

### Chapitre 01

<b>Tableau I.1:</b> Evolution des structures cristallines en fonction de $t$ .....	10
<b>Tableau I.2:</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	17
<b>Tableau I.3 :</b> Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....	18
<b>Tableau I.4 :</b> Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	19

### Chapitre 03

<b>Tableau III.1. :</b> Caractéristiques des précurseurs de synthèse.....	50
<b>Tableau III. 2 :</b> Les valeurs des absorbances des solutions filles.....	60
<b>Tableau III.3.</b> Les valeurs de rendement (%) des solutions.....	62
<b>Tableau III.4.</b> Les valeurs $\ln (A_0/A)$ des solutions.....	64

## Liste des organigrammes

<b>Organigramme II.1:</b> Les différentes étapes de synthèse par la méthode céramique.....	23
<b>Organigramme II.2:</b> Procédure de synthèse de Molten Salt.....	30

## Listes des figures

### Chapitre 01

<b>Figure I.1:</b> Représentations de la structure pérovskite.....	05
<b>Figure I.2:</b> Représentations de la structure spinelle.....	06
<b>Figure I.3:</b> Maille élémentaire de la structure cristalline pérovskite $ABO_3$ centrée sur le cation A.....	07
<b>Figure I.4 :</b> Empilement compact de deux couches $AO_3$ de la structure pérovskite, où les cations B occupent les sites entre les couches ( $N.C = 6$ ). La seconde couche a été représentée semi-transparente pour la clarté du dessin.....	08
<b>Figure I.5:</b> Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique $ABO_3$ aux rayons ioniques.....	09
<b>Figure I.6 :</b> Aspect stoechiométrique de la structure pérovskite.....	11
<b>Figure I.7 :</b> Types de défaut dans un cristal ordonné AB.....	13

### Chapitre 02

<b>Figure II.1 :</b> Mortier utilisé pour le broyage.....	24
<b>Figure II.2 :</b> Schéma des cycles de calcination.....	25
<b>Figure II.3 :</b> Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.....	26
<b>Figure II.4 :</b> Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique.....	27
<b>Figure II.5 :</b> Réactions physico-chimiques au sein du matériau.....	28
<b>Figure II.6:</b> Les étapes de formation des particules du produit par MSS (ex. $SrTiO_3$ ).....	31
<b>Figure II.7 :</b> Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique.....	32
<b>Figure II.8 :</b> Représentation schématique d'une raie de diffraction.....	33
<b>Figure II.9:</b> Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	34
<b>Figure II.10:</b> (a) La vibration de valence. (b) La vibration de déformation angulaire.....	36
<b>Figure II.11:</b> Présentation de l'appareil infrarouge.....	37
<b>Figure II.12:</b> Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.....	38
<b>Figure II.13:</b> Schéma présentant la loi de Beer-Lambert.....	39

<b>Figure II.14:</b> Spectromètre UV-visible.....	40
<b>Figure II.15:</b> Configuration des bandes électroniques d'un conducteur, semi conducteur et isolant.....	42
<b>Figure II.16:</b> Principe de la photocatalyse : exemple de particule SrTiO <sub>3</sub> .....	43

### Chapitre 03

<b>Figures III.1. •</b> Les différents produits chimiques de synthèse.....	49
<b>Figures III.2.</b> Balance électronique.....	51
<b>Figures III.3.</b> Mélange et broyage des échantillons dans un mortier.....	51
<b>Figures III.4.</b> Outil de Calcination <b>a)</b> Creuset en porcelaine <b>b)</b> Four a moufle pour la calcination).....	52
<b>Figures III.5.</b> Cycle thermique de calcination.....	52
<b>Figures III.6.</b> Représentation du Rebroyage et mise en forme de produit.....	53
<b>Figures III.7.</b> Le frittage du produit.....	54
<b>Figure III.8.</b> Les différentes étapes de la méthode sel fondu.....	55
<b>Figure III.9.</b> Diffractogramme de l'échantillon synthétisé par la méthode Céramique.....	56
<b>Figure III.10.</b> Cercle relatif représentant la phase secondaire de l'oxyde BaWO <sub>4</sub> avec un pourcentage 4%.....	57
<b>Figure III.11.</b> Spectre FTIR de l'échantillon synthétisé par la méthode céramique et par la méthode sel fondu.....	58
<b>Figure III.12.</b> Solution mère de BM.....	59
<b>Figure III.13. :</b> Spectre d'absorption du bleu de méthylène. ....	60
<b>Figure III.14.</b> Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	61
<b>Figure III.15.</b> Évolution de la dégradation de BM en fonction de temps.....	62
<b>Figure III.16.</b> Évolution de ln (A <sub>0</sub> /A) en fonction de temps.....	64

## Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des organigrammes

Liste des abréviations

### Introduction générale

Introduction générale.....	01
Références bibliographiques.....	03

### Chapitre I : Étude bibliographique

I. Introduction.....	05
I.1 Généralités sur les oxydes mixtes.....	05
II. Généralités sur la structure pérovskite.....	06
II.1. Historique.....	06
II.2. Description structurale de la pérovskite.....	07
II.3. Facteurs de stabilité de la structure pérovskite.....	08
II.3.1. Facteur de tolérance t (Goldschmidt) .....	09
II.3.2. Ionicité des liaisons anions-cations .....	10
II.3.3. Critère d'électro-neutralité.....	10
II.4. Polymorphisme.....	11
II.5. Défauts dans la structure pérovskite.....	12
II.5.1. Description des défauts dans les cristaux.....	12
II.5.2. Défauts ponctuels.....	12
II.5.3. Association des défauts ponctuels.....	13
II.5.4. Représentations des défauts ponctuels.....	13
II.5.5. Mécanisme de la diffusion des défauts.....	14
II.6. Propriétés des pérovskites .....	14
II.6.1. Propriétés électriques des pérovskites.....	14
II.6.2. Propriétés catalytiques des pérovskites .....	15
II.6.3. Propriétés photocatalytique des pérovskite.....	15
II.7. Le titanate de baryum : BaTiO <sub>3</sub> .....	15

II.8.Généralité sur les colorants.....	17
II.8.1.Historique .....	17
II.8.2.Définition d'un colorant .....	17
II.9.Généralité sur le bleu de méthylène .....	18
II.9.1.Définition .....	18
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>20</b>

## **Chapitre II : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisations**

II. Introduction.....	23
II.1. Méthodes de préparation .....	23
II.1.1. la méthode céramique .....	23
II.1 .1.1. Les matières premières .....	24
II.1.1.2. Mélange et broyage .....	24
II.1.1.3. Calcination .....	24
II.1.1.4. Rebroyage .....	25
II.1 .1.5. La mise en forme et le frittage .....	25
II.1 .1.6. Les paramètres influençant la réaction .....	28
II.1 .1.7.Les avantages et inconvénients.....	29
II.1.2. La méthode de Molten Salt (Sel fondu) MSS.....	29
II.1.2.1.Le rôle de sel utilisé .....	29
II.1.2.2. Le déroulement de la méthode.....	30
II.1.2.3.Formation de particules de produit .....	31
II.1.2.3. Les avantages .....	31
II.2. Techniques de caractérisations .....	32
II.2 .1. Diffraction des rayons X .....	32
II.2.1.1. Principe .....	32
II.2.1.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites .....	33
II.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier .....	33
II.2.2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge .....	34
II.2.2.2. L'analyse des spectres infrarouges .....	35
II.2.3. Spectroscopie UV visible.....	37
II.2.3.1. Principe .....	37

II.2.3.2. Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-	
LAMBERT .....	38
II.2.3.3. L'appareillage .....	40
II.2.4. La photocatalyse .....	40
II.2.4.1. Définitions .....	41
II.2.4.2. Principe .....	42
II.2.4.3. Application .....	44
II.2.4.4. Caractérisation photocatalytique .....	44
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>45</b>

### **Chapitre 03: Résultats et Discussions**

III.1. Introduction.....	49
III.2. Méthodes de synthèse des composés .....	49
III.2.1. Produits de départ.....	49
III.2.2. Synthèse par la méthode céramique .....	50
III.2. 3. Synthèse par la méthode sel fondu .....	54
III.3. Caractérisation des photocatalyseurs synthétisés.....	56
III.3.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX) .....	56
III.3.2. Caractérisation des échantillons par Infrarouge.....	57
III.3.3. Caractérisation photocatalytique.....	59
III.3.3.1. la courbe d'étalonnage.....	59
III. 3.3.2. L'activité photocatalyque du colorant bleu de méthylène par le soleil.....	61
III. 3.3.3. Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique .....	63
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>65</b>

## Liste des abréviations

<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>FTIR</b>	Fourier transformé infrarouge
<b>KBr</b>	bromure de potassium
<b>BM</b>	Bleu de méthylène
<b>UV</b>	Ultra Violet

*Introduction*

*générale*

## Introduction générale

La structure pérovskite, de formule générale  $ABO_3$ , fait partie des structures de base en chimie du solide. Sa relative simplicité ainsi que les multiples substitutions chimiques possibles sur les sites A, B et O font de ce type structural l'un des plus importants et des plus étudiés par les cristallographes. Les matériaux appartenant à ce type structural ou ses dérivés ont un vaste domaine d'applications en tant que matériaux fonctionnels électroniques [1].

Les matériaux ferroélectriques, en particulier les dérivés du titanate de baryum  $BaTiO_3$ , sont utilisés dans plusieurs domaines de la technologie et notamment dans l'industrie de la microélectronique. Leur permittivité diélectrique très élevée a en effet permis leur développement en tant que matériaux pour condensateurs, actionneurs et capteurs. Des substitutions ioniques appropriées permettent de moduler aussi bien les propriétés structurales, mécaniques et électriques des matériaux élaborés [2].

Les oxydes pérovskites parmi les nombreux matériaux photocatalytiques qui se sont révélés très prometteurs et efficaces comme photocatalyseurs sous irradiation de la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influe fortement sur la séparation des porteurs de charge photogénérés. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur les matériaux pérovskites tels que les titanates, les tantalates, les pérovskites à base de vanadium et de niobium, et les ferrites ont montré une excellente activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis[3].

L'objectif principal de ce mémoire repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et photocatalytique des composés  $BaWTiO_3$ . La synthèse de ces composés a été réalisée selon la voie solide et sel fondu. L'efficacité photocatalytique des solutions solides préparées a été mesurée par rapport à la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) sous irradiation solaire.

- Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes la structure pérovskite, et plus précisément sur les propriétés photocatalytique.
- Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes de préparation et les techniques expérimentales employées à savoir: diffraction des rayons X (DRX), Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT), l'UV-Visible, Photocatalyse.

## INTRODUCTION GENERALE

---

- Le dernier chapitre sera consacré à la description des résultats obtenus et l'étude des propriétés photocatalytiques des échantillons synthétisés BaWTiO<sub>3</sub>
- Finalement, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats

### Références bibliographiques :

- [1] Guidoum M ,Abid M .Synthèse et caractérisations des composés de structure Ruddlesden-Popper ( $A_{n+1} B_n O_{3n+1}$ ) .Mémoire de Master, Université Med Khider de Biskra(2019) .
- [2] BEZZI. T. Etude des céramiques diélectriques du type BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> Influence de différentes. Thèse de Doctorat , Université Frères Mentouri Constantine 1(2017) .
- [3] Sayah. Y ,Zeghdoud N,Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte Bi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (M= Na). Mémoire de Master,Université Mohamed Khider - Biskra(2019).

*Chapitre I :*  
*Étude*  
*bibliographique*

## I. Introduction

Le premier chapitre de ce manuscrit permet d'introduire les notions essentielles qui seront nécessaires à l'étude de la synthèse des oxydes mixtes de structure pérovskite selon la formule  $Ba_{1-x}W_xTiO_3$  avec  $x= 0.03$  qui est à l'heure actuelle un matériau intéressant et prometteur pour ses propriétés et ces applications.

### I.1 Généralités sur les oxydes mixtes :

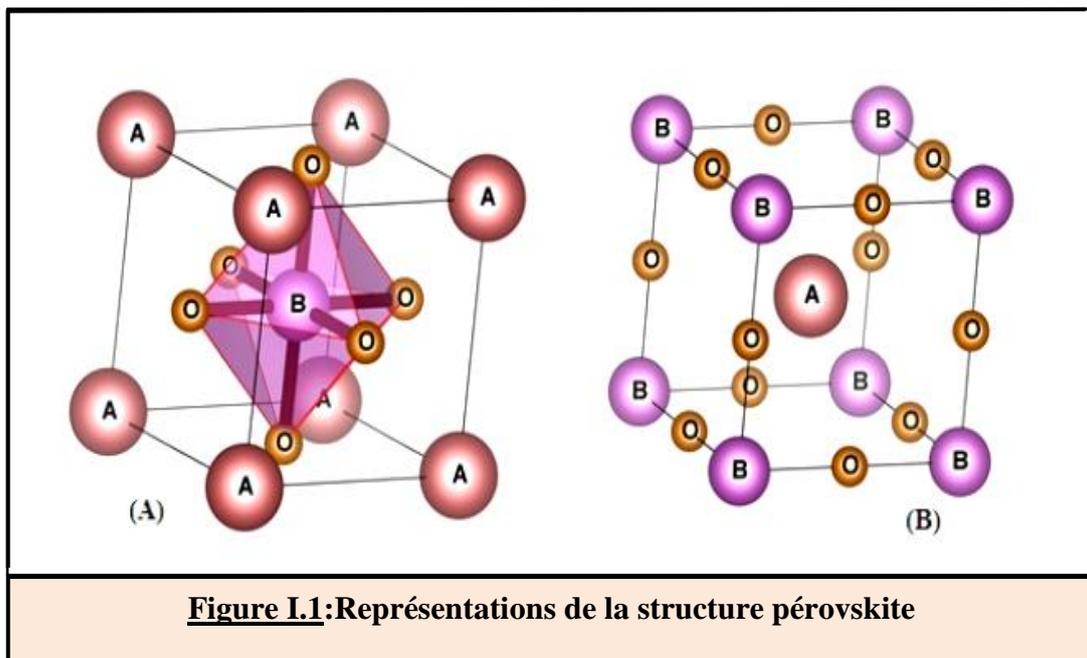
Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxygènes  $O^{2-}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies.

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 cristallographiques, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

[1]

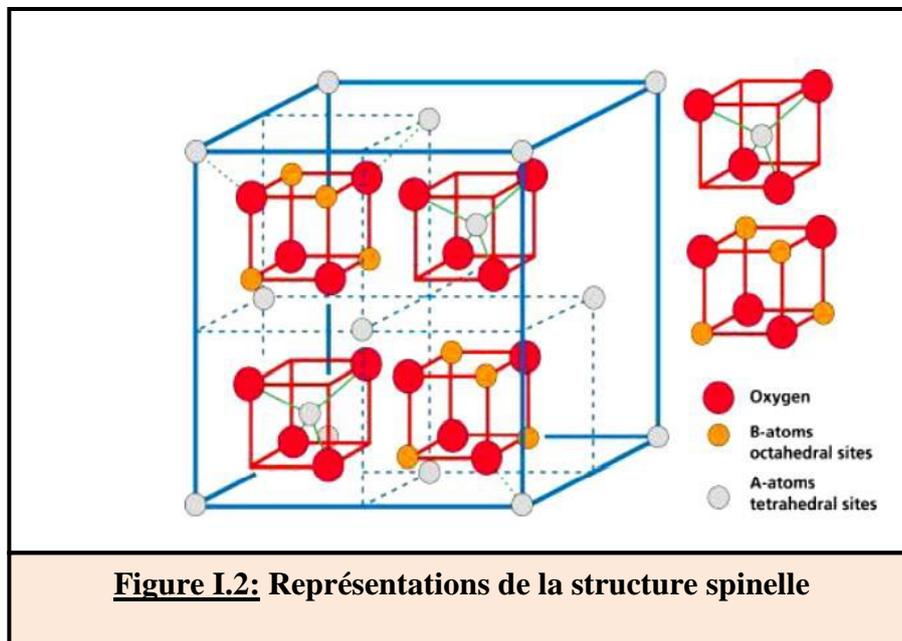
Ils existent trois familles des oxydes mixtes qui sont comme suit :

- **Les pérovskites** : des oxydes de formule  $ABO_3$  où **A** est un gros cation et **B** est un petit cation d'un métal de transition.



## CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- **Les spinelles** : des oxydes de formules  $AB_2O_4$  où **A** et **B** sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$  et des spinelles formés des cations  $A^{+4}$  et  $B^{+2}$ .



- **Les pyrochlores** : cette famille contient des composés de formule  $A_2B_2O_7$  où **A** est un cation de degré d'oxydation +3 et **B** de degré d'oxydation +4, par exemple :  $Bi_2Ru_2O_7$ ,  $La_2Zr_2O_7$ . [2]

Ces oxydes sont devenus un puissant concurrent des catalyseurs de métaux nobles dans la caractéristique d'activité catalytique, d'un prix de revient plus faible, et d'une utilisation à haute température. Parmi les matériaux qui ont ces caractéristiques est le ferrite de bismuth  $BiFeO_3$ . Les recherches ont indiqué que l'activité catalytique de ces solides est une fonction de plusieurs caractéristiques physico-chimiques. [3]

## II. Généralités sur la structure pérovskite :

### II.1. Historique :

Le terme pérovskite était à l'origine réservé au minéral  $CaTiO_3$  qui a été découvert par le géologue Gustav Rose en 1839 à partir des échantillons obtenus dans les montagnes de l'Oural. Il a pris son nom du minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.

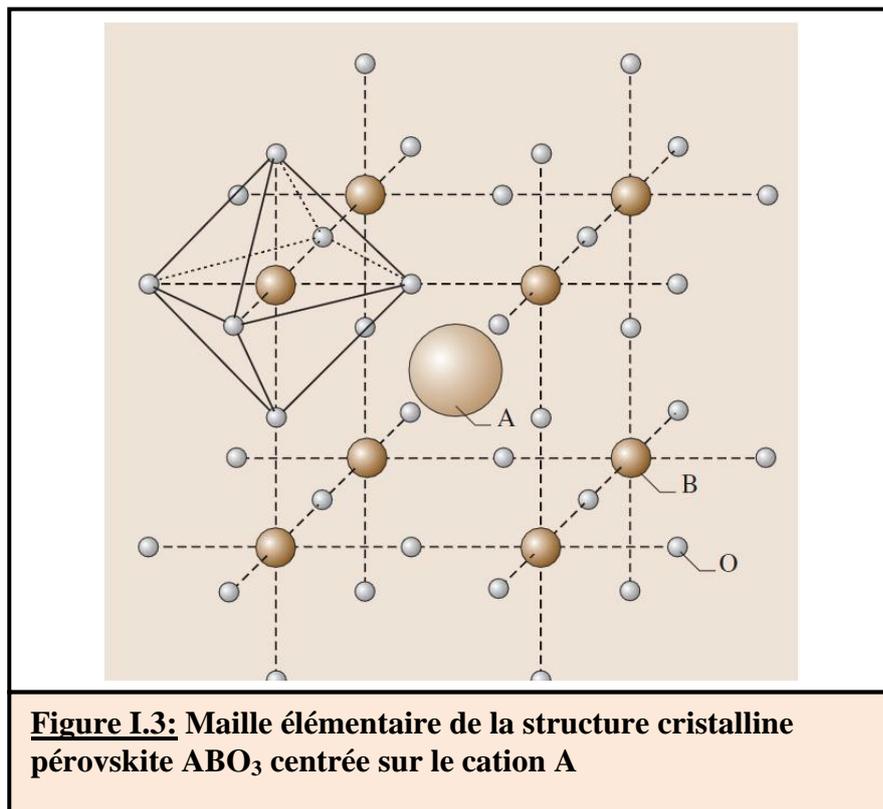
Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par Goldschmidt (1926) de l'Université d'Oslo (Norvège), ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite

# CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que  $\text{CaTiO}_3$ . Ainsi ; ce terme structural « pérovskite » a été étendu à toute une famille de composés, pouvant être identifiés à partir de la formule générale  $\text{ABX}_3$ , pour laquelle A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X représente l'oxygène, le soufre ou un halogène. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous limiterons aux composés oxydes de formule générale  $\text{ABO}_3$ . [4]

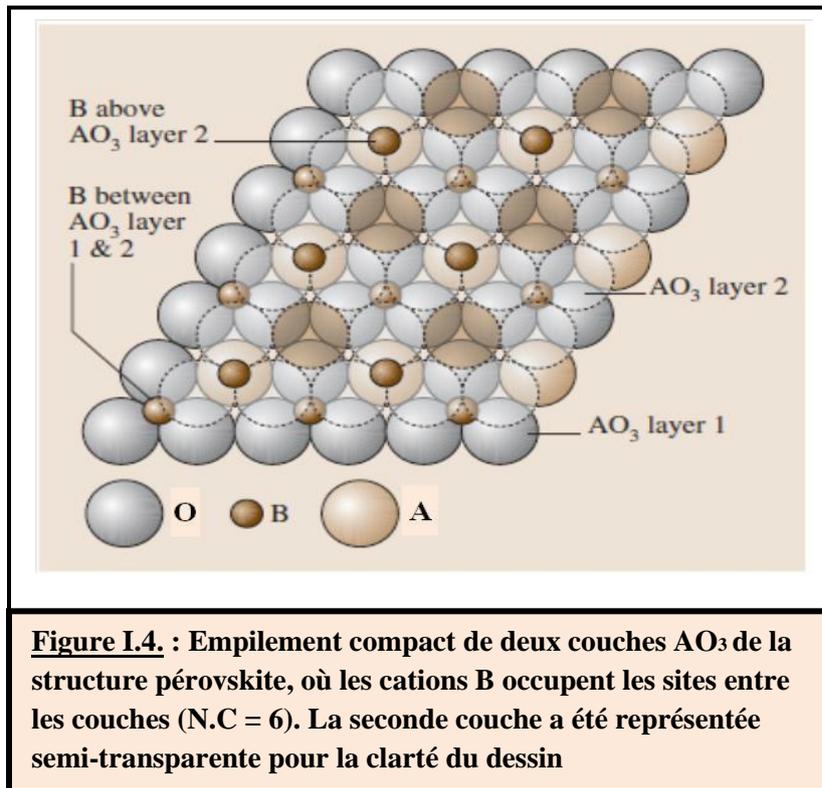
## II.2. Description structurale de la pérovskite :

Tous les matériaux qui possèdent la structure cristalline pérovskite, comme  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ , peuvent être regroupés sous la formule chimique générale  $\text{ABO}_3$ . Dans cette formule, A et B sont des cations, tels que la somme de leurs valences, au sein du même matériau, soit égale à +6, tandis que les anions sont les ions ( $\text{O}^{2-}$ ). Assez souvent (A) est un alcalino-terreux alors que (B) est un élément de transition. Typiquement, le cation en sites A possède un rayon ionique situé entre 1,2 – 1,6 Å, sa valence varie de +1 à +3 (ex :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ... ) ; il est entouré par 12 anions oxygène comme plus proches voisins. Le cation en sites B a un rayon ionique plus faible, de l'ordre de 0,6 à 0,7 Å et de valence +3 à +6 (ex :  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  ...), avec 6 anions d'oxygène comme plus proches voisins. De son côté, l'ion oxygène possède, dans cette structure cristalline, un nombre de coordination 6 dont 4 cations du type A et 2 du type B. La structure cristalline est illustrée dans la **figure I.3**. [5]



## CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique simple, centrosymétrique, de groupe d'espace **Pm3m**. C'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions interstitielles. C'est pour cela qu'il est facile de la décrire comme un réseau d'octaèdres  $BO_6$ , reliés entre eux par les sommets, comme le montre la **figure I.4. [5]**



**Figure I.4. : Empilement compact de deux couches  $AO_3$  de la structure pérovskite, où les cations B occupent les sites entre les couches (N.C = 6). La seconde couche a été représentée semi-transparente pour la clarté du dessin**

Ils existent deux types de pérovskite grâce à la fonction de positionnement en sites A et B qu'ils sont :

- **Les pérovskites simples** : sont des pérovskites dont les sites A et B sont occupés d'un seul type d'ions:  $PbTiO_3$ ,  $KnbO_3$ .
- **Les pérovskites complexes** : sont des pérovskites dont les sites A ou B sont occupés par deux ou plusieurs ions différents comme :  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ ,  $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$ . [6]

### II.3. Facteurs de stabilité de la structure pérovskite :

Dans le cas de la structure idéale, ou structure prototype, tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres  $BO_6$  sont donc parfaitement réguliers et forment un réseau tridimensionnel cubique sans déformation. Cependant, le degré de symétrie de la structure

# CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

pérovskite peut être abaissé en fonction des ions constitutifs. Dans cette étude, l'anion utilisé sera toujours  $O^{2-}$  et ce sont donc les cations A et B qui vont avoir un impact sur la symétrie de la structure. Ainsi, la stabilité de la pérovskite dépend de trois facteurs [7]:

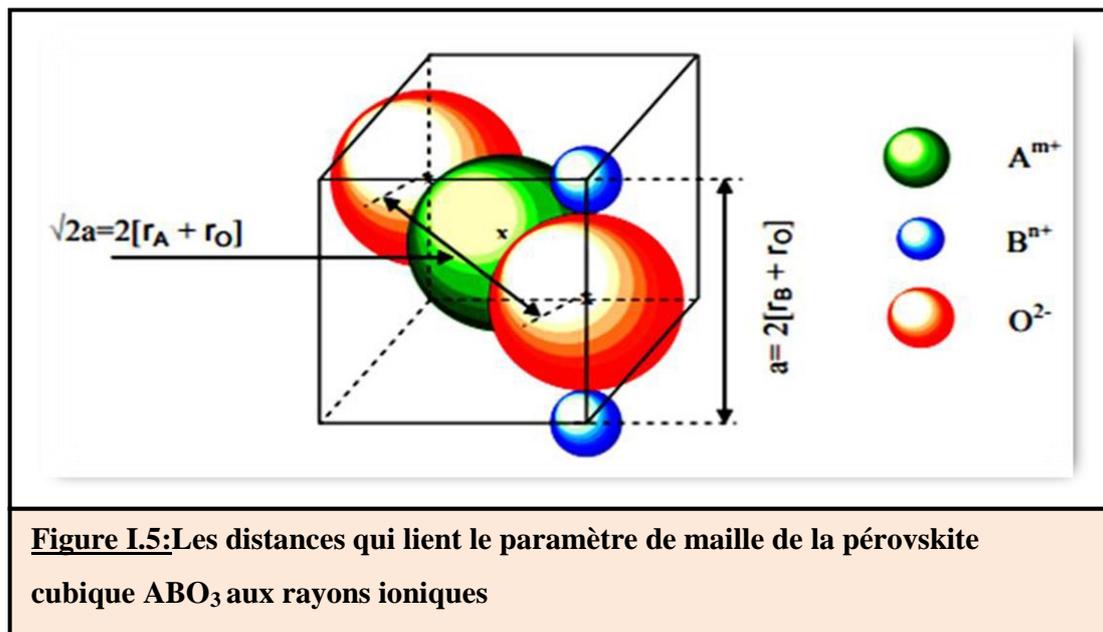
## II.3.1. Facteur de tolérance t (Goldschmidt) :

En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier le paramètre de la maille cubique aux rayons ioniques par la relation:  $a = 2R_O + 2R_B = (2R_O + 2R_A) / \sqrt{2}$ . Les deux relations sont expliquées sur la

Figure I.5.

$$\frac{(R_O + R_A)}{\sqrt{2} \times (R_O + R_B)} = 1$$

Dans le cas idéal, il est donc possible d'écrire :  $(R_O + R_A) = \sqrt{2} \times (R_O + R_B)$ , ou encore :  
Où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont respectivement les rayons ioniques des atomes A (en coordination 12), B (en coordination 6) et O. [8]



Généralement, les rayons des ions A, B et O ne correspondent pas aux dimensions idéales de la structure prototype et un facteur de tolérance  $t$ , nommé facteur de Goldschmidt, a été ajouté tel que :

$$t = \frac{(R_O + R_A)}{\sqrt{2}(R_O + R_B)}$$

## CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure.

Pour une structure idéale, la valeur du facteur de Goldschmidt,  $t$ , est l'unité. Expérimentalement, la structure pérovskite est considérée comme stable pour  $0,75 \leq t \leq 1,06$  (Tab. I.1). Cet intervalle permet donc de varier les compositions, notamment au niveau des cations utilisés. [4]

**Tableau I.1** : Evolution des structures cristallines en fonction de  $t$ .

$t \leq 0.75$	$0.75 \leq t \leq 1.06$			$t > 1.06$
<b>ilménite</b>	<b>0.75 &lt; t &lt; 0.96</b> <b>Distorsion</b> <b>orthorhombique</b>	<b>0.96 &lt; t &lt; 0.99</b> <b>Distorsion</b> <b>rhomboédrique</b>	<b>0.99 &lt; t &lt; 1.06</b> <b>Cubique</b>	<b>hexagonal</b>

### II.3.2. Ionicté des liaisons anions-cations :

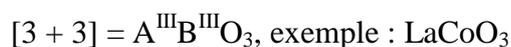
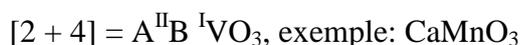
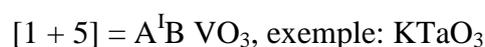
La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling :

$$\delta = \frac{(\chi_{A-O} + \chi_{B-O})}{2}$$

Où :  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  représentent les différences d'électronégativité entre A et O, d'une part, et B et O, d'autre part. [9]

### II.3.3. Critère d'électro-neutralité :

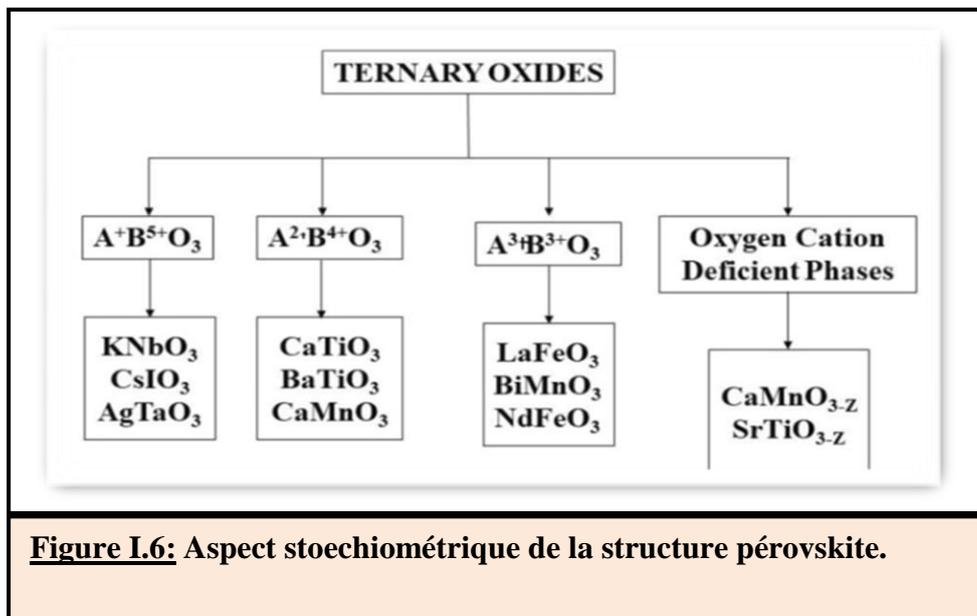
Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple ( $A^{m+}$ ,  $B^{n+}$ ) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications, la somme des nombres d'oxydation  $m$  et  $n$  des cations doit être égale à +6 pour que la charge du composé soit globalement nulle. Pour les systèmes simples d'oxyde  $ABO_3$ , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques: [4]



## CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent que nous considérons des structures de cation mixte de type :  $A_{1-x}A'_xBO_3$ ,  $AB_{1-x}B'_xO_3$ ,  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_yO_3$ ,  $A_2BB'O_9$ , .....etc.

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres qu' $ABO_3$  peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés. [11]



### II.4. Polymorphisme :

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans  $BaTiO_3$  et  $KNbO_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

**Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique**

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec  $a \sim 4 \text{ \AA}$ . Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température. [10]

## II.5. Défauts dans la structure pérovskite :

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire. [11]

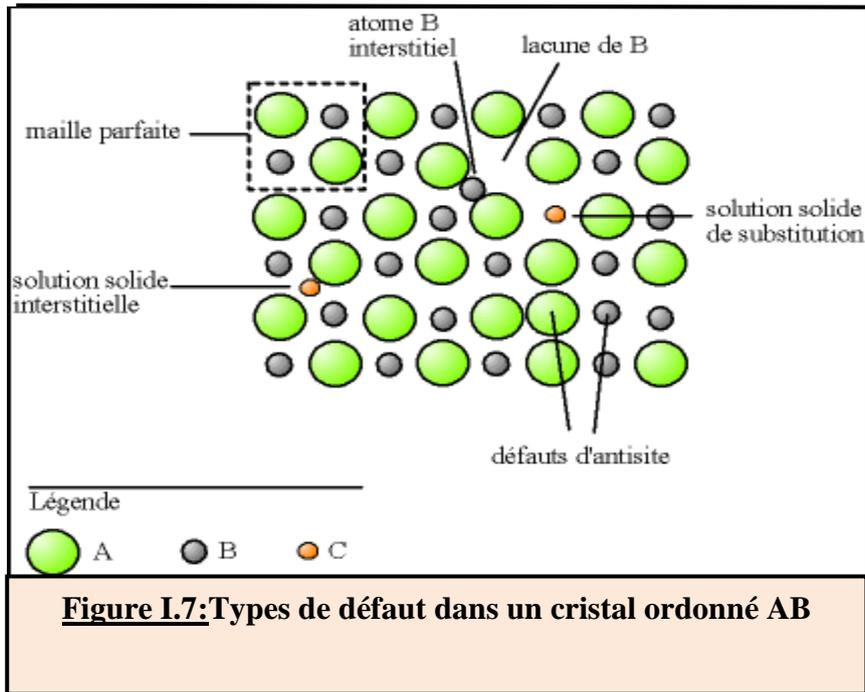
### II.5.1. Description des défauts dans les cristaux :

En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

### II.5.2. Défauts ponctuels :

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montres sur **Figure I.7**:

- **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- **Interstitial** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nome solution solide interstitielle.
- **Substitution** : La présence d'un atome étranger a la place d'un atome du réseau se nome solution solide de substitution.
- **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) que les autre sites du même type.
- **Défauts d'antisite** : Si le cristal est un cristal ordonne, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'antisite, c'est-à-dire des atomes qui se trouvent bien a un noeud du réseau mais qui rompent la régularité chimique. [11]



## II.5.3. Association des défauts ponctuels :

- **Défaut de Schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.
- **Défaut de Frenkel** : un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions.
- **Amas de défauts** : Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle « amas » ou de « complexes ». [11]

## II.5.4. Représentations des défauts ponctuels :

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de Krüger et Vink, La notation décrit :

- La nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion);
- La position de l'espèce (en insertion dans tel site cristallographique, en interstitiel)
- La charge relative du défaut.

Un défaut ponctuel se note donc  $X_C^Y$

Avec :

- **X** : La nature chimique, « V » pour une lacune, « e » pour un électron libre;

## CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- **Y** : La position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit « i » pour interstitiel ;
- **C** : la charge relative, une apostrophe « ' » pour une charge relative négative, un point « . » pour une charge relative positive, rien ou une croix « x » pour une charge neutre. [11]

### II.5.5. Mécanisme de la diffusion des défauts :

Les atomes sont tout le temps en train de s'agiter sur place. Lorsque la température devient importante, les atomes bougent suffisamment pour pouvoir sortir de leur logement et se déplacent, ce phénomène est appelé diffusion.

- **Mécanisme lacunaire** : Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.
- **Mécanisme interstitiel** : Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle.

Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect.

### II.6. Propriétés des pérovskites :

Ces dernières années, les matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants en raison de la structure cristalline particulière qui influe sur les propriétés physiques, tels que la ferroélectricité, diélectrique, piézoélectrique, magnéto-résistance, supraconductivité, l'activité catalytique et photocatalytique. [11]

#### II.6.1. Propriétés électriques des pérovskites :

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique). Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les

## CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

### II.6.2. Propriétés catalytiques des pérovskites :

Les pérovskites ont été largement étudiées ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène, notamment, comme des électro catalyseurs dans les piles à combustibles. Plusieurs études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalin. Elles ont révélé un comportement électro catalytique très important vis-à-vis de dégagement et de la réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Notons que ces travaux ont signalé que l'activité catalytique des pérovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes.

### II.6.3. Propriétés photocatalytique des pérovskites :

Les oxydes pérovskites parmi les nombreux matériaux photocatalytiques qui se sont révélés très prometteurs et efficaces comme photocatalyseurs sous irradiation de la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influe fortement sur la séparation des porteurs de charge photogénérés. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur les matériaux de pérovskites tels que les titanates , les tantalates , les pérovskites à base de vanadium et de niobium , et les ferrites ont montré une excellente activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis. [12]

### II.7. Le titanate de baryum : $BaTiO_3$ :

Le titanate de baryum (BT) est certainement le matériau le plus étudié parmi les composés ferroélectriques. Ces propriétés diélectriques ont trouvé de multiples applications techniques dans différents domaines de la technologie. Par ailleurs,  $BaTiO_3$  est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante [13]. Il est relativement simple à élaborer et peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques. Ces différentes caractéristiques ont fait de lui «

## CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

l'équivalent du fer » des matériaux ferroélectrique et jusqu'à présent le nombre de travaux qui s'effectuent dans le monde sur l'influence de différents paramètre sur les propriétés du titanate de baryum est impressionnant. BaTiO<sub>3</sub> fait partie de la famille des pérovskites ABO<sub>3</sub>. Il est ferroélectrique à la température ambiante et jusqu'à la température de Curie (T<sub>c</sub>), voisine de 134°C dans les cristaux purs, mais qui dépend fortement de la qualité cristalline. Le point de curie d'un polycristal du BaTiO<sub>3</sub> est d'environ 120°C [14]. Au-dessus de cette température le BaTiO<sub>3</sub> devient paraélectrique et se présente sous forme d'une phase de structure cubique (**a** = 4,009 Å) de groupe d'espace **Pm3m** centrosymétrique, non polaire et non-piézoélectrique. En dessous du point de curie le BaTiO<sub>3</sub> est ferroélectrique et se présente sous forme d'une phase polaire tétragonale (**a** = 3,992 Å et **c** = 4,032 Å) de groupe d'espace **P4mm**, stable jusqu'aux environs de 5°C. L'axe 4 de rotation est donc la direction polaire, assimilé à l'axe quadratique c de la maille cristalline. La direction de polarisation est donc parallèle à la direction <100> du cube de départ. Comme il existe six axes <100> équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être parallèle à n'importe laquelle de ces six directions équivalentes. La maille quadratique résulte de l'élongation d'un axe du cube de départ pour devenir l'axe c, les deux autres axes étant comprimés. C'est le décalage du cation Ti<sup>4+</sup> par rapport au centre de l'octaèdre constitué par les six anions d'oxygènes qui donne naissance à une polarisation spontanée. Cette polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique. En dessous de 5°C, une nouvelle phase apparaît, présentant une symétrie orthorhombique de groupe d'espace **Pmm**. Cette phase résulte de la distorsion du cube de départ qui consiste en une élongation d'une des diagonales de face du cube devenant la direction orthorhombique polaire (**a**) et en une compression d'une autre diagonale de face devenant la direction orthorhombique (**b**). Cette phase est également ferroélectrique mais la direction de la polarisation spontanée est dans ce cas parallèle à la direction <110> du cube d'origine. Là encore, comme il y a douze directions <110> équivalentes dans la phase cubique, il y a douze directions de polarisation spontanée possibles dans la phase orthorhombique. Enfin à -90°C, une troisième transition de phase a lieu et le BT présente une phase de structure rhomboédrique de groupe d'espace **P3m** en dessous de - 90°C. L'axe polaire est alors situé le long de l'axe <111> du cube de départ. Cette distorsion rhomboédrique

## CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

consiste en une élongation du cube le long d'une diagonale principale. La maille cubique présentant quatre axes  $\langle 111 \rangle$  équivalents, il existe autant de directions de polarisation possibles dans la phase rhomboédrique.

### II.8.Généralité sur les colorants :

#### II.8.1.Historique :

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore. Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène ; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons (**Tableau I.2**). La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule.

De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH<sub>2</sub>) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome (**Tableau I .2**). [15]

**Tableau I .2** : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [16]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-CL)

#### II.8.2.Définition d'un colorant :

On appelle colorant toute substance colorée ou non qui, mise au contact de façon appropriée avec un support (se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété : la couleur). [16]

## CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le (**Tableau I.3**) [17].

**Tableau I.3:** Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.

$\lambda$ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observe (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900(orange)	Bleu

### II.9.Généralité sur le bleu de méthylène :

#### II.9.1.Définition :

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium.

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SO_2$ , violet de méthylène  $C_{14}H_{12}N_2SO$ , rouge de méthylène  $C_{16}H_{18}N_4S$ , 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SOH$ . Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines telsque: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Parmi les usages du bleu de méthylène, en voici quelques-uns [18] :

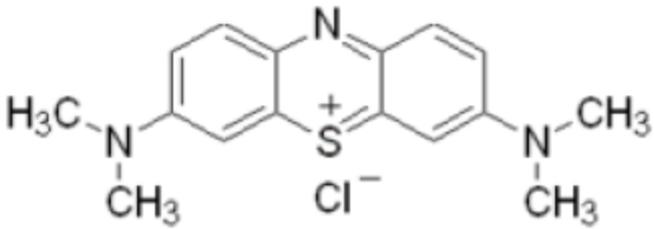
- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- il accélère la réduction des méthémoglobines;
- un antiseptique, un antirhumatismal;

## CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- coloration du coton, bois, soie et papier;
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses;
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes;
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique; '... etc.

Le **tableau I.4** résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

**Tableau I.4** : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (mg.L <sup>-1</sup> )	319,85
Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> ) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
Ph	5,9
PKa	3,8
$\lambda_{max}$ (nm)	665
Structure	 <chem>CN(C)c1ccc2nc3ccc(N(C)C)cc3s2c1.[Cl-]</chem>

# CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

## Références bibliographiques

- [1] Benaïcha A. Synthèse et propriétés des oxydes  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ . Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra(2018).
- [2] Djenhi R, Chouikh, F. Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddlesden-Popper  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  en vue de les utiliser comme electrocatalyseur. Mémoire de Magister, Université de Jijel (2007).
- [3] Khelifi T. Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$ . Application: capteur d'humidité. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2017).
- [4] Guidoum M, Abid M. Synthèse et caractérisation des composés de structure Ruddlesden-Popper  $(\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$ . Mémoire de Master, Université Mohamed Khider -Biskra(2019).
- [5] Kasap, S., P. Capper, and R. Whatmore, Ferroelectric Materials, in Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer US. p. 597-623; (2007).
- [6] Adaïka, K. Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes.  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ . Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra (2015).
- [7] V. M. Goldshmidt, Geochemische Verteilungsgesetze de Element VII, VIII 1927/1928.
- [8] J.H. Haeni, C.D. Theis, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan, H. Chang, I. Takeuchi, X.D. Xiang, Epitaxial growth of the first five members of the Ruddlesden–Popper homologous series, Journal of Applied Physics Letters, 78 (3292-3294), 2001.
- [9] Pauling, The nature of chemical bonds. Cornell University Press, New-York, p. 267,(1967)
- [10] J. Deisenhofer, D. Braak, H-K A. rug von Nidda, J . Hemberger, RM .Eremina, V A. Ivanshin, AM. Balbashov, G. Jug, A .Loidl, Kimura T and Tokura Y. Phys. Rev. Lett. 95 (2005). 257202
- [11] R. Kamel, Synthèse, Caractérisation et Propriétés catalytiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (M = Sr et Ce). Thèse de doctorat, université Mentouri de constantine (2008).

## CHAPITRE01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [12] Sayah. Y, Zeghdoud N, Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte  $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$  (M= Na). Mémoire de Master, Université Mohamed Khider - Biskra (2019).
- [13] V. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, London and New York, (1971).
- [14] F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric crystals, Ed. Pergamon Press, Oxford, (1962).
- [15] CHEBLI Derradji, Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, 2012, page 5
- [16] Hourri. R , Kebaili. M, Mogdad. S, Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants. Mémoire de Master, Université Kasdi-Merbah Ouargla Faculté des sciences appliquées Département de Génie des Procédés, 2020.
- [17] Medekhel Abdallah, Adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar -El Oued-, 2018, page 4, 5, 12, 27, 28
- [18] KIZOT.A, ETUDE DE LA DECOLORATION DU BLEU DE METHYLENE EN MILIEU AQUEUX. Mémoire de Master, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA Faculté des Sciences et de l'Ingénierat Département de Génie des Procédés, 2018.

*Chapitre II :  
Méthodes de  
synthèses et  
techniques de  
caractérisations*

# CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

## II .Introduction

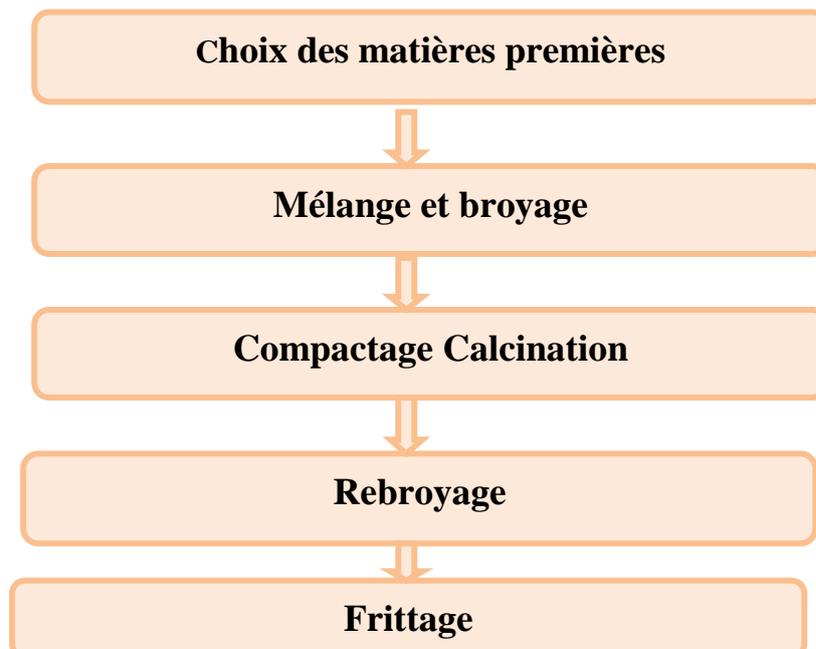
Aujourd'hui un grand nombre de méthodes de synthèse par voie chimique sont disponibles et présentent l'avantage d'être en général simples à mettre en œuvre et d'être souvent quantitatives et peu coûteuses. Ces méthodes permettent d'obtenir des particules avec une distribution de tailles relativement étroite et de morphologies variées. Ce Chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation, en deuxième lieu aux techniques de caractérisation [1].

### II.1. Méthodes de préparation :

La chimie de solide offre divers modes de préparation des oxydes mixtes, on trouve deux voies principales: la préparation par la réaction à la voie solide et par la voie humide qui contiennent plusieurs techniques.

#### II.1.1. La méthode céramique :

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [2]. La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide.



**Organigramme II.1:** Les différentes étapes de synthèse par la méthode céramique.

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

---

### II.1 .1.1. Les matières premières :

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [3].

### II.1.1.2. Mélange et broyage :

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stoechiométriques prévues par l'équation de réaction. L'échantillon de référence est broyé dans un mortier en porcelaine pendant plusieurs minutes.

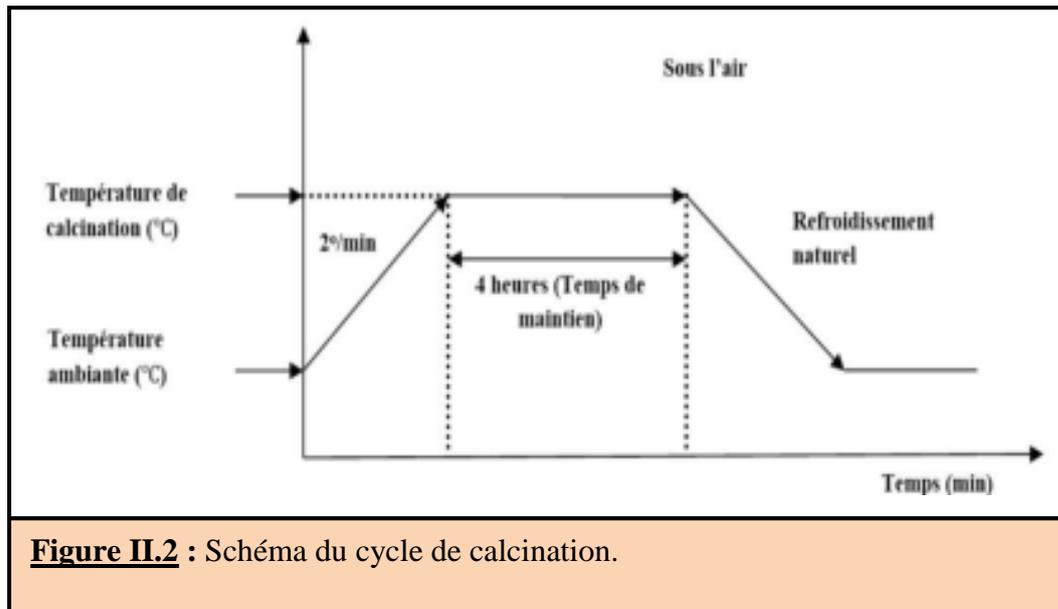


### II.1.1.3. Calcination :

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique. La calcination se fait dans des fours à régulation

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four.



### II.1.1.4. Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et d'augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [4].

### II.1 .1.5. La mise en forme et le frittage :

/ Après élaboration du matériau sous forme de poudre des petits grains, et pour l'obtenir sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes principales : La mise en forme et le frittage.

- **La mise en forme :**

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a

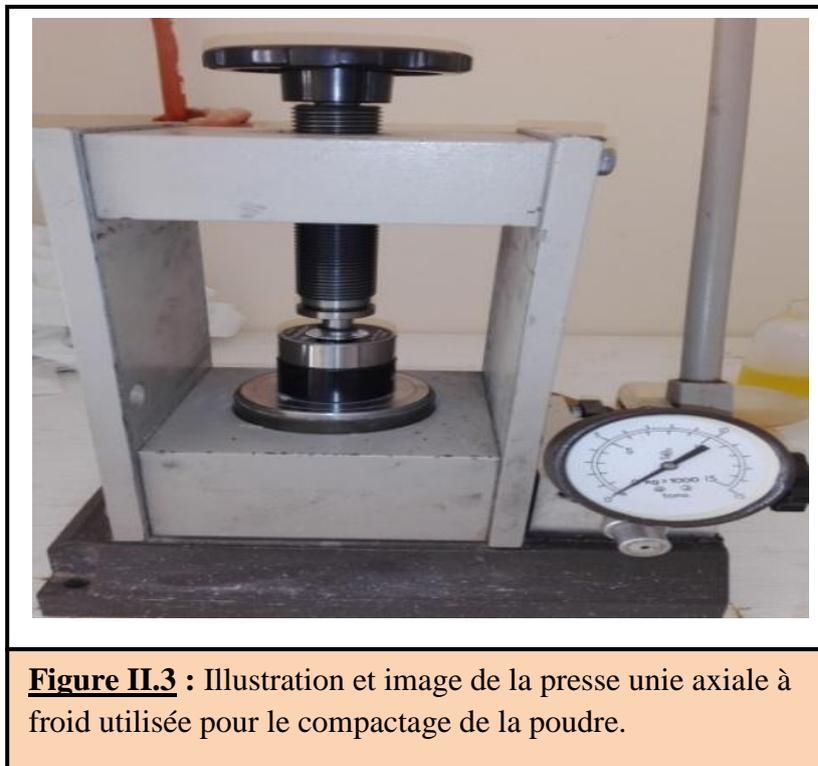
## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

---

donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores intergranulaires de la poudre initiale [3, 5,6].

Pour cette présente étude, nous avons utilisé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse (**figure II.3**).

Les pastilles obtenues présentent généralement des défauts (fissures, éclatements,...), et les plastifiants organiques comme l'alcool polyvinyle (APV) sont souvent utilisés pour y remédier. L'APV est un liant pouvant favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres, homogénéiser la pression lors de cette mise en forme, et augmenter la tenue en crue de la pastille. Il est en général incorporé dans la poudre en petite quantité, sa combustion entraînant une certaine porosité [3,5].

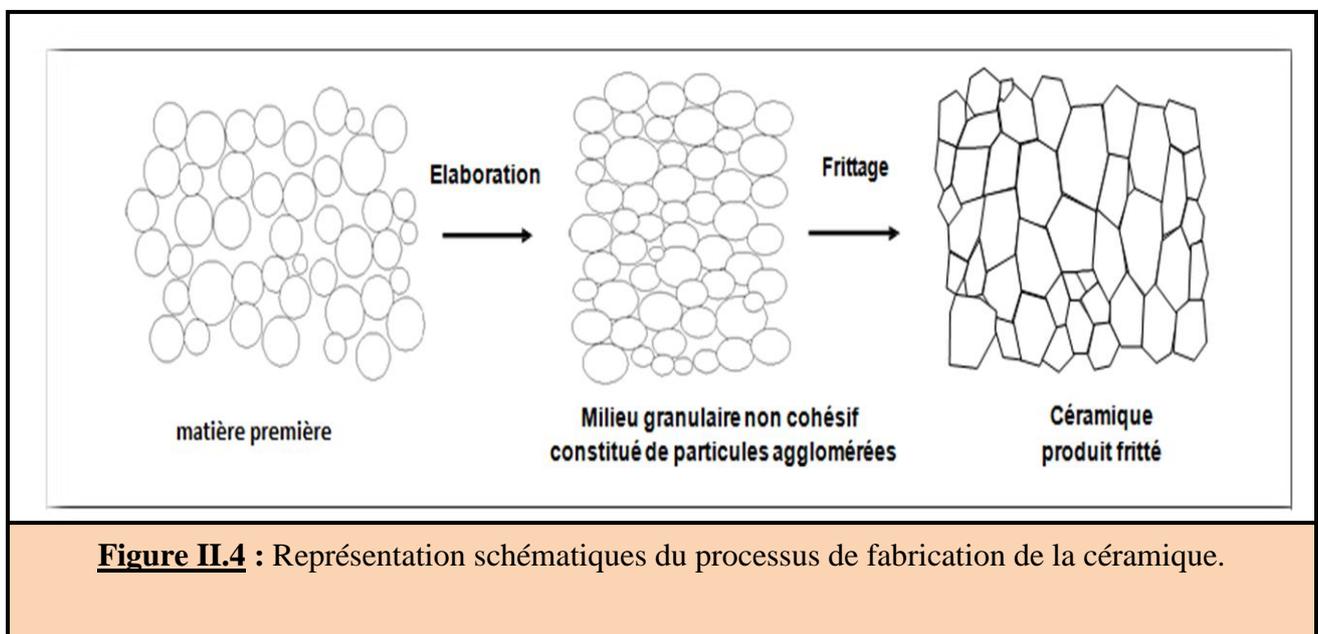


**Figure II.3** : Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

- **Le frittage :**

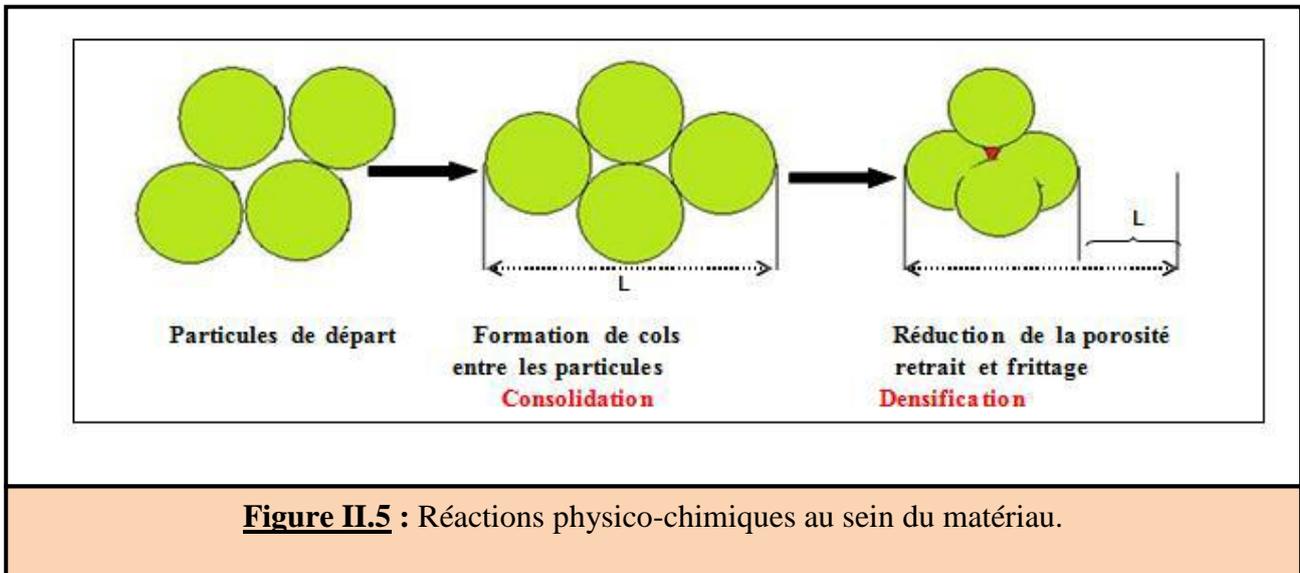
Le frittage est l'ultime étape du cycle d'élaboration du matériau céramique. Il peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants comme le montre **la figure II.4 [6,7]**. Ces transferts de la matière auront donc tendance à faire converger les surfaces entre les grains qui sont en tension, soit depuis la surface des grains, soit depuis le joint de grains



**Figure II.4** : Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique.

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules favorisées par des contraintes internes en présence d'une phase liquide qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement. A plus haute température, il y a densification et élimination des porosités inter-granulaires. Par suite, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints de grain [3].

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation



**Figure II.5 :** Réactions physico-chimiques au sein du matériau.

paramètres, la température (cinétique et palier) et l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. Pour obtenir une céramique plus dense et pour éviter tous les phénomènes de volatilisation qui influent directement sur la composition stœchiométrique, plusieurs études sont effectuées pour aboutir à des conditions expérimentales permettant d'obtenir un matériau mieux cristallisé et bien densifié pendant le frittage.

Finalement concernant cette phase de frittage dans la préparation de la céramique, les différents paramètres influençant la qualité de la céramique doivent être optimisés. Ces paramètres sont la granulométrie de la poudre de départ, les additifs, l'état d'agglomération, la pression de compactage, le cycle de température (vitesse de montée, température et durée du palier), et l'atmosphère du frittage [8].

### II.1 .1.6. Les paramètres influençant la réaction :

- La température et la durée de réaction: elles doivent être ajustées et tenir compte de la cinétique de la réaction pour synthétiser des produits purs.
- La granulométrie (taille, répartition, forme et surface spécifique des grains): l'homogénéité de la poudre favorise les contacts interparticulaires et évite la formation de phases parasites enrichies par l'espèce la plus réactive.

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

---

- La nature et les proportions des matières premières: le choix des espèces doit être des judicieux pour obtenir les produits désirés. L'utilisation des diagrammes de phases permet de prévoir les réactions [9].

### II.1 .1.7. Avantages et inconvénients

- En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [10,11] :
- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.
  - L'avantage de cette technique est qu'elle assez facile et rapide à maître en oeuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire.

### II.1.2. La méthode de Sel fondu (Molten Salt) MSS

La méthode MSS est une méthode relativement simple pour préparer des poudres de céramique, dans laquelle un sel fondu est utilisé comme milieu réactionnel pour la dissolution et la précipitation de réactifs.

De manière significative la synthèse de sels fondus (MSS) utilise des sels inorganiques fondus comme milieu réactionnel liquide, ce qui peut accélérer les vitesses de réaction et isoler virtuellement les réactifs et les produits de l'air. Par conséquent, cette méthode est hautement souhaitable pour lala préparation de matériaux oxydables sans atmosphère et à basse température [12]. En fonction de la nature des sels, la température de travail de cette méthode se situe dans la plage de 100à plus de 1000 °C permettant l'accès à une variété de matériaux

#### II.1.2.1.Le rôle du sel utilisé :

Les sels fondus ont été utilisés comme additifs pour augmenter les taux de réactions à l'état solide pendant une longue période. La quantité des sels est petite,

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

généralement quelques pourcent du poids total. Le sel joue le rôle de solvant [13] qui peut :

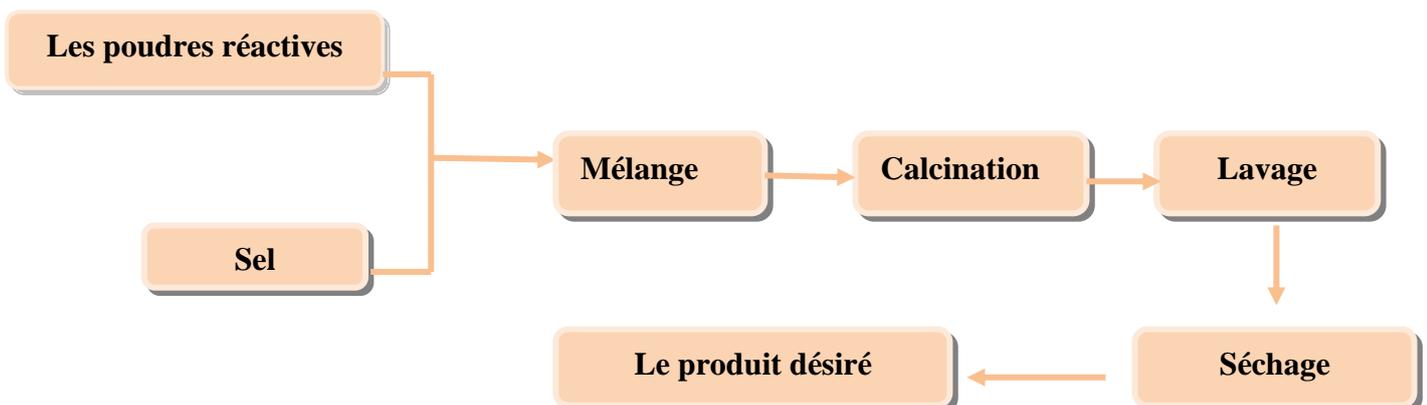
- Augmenter la vitesse cinétique de la réaction en augmentant la surface de contact entre les réactifs et leur mobilité, tout en diminuant la température de synthèse
- Augmenter le degré d'homogénéité du réactif.
- Contrôler la taille et la morphologie cristalline.
- Réduire le niveau d'agglomération.

Des exemples typiques de sels utilisés dans la synthèse de molten salt sont les chlorures et les sulfates. Dans de nombreux cas, des mélanges eutectiques de sels sont utilisés pour abaisser la température de formation du liquide. Les points de fusion de NaCl et de KCl sont respectivement de 801 °C et 770 °C et ceux de 0,5 NaCl - 0,5 KCl (composition eutectique) de 650 °C. Par exemple, 0,635 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0,365 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est le sel le plus utilisé parmi les sulfates en raison de sa basse température de fusion, qui est de 594 °C, tandis que celui de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est de 823 °C [14].

### II.1.2.2. Le déroulement de la méthode

Généralement, une poudre est préparée à partir de réactifs (oxyde ou carbonate) selon la procédure suivante:

Un mélange des réactifs et du sel est chauffé au-dessus de la température de fusion du sel. À la température de chauffage, le sel fond et les particules de produit se forment. Les caractéristiques de la poudre de produit sont contrôlées en sélectionnant la température et la durée du chauffage. Ensuite, la masse ayant réagi est refroidie à la température ambiante puis lavée avec un solvant approprié (généralement de l'eau) pour éliminer le sel. La produit final est obtenu après séchage [13 ,14].



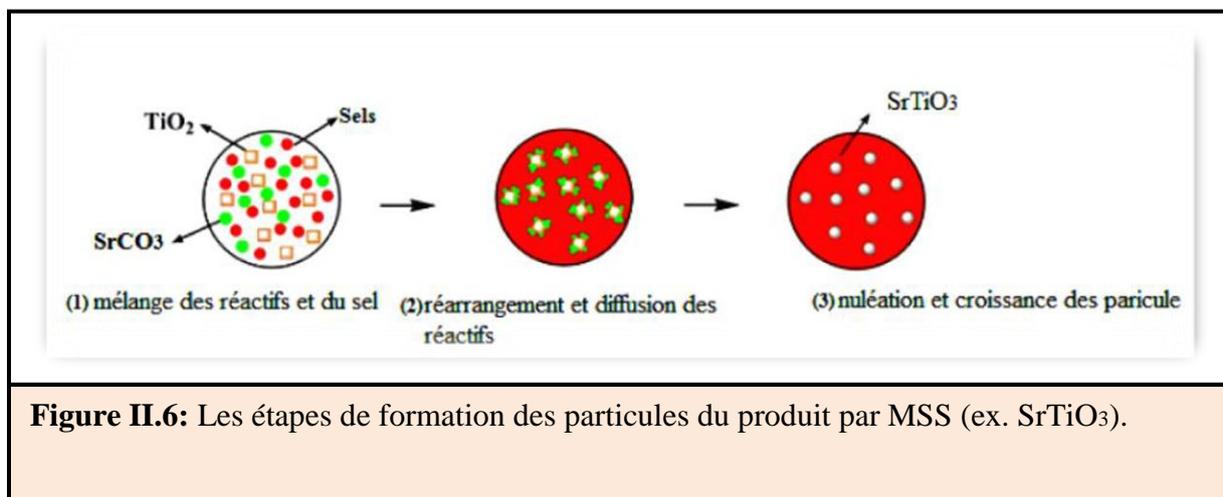
**Organigramme II.2:** Procédure de synthèse de Molten Salt.

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

### II.1.2.3. Formation de particules de produit :

Les particules de produit sont formées (ex.  $\text{SrTiO}_3$ , **Fig. II.6**) en deux étapes, la réaction et la croissance des particules. Dans l'étape de réaction, les particules de réactifs (ex.  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SrCO}_3$ ) se dissolvent dans le sel fondu et des particules de produit se forment.

Lorsque toutes les particules de réactif sont consommées, l'étape de croissance des particules commence. Le système contient des particules solides et du sel fondu. La **figure II .6**. illustre ces étapes



**Figure II.6:** Les étapes de formation des particules du produit par MSS (ex.  $\text{SrTiO}_3$ ).

### II.1.2.3. Les avantages :

Par la comparaison à d'autres méthodes de synthèse, le SMS présente plusieurs avantages. Bien qu'elle ne soit pas encore aussi connue que d'autres méthodes de synthèse dans la communauté des nanosciences et des nanotechnologies, ces avantages comprennent sa simplicité, sa fiabilité, son évolutivité, sa généralisation, son respect de l'environnement, son rapport coût-efficacité. En plus, c'est la méthode la plus rentable pour obtenir des poudres monophasiques cristallines purifiées chimiquement à des températures plus basses et souvent dans des temps de réaction globalement plus courts avec peu d'impuretés résiduelles par rapport à la réaction conventionnelle à l'état solide [15]. Cela permet non seulement d'abaisser la température de réaction et le temps de réaction, mais aussi de contrôler la morphologie et la taille des particules [16].

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

### II.2. Techniques de caractérisation :

#### II.2 .1. Diffraction des rayons X :

##### II.2.1.1. Principe :

L'analyse par diffraction des rayons X permet de connaître la structure du matériau, d'estimer la qualité de sa cristallisation et de déterminer la taille moyenne des cristallites. En outre, elle permet l'identification des phases présentes dans le composé par comparaison avec les diagrammes répertoriés dans les fichiers J.C.P.D.F.

Son principe consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans de l'indice de Miller hkl) parallèle au support, en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon .Un faisceau de rayons est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de BRAGG (équation) [17].

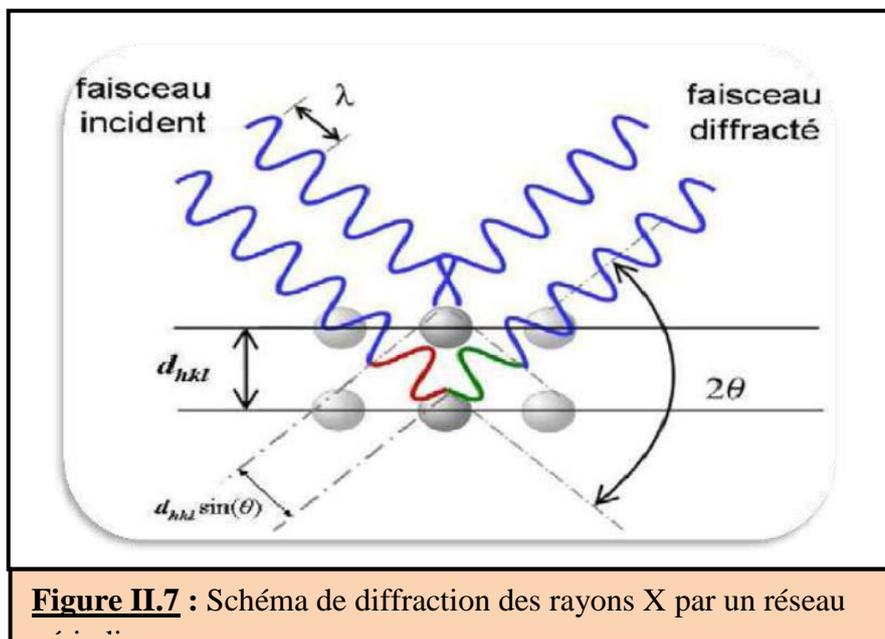
$$2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n\lambda$$

d (hkl) : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl) ;

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau des rayons X ;

n : ordre de la diffraction;

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié;



## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

### II.2.1.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites :

Le calcul de la taille moyenne des grains se fait grâce à l'équation de Scherrer (équation) basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites. [18]

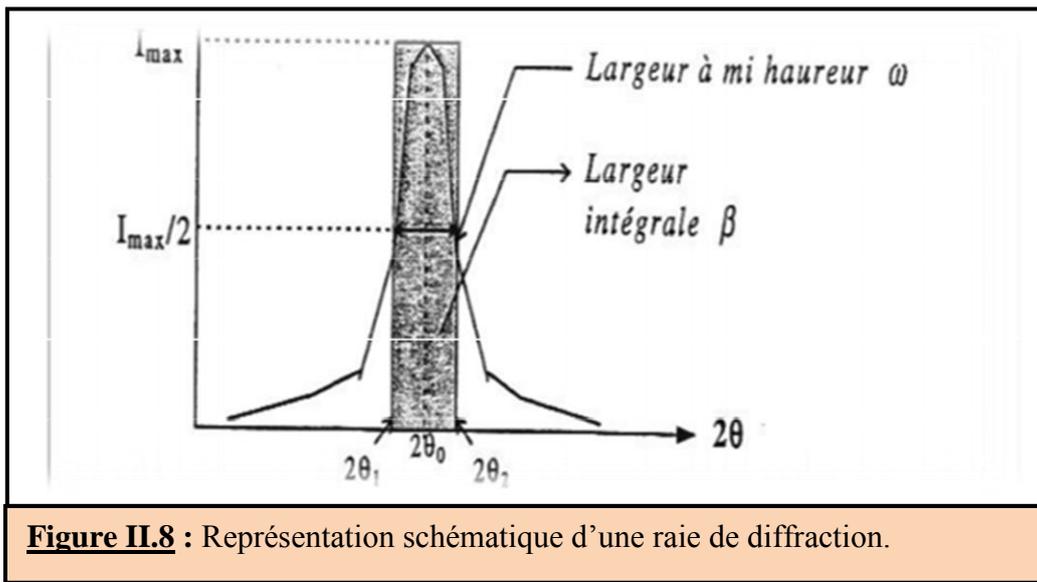
$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D : diamètre moyen des cristallites ;

$\lambda$ : longueur d'onde des rayons X ;

$\beta$ : largeur du pic à mi-hauteur ;

$\theta$ : angle de diffraction de la raie (hkl).



**Figure II.8 :** Représentation schématique d'une raie de diffraction.

### II.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier :

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'identification basée sur l'absorption par l'échantillon du rayon IR. 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

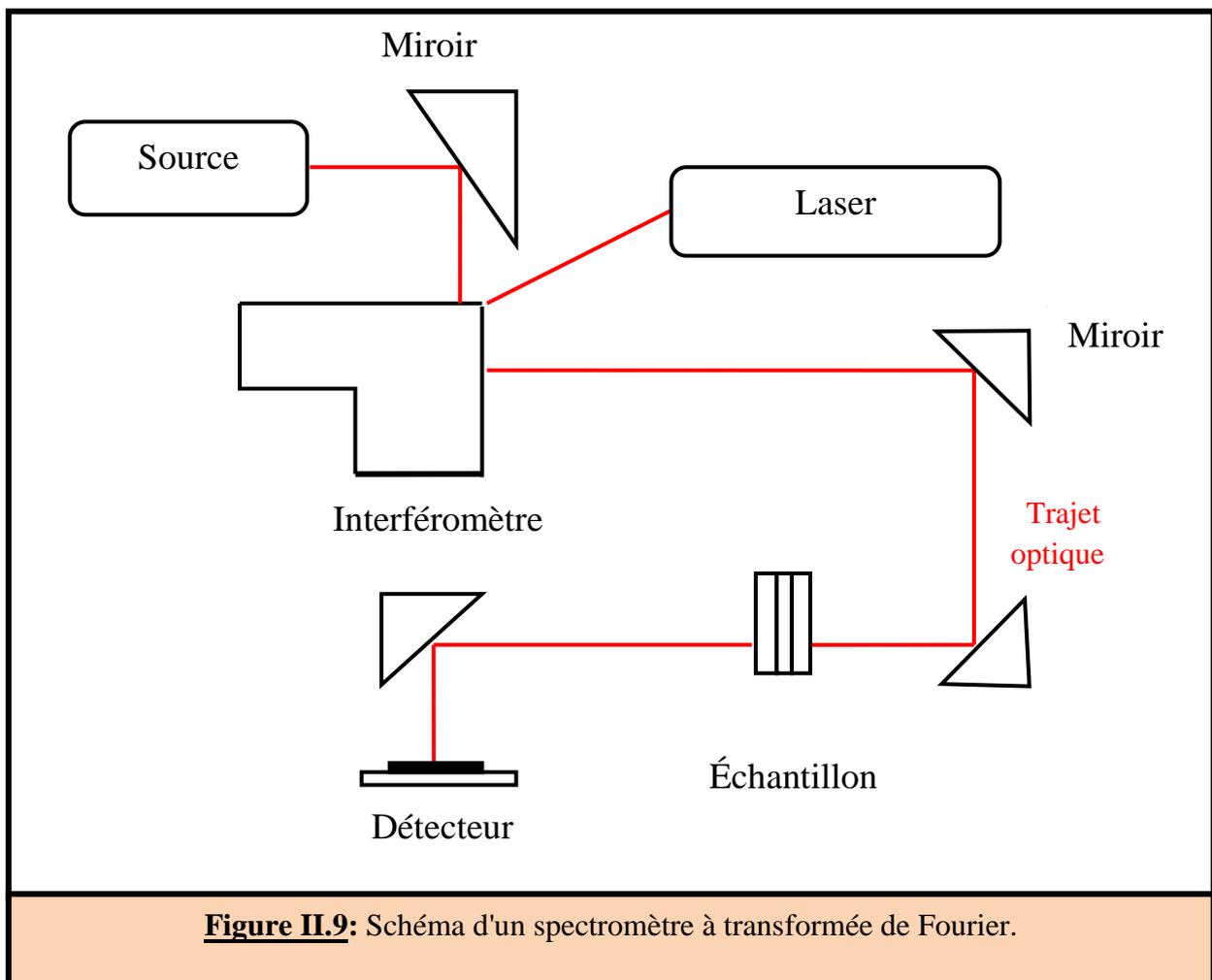
## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

cette absorption pour une fréquence donnée, on est capable d'en déduire la nature de la liaison.

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [19].

### II.2.2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge :

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La **figure II.9** décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.



**Figure II.9:** Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

---

Le faisceau infrarouge, provenant de la source, est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir.

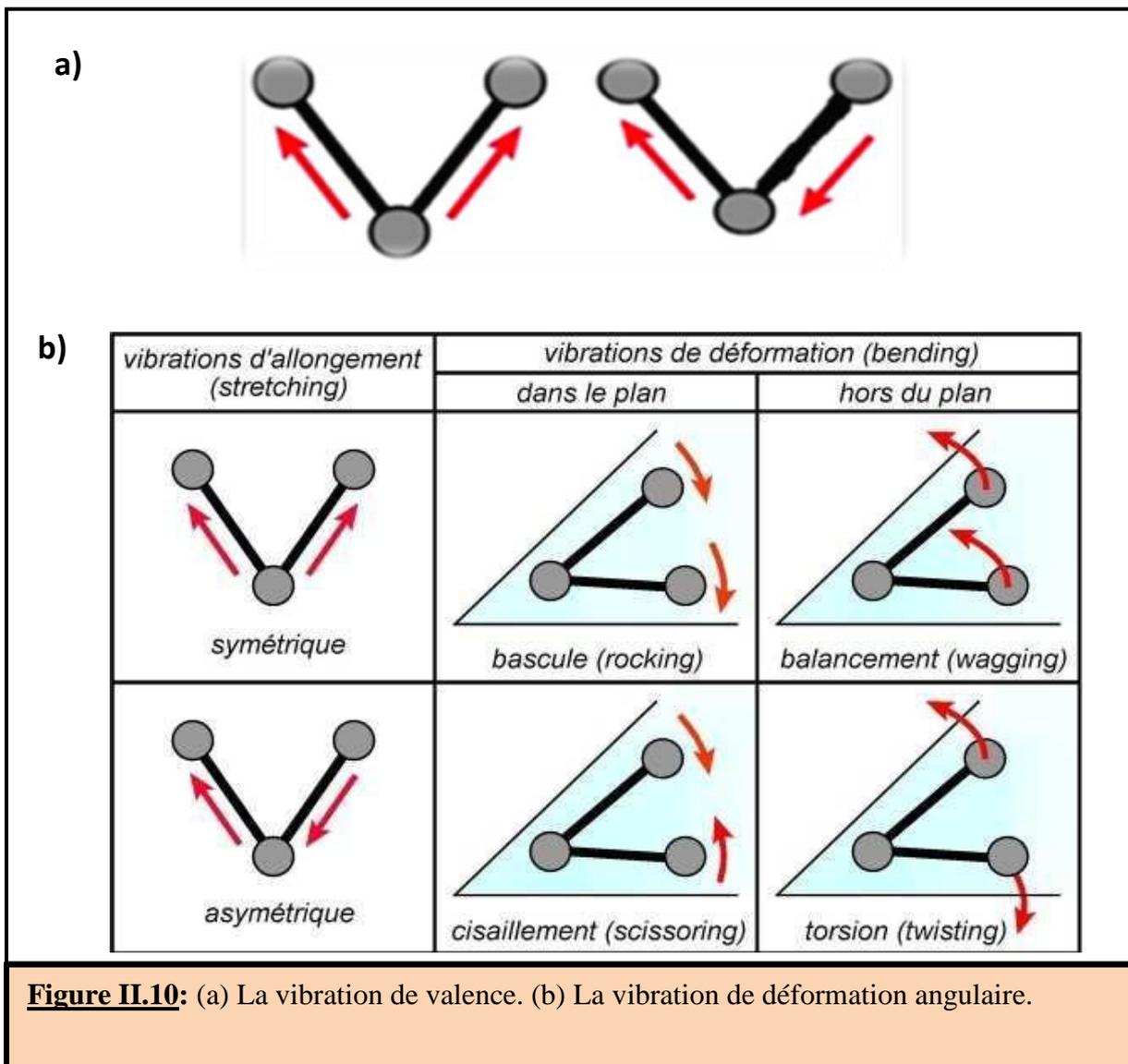
### II.2.2.2. L'analyse des spectres infrarouges :

Pour analyser l'échantillon, 0.001g de la poudre à analyser et 0.2g de KBr seront préparés. Sous pression on forme une pastille translucide, ensuite on fait l'analyse à l'aide d'un spectromètre Transformée de Fourier.

Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectuées par le rayonnement infrarouge. Le rayonnement incident pénètre la pastille, alors on aura une transmission par l'échantillon, ce phénomène conduit à identifier les espèces chimiques [20]. Les modes de vibrations rencontrés sont :

- **Vibration de valence ou d'élongation (Fig. II.10.a):** vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison [21].
- **Vibration de déformation angulaire (Fig. II.10.b) :** vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue: les vibrations de déformation dans le plan symétrique (rocking) et asymétrique (en ciseaux), les vibrations de déformation hors du plan symétrique (en balancement) et asymétrique (twisting)

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation



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  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. II.11).

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

---



**Figure II.11:** Présentation de l'appareil infrarouge.

### II.2.3. Spectroscopie UV visible :

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre 200 et 800 nm, pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [23]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [24] et il ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes. Il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, où le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée ( $\lambda_{\max}$ ), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde ( $\xi_{\max}$ ) [25].

#### II.2.3.1. Principe :

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental ( $\sigma$ ,  $p$  ou  $\pi$ ) à un état excité (anti liante  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ) (Fig. II.12) [26]. Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible [27].

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

Lors d'une telle transition électronique, l'énergie absorbée dépend de la différence d'énergie entre les deux états, donc de la longueur d'onde de cette transition selon la relation de Bohr:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Où :

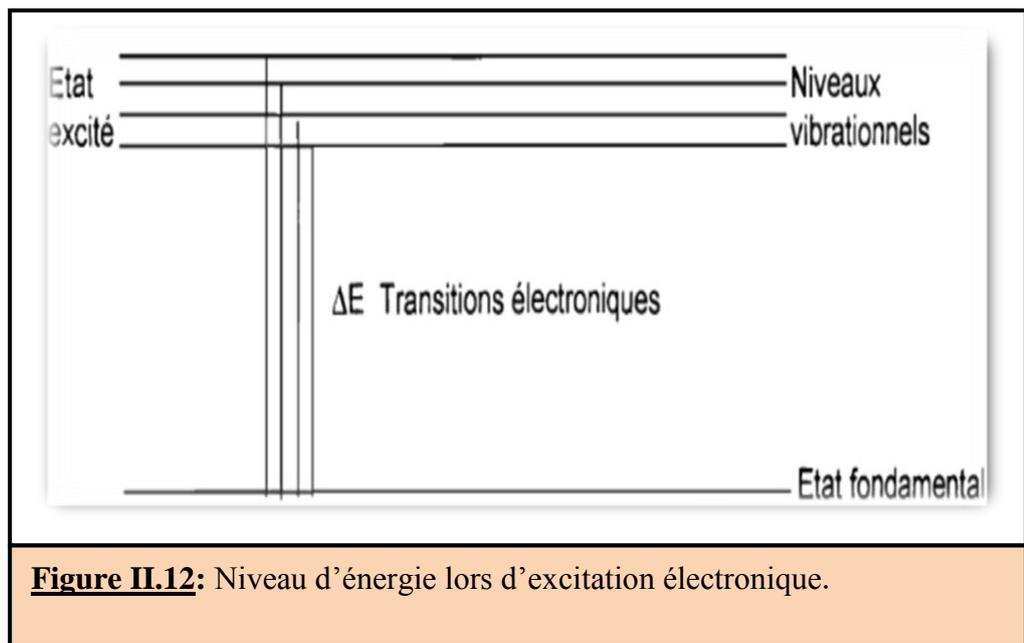
$\Delta E$  : différence d'énergie (J).

$h$  : constante de Planck  $6,62 \cdot 10^{-34}$  J s.

$c$  : vitesse de la lumière  $3 \cdot 10^8$  m/s.

$\lambda$  : longueur d'onde (m).

$\nu$  : fréquence (s<sup>-1</sup>).

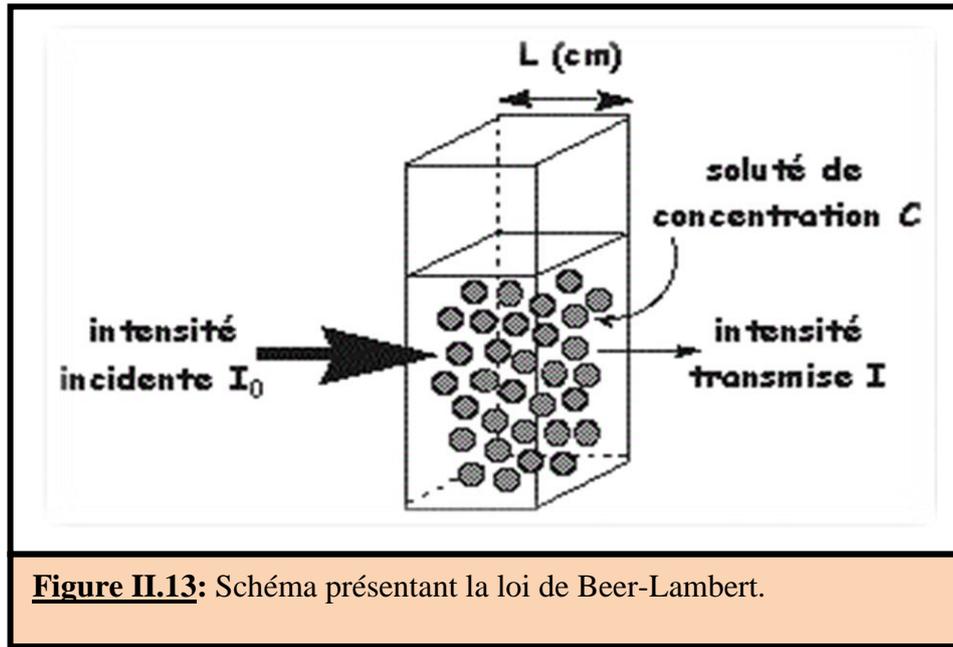


La région du spectre exploité dans cette étendue couvre une partie de l'ultraviolet (UV), soit de 200 nm à 400 nm et visible, 400 nm à 800 nm.

### II.2.3.2. 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  $l$  (Fig. II.13).

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation



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<sub>0</sub>:** Intensité lumineuse incidente.
- I:** Intensité lumineuse transmise.

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

(Loi de Beer-Lambert)

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot \ell \cdot c$$

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

---

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

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm).optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

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

### II.2.3.3. L'appareillage :

Les analyses pour nos échantillons, en solution, ont été réalisées sur un spectromètre UV-Visible de type Perkin Elmer Lambda 25 UV (**Fig. II.14**).



**Figure II.14:** Spectromètre UV-visible.

### II.2.4. La photocatalyse :

La photo catalyse 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.

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

---

### II.2.4.1. Définitions :

La photocatalyse est un procédé de catalyse hétérogène. En effet, la réaction de catalyse est initiée par une matière pulvérulente non miscible aux réactifs et ne se produit qu'à la surface du catalyseur.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde supérieur à son gap. Ce processus est affecté par plusieurs paramètres tels que [28]:

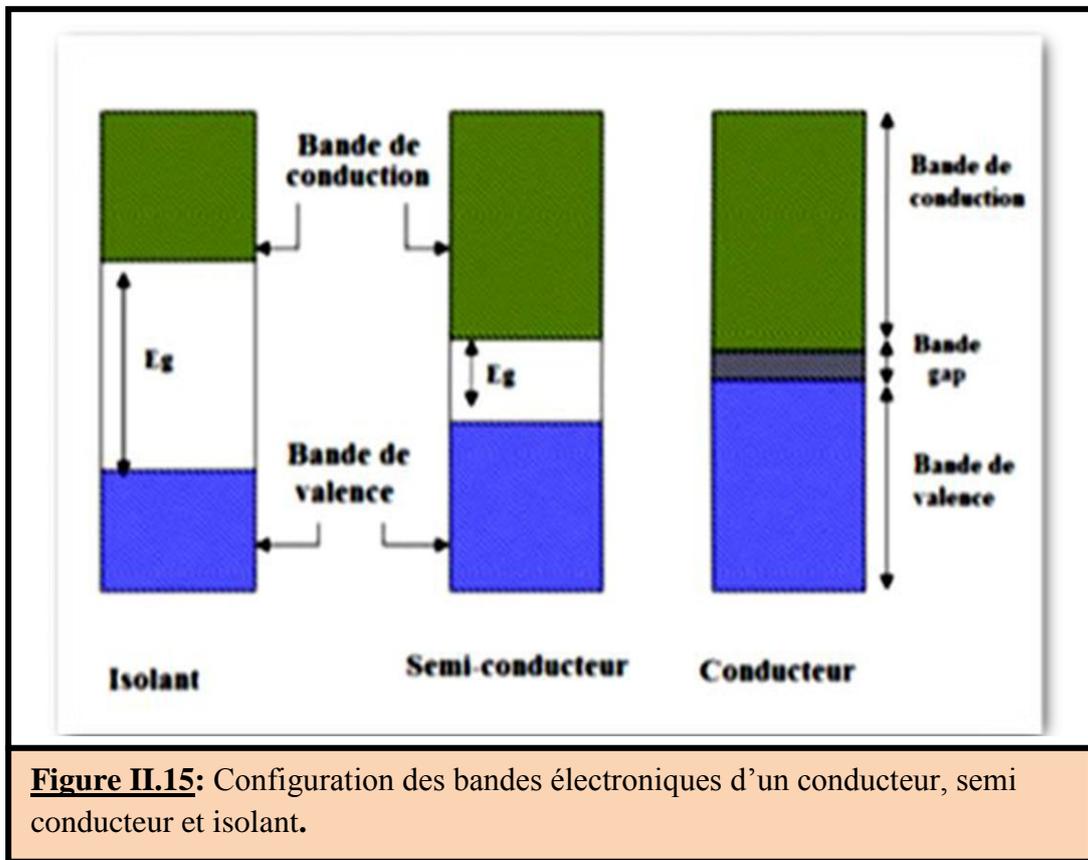
- La concentration du catalyseur.
- La concentration initiale en colorant.
- La température.
- Le pH de la solution.

Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs (SC) dont les propriétés électriques sont intermédiaires entre celles de l'isolant et du métal. L'énergie de l'électron dans un SC est distribuée sur des bandes (**Fig. I.16**), l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) qui sont séparées énergétiquement par une bande interdite appelée gap (BI).

De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction des composés adsorbés à sa surface. Le photocatalyseur lui-même n'est pas dégradé mais permet d'augmenter considérablement la vitesse de la réaction.

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, le non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation.

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation



**Figure II.15:** Configuration des bandes électroniques d'un conducteur, semi-conducteur et isolant.

### II.2.4.2. Principe :

Sous l'application d'un rayonnement lumineux, en présence d'oxygène et d'humidité, un électron est excité et passe de la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur. L'électron laisse dans la bande de valence une lacune, qu'on nomme «trou» ( $h\nu B^+$ ). [29] Ainsi, ce déplacement crée un site d'oxydation (trou  $h\nu B^+$ ) et un site de réduction (électron  $eCB^-$ ) (équ. 1, **Fig. II.16**). Les trous ( $h^+$ ) réagissent avec les donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équ. 2 à 4, **Fig. II.16**) en formant des radicaux hydroxyles «  $OH^\bullet$  » et  $R^\bullet$  (réaction de photo-oxydation) [30]. Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le  $O_2$  (équ. 5, **Fig. II.16**) pour former des radicaux superoxydes  $O_2^\bullet$  et par la suite  $H_2O_2$  (réaction de photo-réduction).

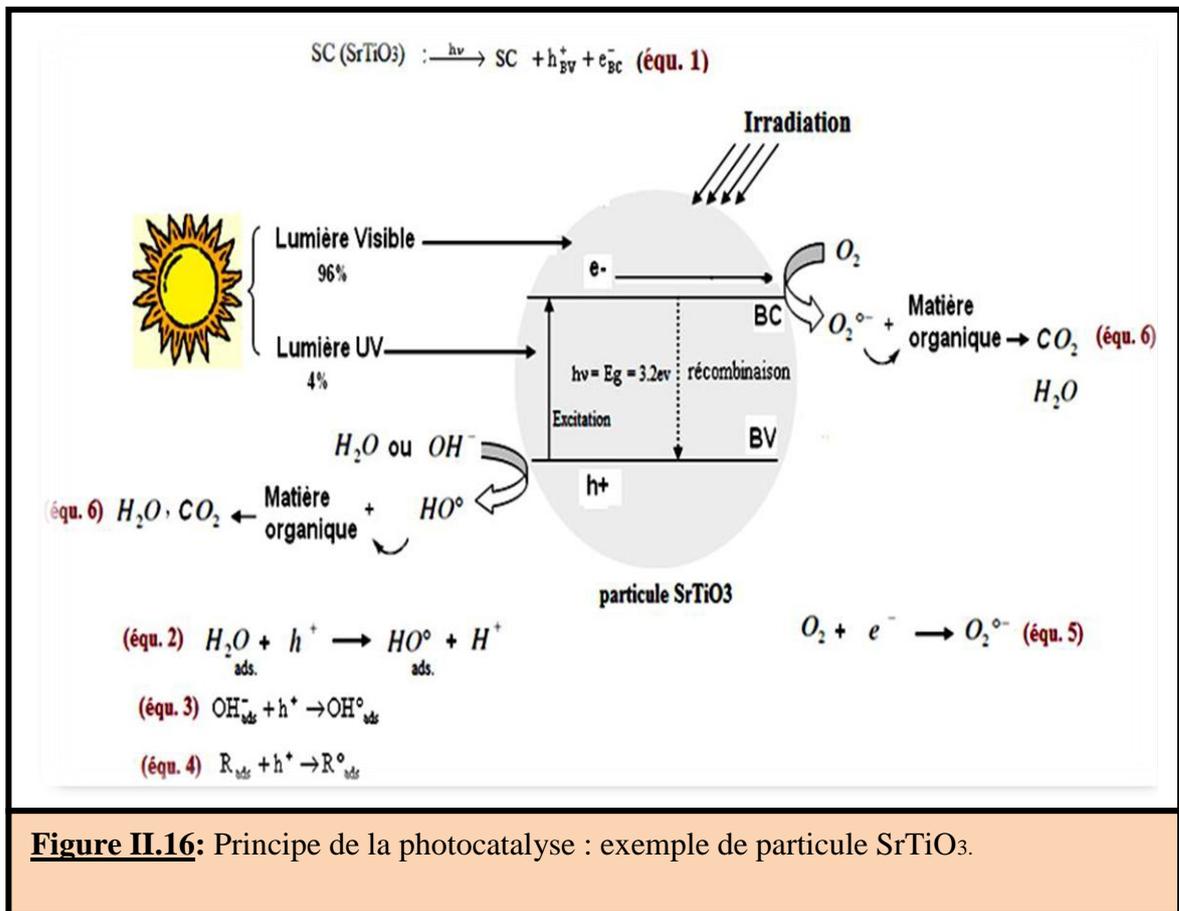
Donc, l'absorption de photons permet la production d'espèces oxydantes ou réductrices en surface du semi-conducteur. Ces espèces générées (principalement des radicaux  $OH^\bullet$  très oxydants) dans l'environnement proche du catalyseur à partir de

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

l'eau et de l'oxygène de l'air, provoquent la destruction partielle ou complète de la majorité des composés organiques (Polluants), équation 6 sur la **figure II.16**, par attaque des liaisons chimiques. La demi-vie des radicaux étant extrêmement courte, ils ne sont pas exportés à distance de la surface active.

Il est possible de décomposer le processus de photocatalyse en quatre [31]:

- Absorption de la lumière.
- Séparation de la paire électron-trou (migration vers la surface du matériau).
- Réaction redox à la surface.
- Désorption des produits.



**Figure II.16:** Principe de la photocatalyse : exemple de particule SrTiO<sub>3</sub>.

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

---

### II.2.4.3. Application :

Cette technique laisse entrevoir un large champ d'applications :

- Traitement de l'eau ; contre les colorants organiques, les pesticides non-minéraux, certains engrais, les virus et bactéries), de l'air (désodorisation...) et comme agent antibactérien. [32].
- Traitement de l'air : son assainissement, sa désodorisation.
- Application médicales : elles semblent possibles (par exemple pour traiter des cellules infectées).
- Application industrielles : Du verre autonettoyant utilise déjà ce principe, associé dans ce cas à une seconde propriété : la superhydrophilie. De nombreux usages sont à l'étude, dont par exemple un « textile lumineux photocatalytique ». [33]

### II.2.4.4. Caractérisation photocatalytique :

Pour les testes photocatalytique on utilise un photocatalyseur (notre échantillon) avec des rayons solaire comme source de lumière pour dégrader le polluant organique (colorant). Grâce à un spectrophotomètre UV-visible de type lambda 25 perkin Elmer (cf. **Fig. II.14**), on mesure directement les densités optiques correspondantes à la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque échantillon (cette méthode donne des résultat excellente pour dégradation d'un polluant) [1].

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

---

### Références bibliographiques

- [1] Guidoum M, Abid M. Synthèse et caractérisation des composés de structure Ruddlesden-Popper ( $An^{+1} Bn O_3^{n+1}$ ). Mémoire de Master, Université Med Khider de Biskra (2019).
- [2] B. V. Hiremath, A. I. Kingon and J. V. Biggers, Reaction sequence in the formation Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution, *J. Am. Ceram. Soc.* 66, p 790-793, (1983).
- [3] B. Guiffard, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doct, INSA de Lyon (1999).
- [4] A. Aydi, « Elaboration et caractérisation diélectriques de céramique ferroélectrique et/ou relaxeur de formule  $SnO_3-MNbO_3$  (M=Ba, Ca), de doctorat, université Bordeaux 1, (2005).
- [5] G. Shirane, R. Nathans, O. Steinsvoll and H.A. Alperin, *Phys. Rev. Lett* 15 (1965).
- [6] A. Elmsbahi, Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de  $PbTiO_3$  Dopé au calcium et au lanthane. Thèse doct, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès (2006).
- [7] E. C. Subbarao, *Ferroelectrics*, Vol 5, p. 267 (1973).
- [8] J. Vasalek, *Phys. Rev.*, Vol 17, p. 475 (1921).
- [9] A. Bahmani, synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2012.
- [10] L. Smart, E. Moore, *Introduction à la Chimie du Solide*, Masson Paris, ISBN:2-225-85621-4, 1997.
- [11] C. Trifa, Synthèse, caractérisation et étude structurale des précurseurs de faible stabilité thermique à base de baryum, de strontium et de sodium, Constantine 1 (Algérie), (2002).
- [12] C. Li, L. Kang, Y. Zhu, Q. Wang, X. Zhao, H. He, D. Tian, J. Liu, Low-temperature Atmosphere-free Molten Salt Synthesis of NIR-shielding  $CsxWO_3$ , *Nano Adv*, 2 (47-52), 2017.

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

---

- [13] J.P. Zuniga, M. Abdou, S.K. Gupta, Y. Mao, Molten-Salt Synthesis of Complex Metal Oxide Nanoparticles, *Journal of visualized experiments*, 140 (1-7), 2018.
- [14] T. Kimura, *Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders*, Keio University Japan, ISBN: 978-953-307-505-1, 2011.
- [15] Y.B. Mao, T. J. Park, F. Zhang, H. J. Zhou, S. S. Wong, Environmentally Friendly Methodologies of Nanostructure Synthesis, *Small*, 3(7) (1122–1139), (2007).
- [16] T. X. Wang, S. Z. Liu, J. Chen, Molten salt synthesis of SrTiO<sub>3</sub> nanocrystalline TiO<sub>2</sub> as a precursor, *Powder Technology- Elsevier*, 205 (289–291), 2011.
- [17] S. Menakh, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [18] M.M. Hassana and al. Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 283–291.
- [19] L.Chebil, acylation des flavonoïdes par les lipases de *Candida antarctica* et de *Pseudomonas cepacia*: études cinétique, structurale et conformationnelle, institut national polytechnique de lorraine, 2006.
- [20] F.Saouli, Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite à base de lathane, université Mohamed Khider de Biskra, 2011.
- [21] J.L.Bonardet, J. Fraissard, *L'indispensable en liaisons chimiques: classes préparatoires*, 1er cycle universitaire scientifique, IUT de chimie, ISBN : 2749500559, 2003.
- [22] P.M.Skrabal, *Spectroscopy: An interdisciplinary integral description of spectroscopy from UV to NMR*, ISBN: 9783728133854, 2012.
- [23] N.Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Université Mouloud Mammerim de Tizi Ouzou, 2012.
- [24] S.Ramdani, F.Soltana, Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing, Université Abderrahmane Mira de Béjaïa, 2003.
- [25] R.MEYER, C.DENIER, *spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet*, Université Paul Sabatier - 31000 Toulouse, 784 (895 – 908), 1996.

## CHAPITRE 02 : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation

---

[26] E.Naffrechoux, Application des propriétés d'absorption UV des eaux et des effluents à la réalisation d'une station de mesure de la pollution, Université de Savoie, France, 1990.

[27] A.Gratien, spectroscopie ultravioletvisible et infrarouge de molécules clés atmosphériques, université Paris 12 val de Marne UFRde sciences et Technologies, 2008.

[28] H. Bencherai, G. Boumendjel, Etude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO<sub>2</sub>/Zéolithe, Université A. Mira-Bejaia, 2013.

[29] U. I. Gaya, Principles of Heterogeneous Photocatalysis, Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, Springer Netherlands, (1-41), ISBN 978-94-007-7775-0, 2014.

[30] G. E Imoberdorf,.; H. A. Irazoqui,; A. E. Cassano,; O. M. Alfano, Photocatalytic degradation of tetrachloroethylene in gas phase on TiO<sub>2</sub> films: A kinetic study, journal of Industrial & Engineering Chemistry Research, 44 (16) (6075-6085), 2005.

[31] G. Palmisano, V.Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano, Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry, Journal of Chemical Communications, 33 (3425-3437), 2007.

[32] <https://www.teqoya.fr/technologie-purification-air-photocatalyse/>

[33] R. Degrave, Étude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène: application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique, Université Toulouse INSA, 2015.

*Chapitre 03:*

*Résultats et*

*Discussions*

# CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

## III.1. Introduction

Dans ce travail, le Barium a été substitué par le tungstène dans le composé d'oxyde de type perovskite selon la formule  $Ba_{1-x}W_xTiO_3$  avec  $x= 0.03$ . La mise en évidence d'une nouvelle solution solide peut être élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique de trois oxydes. La solution solide synthétisée a été utilisée pour la dégradation du colorant bleu de méthylène

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus sur le composé  $Ba W Ti O_3$  synthétisé, qui a été choisi pour ce travail.

## III.2. Méthodes de synthèse des composés

### III.2.1. Produits de départ

Dans notre étude On utilisé différents produits chimiques, leurs images, caractéristiques et propriétés sont rassemblées dans la figures III.1 et le tableau III.1.



Figure III.1. • Les différents produits chimiques de synthèse.

# CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

Tableau III.1. : Caractéristiques des précurseurs de synthèse.

Nom	Dioxyde de titane	Carbonate de Baruim	Oxyde de tungstène(VI)	Chlorure de Sodium	Chlorure de potassium
Formule chimique	TiO <sub>2</sub>	BaCO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	NaCl	KCl
Masse molaire (g. mol <sup>-1</sup> )	79,87	197.33	231.84	58.44	74.55
Pureté (%)	99	99	99.99	99.9	99.5
Etat physique	Poudre blanche	Poudre blanche	Poudre verte	Poudre blanche	Poudre blanche

## III.2.2. Synthèse par la méthode céramique :

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. Au cours de ce travail, nous avons préparé le composé selon les étapes suivantes.

- **calcul et pesé des masses :**

Calcul puis pesé les masses des poudres des produits à l'aide d'une balance électronique.

{  
Dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> (5.3868 g)  
Carbonate de Baruim BaCO<sub>3</sub> (13.7216 g)  
Oxyde de tungstène(VI) WO<sub>3</sub> (0.8916 g)

## CHAPITRE 03: Résultats et Discussions



**Figures III.2.** Balance électronique.

- **Mélange et Broyage :**

Dans un mortier en verre, on mélange les poudres des réactifs avec une petite quantité d'acétone et bien broyé pendant 4h pour favoriser l'homogénéité du mélange pour obtenir une poudre de granulométrie la plus fine puis séché dans l'étuve à 80°C pendant 1h jusqu'à l'évaporation de l'acétone.



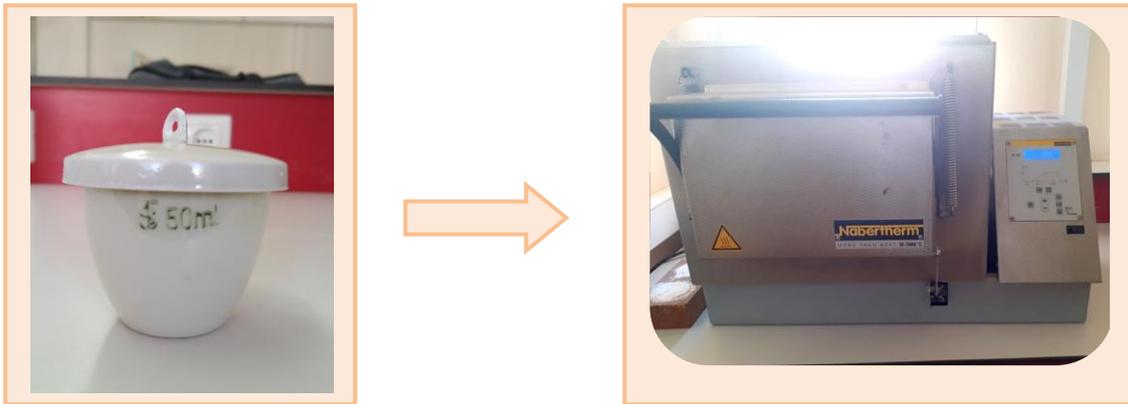
**Figures III.3.** Mélange et broyage des échantillons dans un mortier.

## CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

- **calcination préliminaire**

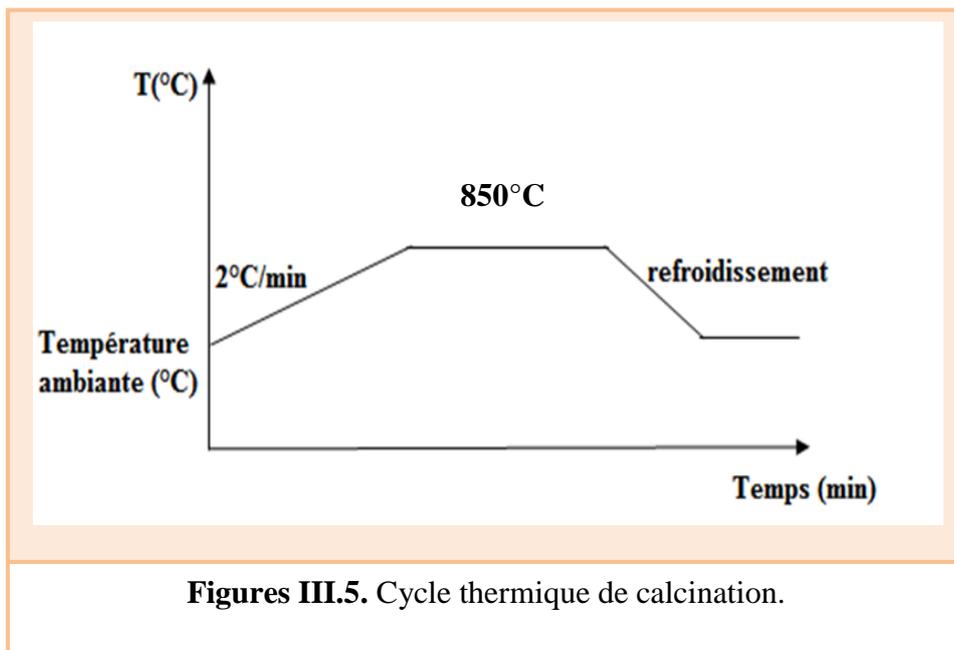
Mettre le mélange dans un creuset en porcelaine puis le placer dans un four avec le Réglage du programme du traitement

{ Température de calcination :  $T = 850^{\circ}\text{C}$   
Vitesse de chauffage =  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$   
Temps de maintien :  $t = 4\text{h}$



**Figures III.4.** Outil de Calcination a) Creuset en porcelaine b) Four a moufle pour la calcination)

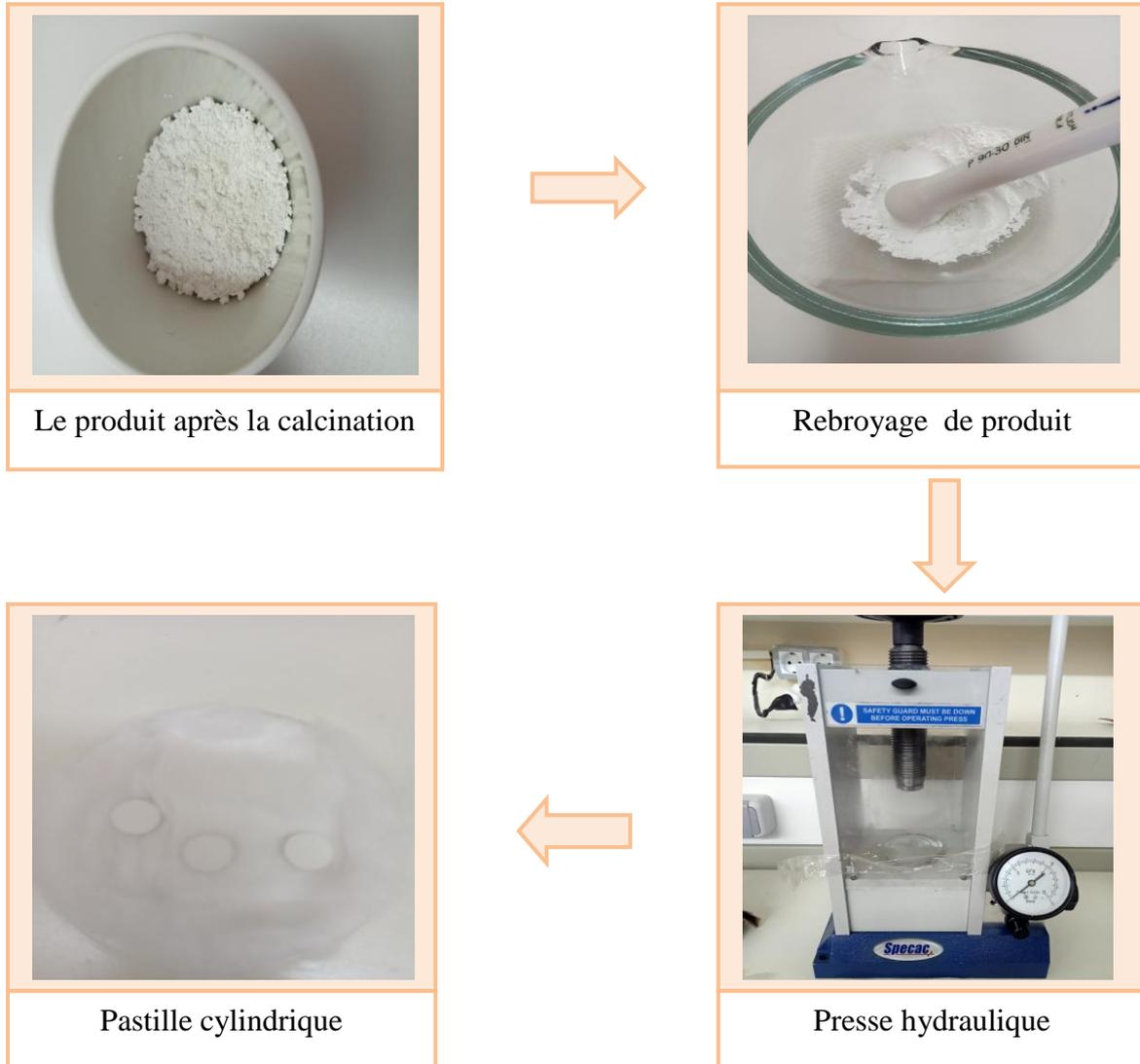
Le cycle thermique de calcination de la solution solide broyée est mentionné dans la (figure III.5) suivante :



# CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

- **Rebroyage et mise en forme**

Après la calcination préliminaire on effectue à nouveau un broyage pendant 4h le rebroyage a pour but la réduction des agglomérats formés lors de la calcination, l'homogénéisation de la poudre et l'augmentation de sa réactivité Puis pour faciliter les réactions à l'état solide les mélanges sont compactés à l'aide d'une presse hydraulique dans le but de former une pastille cylindrique de diamètre 13mm.

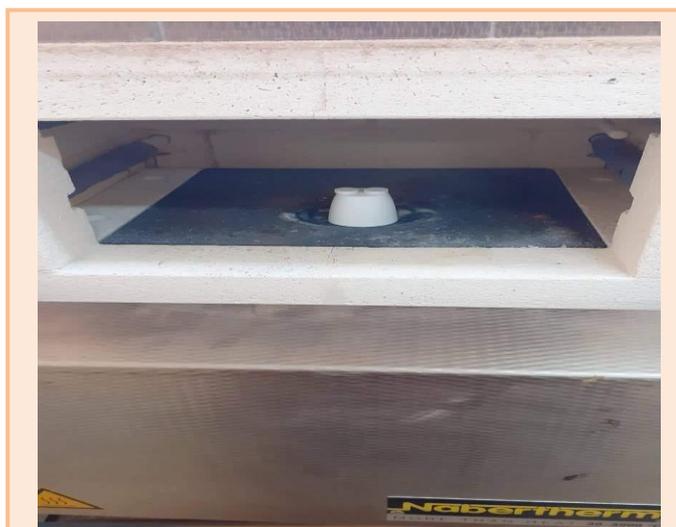


**Figures III.6.** Représentation du Rebroyage et mise en forme de produit.

- **Frittage**

Nos céramiques sont frittées dans un creuset en alumine placé dans un four à température 950°C, vitesse de 2°C/min jusqu'à la température définie, suivi d'un palier de 4 heures, puis descente jusqu'à l'ambiante.

## CHAPITRE 03: Résultats et Discussions



**Figure III.7.** Le frittage du produit.

### III.2. 3. Synthèse par la méthode sels fondus

Cette méthode est considérée comme l'une des méthodes les plus importantes de synthèse des oxydes mixtes (pérovskites) et elle nécessite l'utilisation d'un sel fondu comme milieu réactionnel pour la dissolution et la précipitation des réactifs. C'est pour cela nous avons choisi un mélange de sel qui est NaCl-KCl (Tab. III.1).

Ainsi, pour la synthèse de  $\text{BaWTiO}_3$ , les précurseurs  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  sont mélangées, en proportions 13.7216g, 0.8916g, 5.3868 g respectivement en présence de l'acétone et broyées de manière homogène dans un mortier en verre pendant 1h. Le mélange est placé dans l'étuve à une température de 80 °C pendant 1h jusqu'à l'évaporation de l'acétone. Ensuite on ajoute des quantités égales des sels NaCl

(10g) –KCl (10g) au mélange et puis broyées pendant 3h. La poudre finale est ensuite calcinée à une température de 850 °C pendant 4h. Après la calcination broyée la poudre a nouveau pendant 3h puis, laver le plusieurs fois avec l'eau distillée et filtré pour éliminer les impuretés (sel) et pour assurer qu'il est complètement éliminé, il est vérifié avec une solution de nitrate d'argent, puis séché à 120 °C pendant 24h, après le séchage à l'aide d'une presse hydraulique former des pastille cylindrique. Enfin La poudre est frittée dans un creuset en alumine placé dans un four à températures 950°C et vitesse de 2°C/min.

Les différentes étapes de cette méthode de synthèse sont résumées dans la **figure III.8.**

## CHAPITRE 03: Résultats et Discussions



**Figure III.8.** Les différentes étapes de la méthode sel fondu.

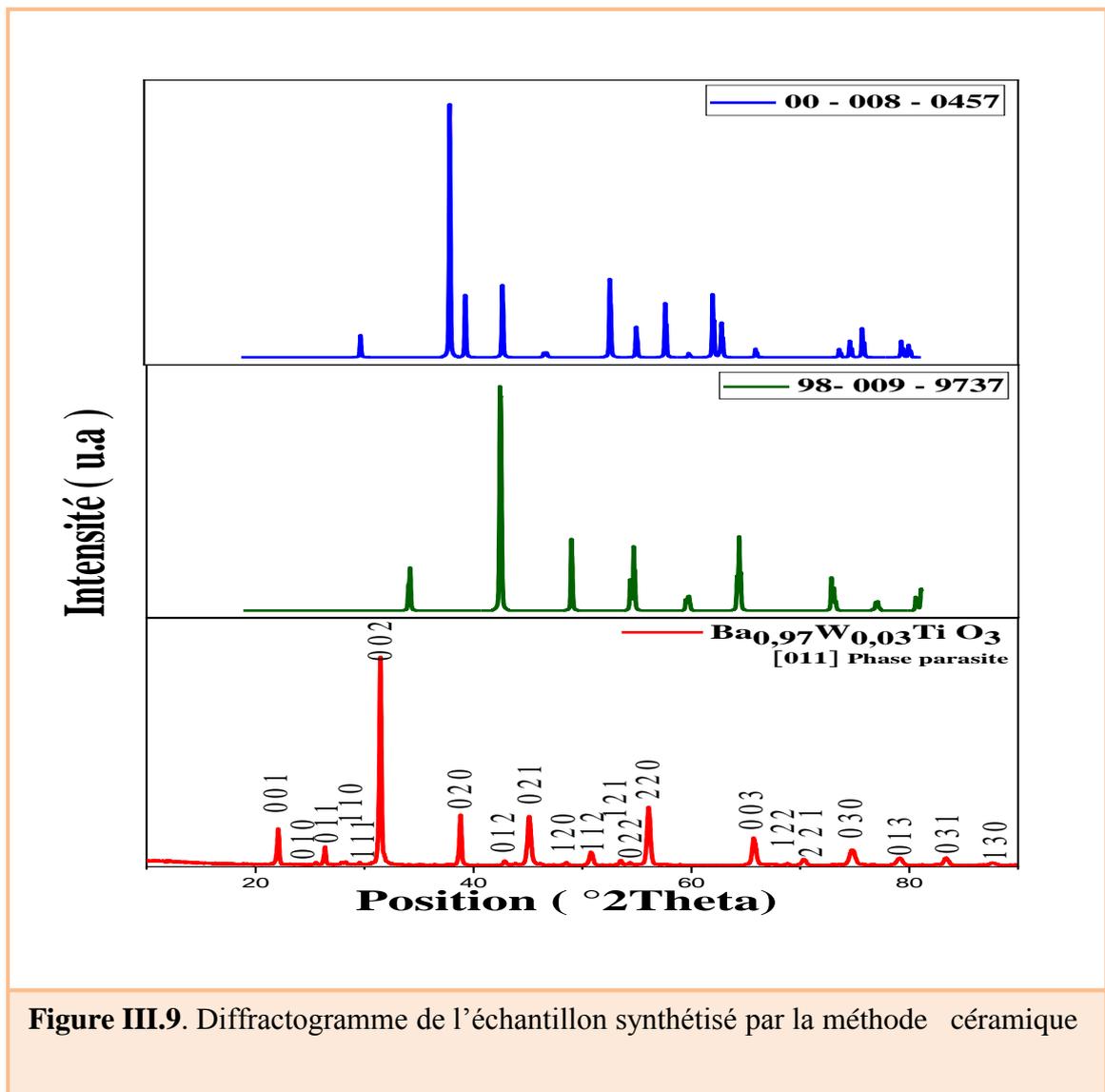
# CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

## III.3. Caractérisation des photocatalyseurs synthétisés

### III.3.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX) :

La structure cristalline du poudre synthétisée a été caractérisée par diffraction des rayons X. Dans ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre de poudre de type (MiniFlex 600 RigaKu) en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de l'ordre de 1,541874 Å. la **Figure III.9.** représente la superposition des deux diffractogrammes, la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que l'échantillon est relativement bien cristallisé.

L'identification des phases présentes s'effectue en comparant le diagramme expérimental obtenu aux données de références du fichier JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). le logiciel X'PERT HighScore.



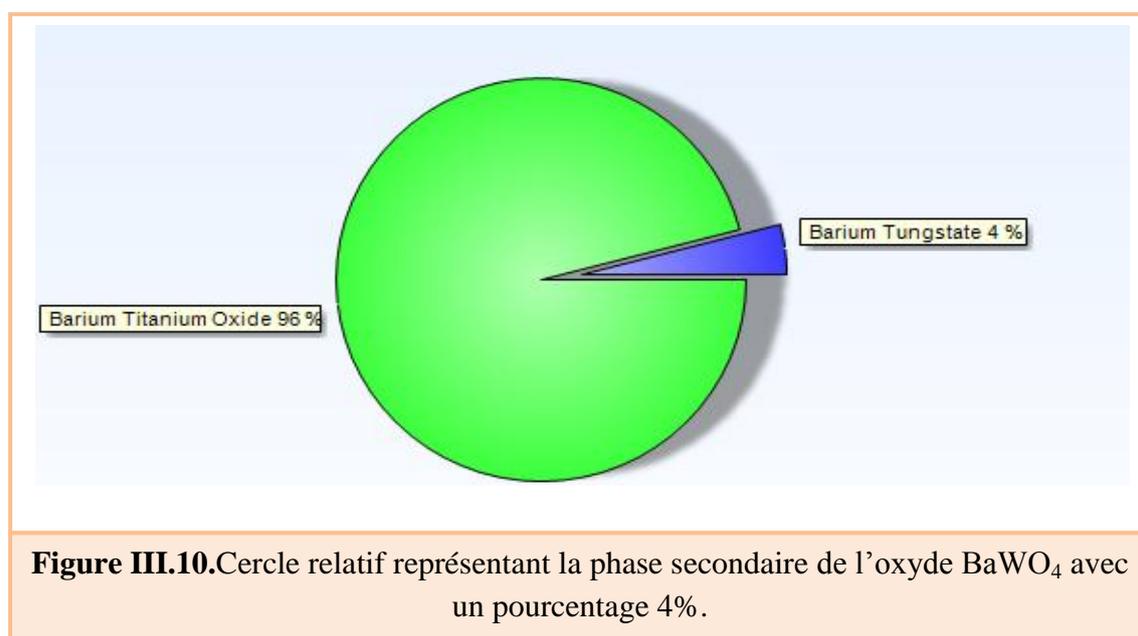
**Figure III.9.** Diffractogramme de l'échantillon synthétisé par la méthode céramique

## CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

La caractérisation selon la diffraction des Rayons X nous a donné les types des phases préparés. A partir du dépouillement des diagrammes DRX, nous avons élaboré :

- pour le matériau préparé par la methode céramique : conformément à la base JCPDS98-009-9737, nous avons une phase tetregonal de groupe d'espace P4mm de formule générale  $BaTiO_3$  et les paramètres de la maille sont : avec  $a= 4.0167\text{Å}$ ,  $b= 4.0167\text{Å}$ ,  $c= 4.0129\text{Å}$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , et avec un volume de maille  $V=64.58 \text{Å}^3$ .

nous trouvons aussi les pics caractérisant la présence d'une deuxième phase minoritaire de l'oxyde  $BaWO_4$  avec un pourcentage 4% JCPDS00-008-0457 (**figure (III.10).**)



**Figure III.10.**Cercle relatif représentant la phase secondaire de l'oxyde  $BaWO_4$  avec un pourcentage 4%.

Notre but a était de faire la comparaison entre les deux méthodes de synthèse, malheureusement nous n'avons pas pu réalisé le diagramme de diffraction du composé obtenu par la méthode sel fondu, ceci est du au problème que nous avons rencontré pendant notre travail.

### III.3.2. Caractérisation des échantillons par Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge à Transformé de fourrier (ou FTIR : Fourier transformed Infra RedSpectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau a analysé.

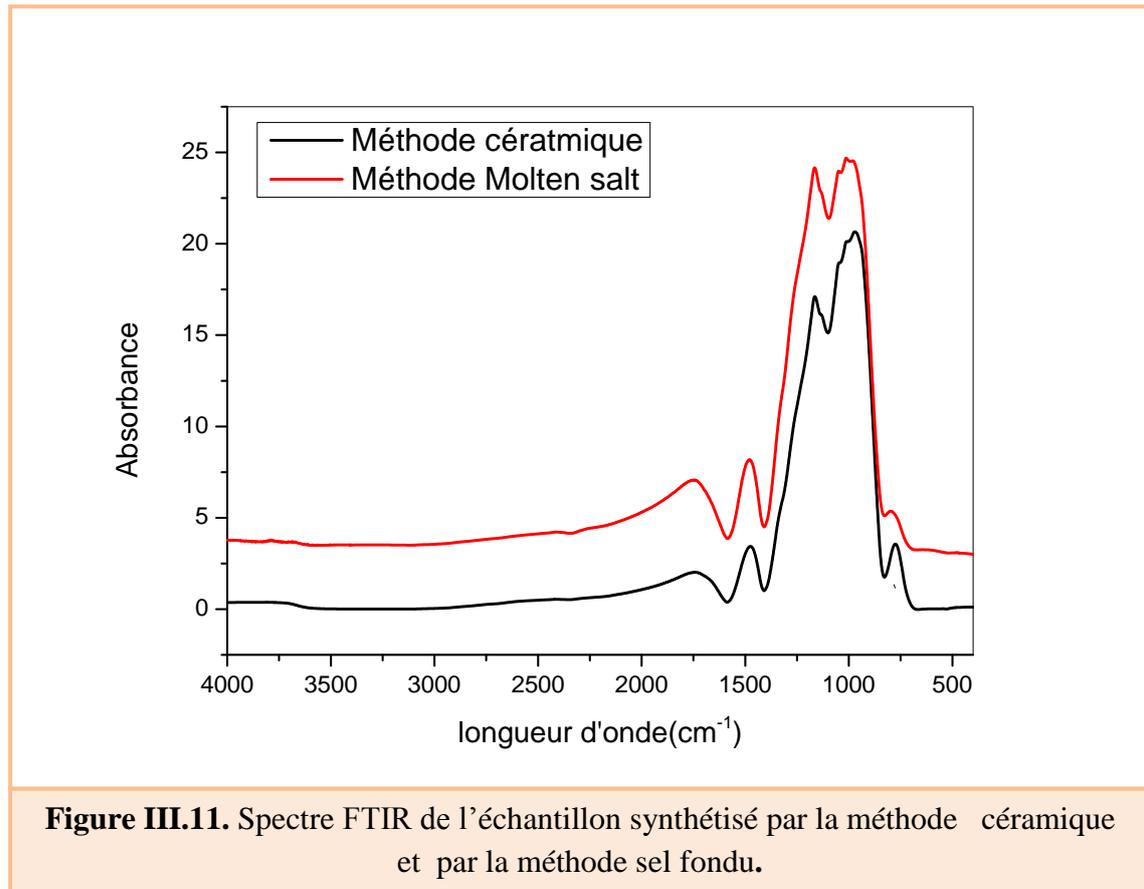
Dans les solides inorganique, l'étude des phénomènes d'adsorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bandes B-O et

## CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

O-B-O de la structure  $ABO_3$  [1]. L'étude par spectroscopie Infrarouge a Transformé de fourrier a été effectuée sur les poudres  $Ba_{0.97}W_{0.03}TiO_3$  calcinées à  $850^\circ C$  (pendant 4heures).

Les échantillons sont sous forme de pastille, préparées à base de KBr (0,2g) avec une faible quantité de poudre calcinée (0,001 g).

La Figure III .11. Présente les spectres d'absorption infrarouge pour la solution solide  $Ba_{0.97}W_{0.03}TiO_3$  calcinée à  $850^\circ C$ .



Dans les deux spectres on remarque l'existence de même bande de vibrations qui est :

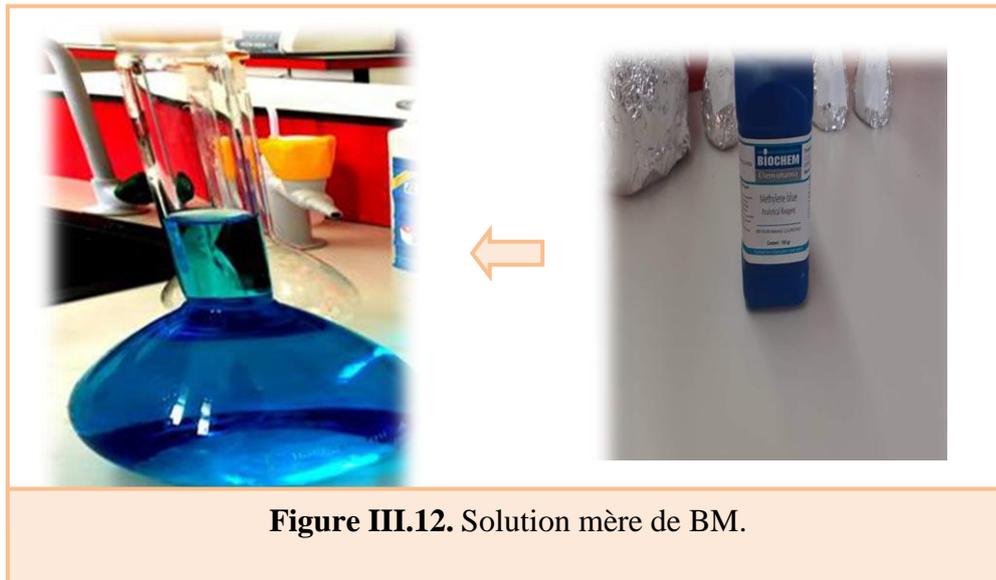
- une bande de forte intensité entre  $450 - 850 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation de **BO** de la structure pérovskite  $ABO_3$  [2]. Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à  $850^\circ C$ .

# CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

## III.3.3 Caractérisation photocatalytique

### III.3.3.1 la courbe d'étalonnage

La solution mère de colorant (bleu de méthylène) à 20 mg/l a été préparée par dissolution de sel dans l'eau distillée **Figure III.12**.



Cette solution est analysée par spectroscopie UV-visible. Le spectre d'absorption du bleu de méthylène est donné au niveau de **la Figure III.13**. On observe un pic à  $\lambda_{\text{max}} = 664\text{nm}$ .

Les solutions filles qui doivent servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirés. La courbe d'étalonnage est représentée dans la **figure III.14**. Elle représente l'absorbance en fonction des concentrations des solutions du colorant (**BM**) selon la loi de Beer-Lambert et avec une régression de  $R^2 = 0.9942$

## CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

Le tableau III.1 regroupe les valeurs d'absorbance et de la concentration.

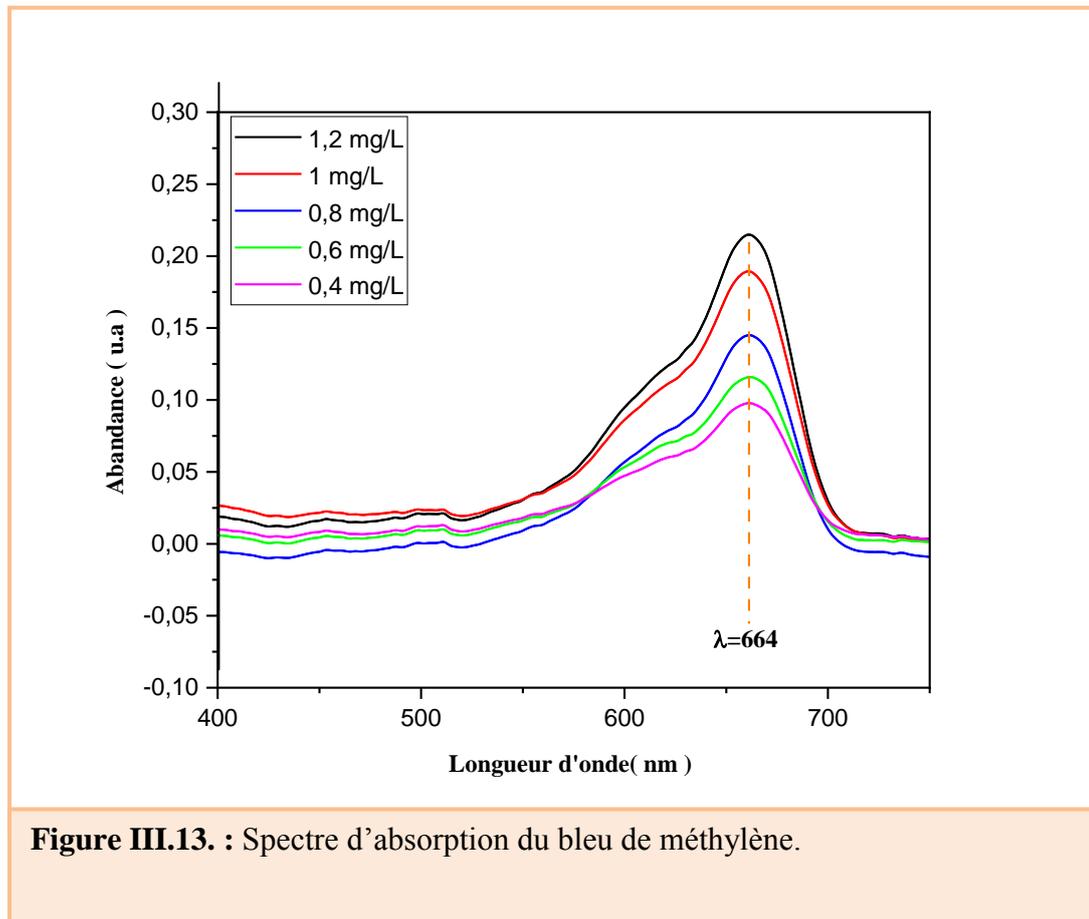
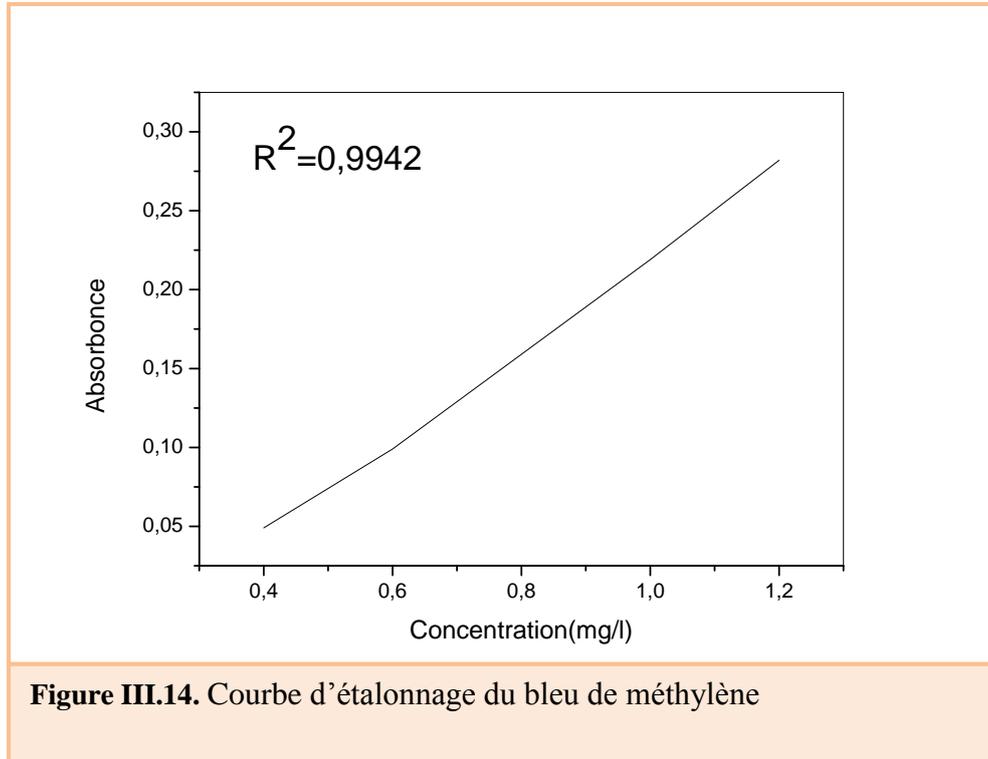


Tableau III. 2 : Les valeurs des absorbances des solutions filles.

C (mg/l)	0.4	0.6	0.8	1	1.2
Absorbance	0.049	0.099	0.159	0.219	0.282

## CHAPITRE 03: Résultats et Discussions



**Figure III.14.** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

L'obtention d'une droite de type  $A = a \cdot C$ , qui passe par l'origine. Ceci nous confirme que la loi de BEER-LAMBERT a bien été vérifiée pour les différentes concentrations du réactif étudié. Dans ce cas on peut relier la concentration à l'absorbance par la relation suivante :

À  $t=0$ , on a :  $A_0 = \epsilon l C_0$

À un temps  $t$ , on a :  $A = \epsilon l C$

On faisant le rapport on obtient  $A/A_0 = C/C_0$

### III. 3.3.2. L'activité photocatalyque du colorant bleu de méthylène par le soleil

Afin de tester l'efficacité de la dégradation de BM sous l'influence de la lumière du soleil et le composé BWT, ont suit les étapes suivantes

- 100 mg de catalyseur BTW est dispersé dans 100 mL de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de solution aqueuse BM.
- On agite le mélange hétérogène pendant 30 min dans l'obscurité pour obtenir l'équilibre adsorption-désorption.

## CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

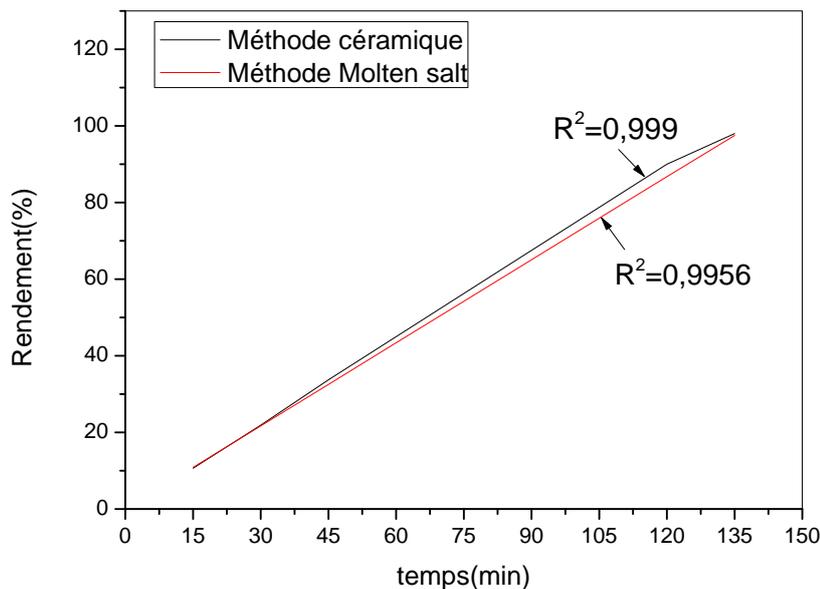
- La réaction de dégradation est effectuée sous lumière de soleil pendant 135 min.
- 3 ml de la solution mélangée est prélevé tous les 15 min.
- Après la centrifugation (3000 tours par minute) pendant 10 min, on fait l'UV des solutions pour détecter les spectres de BM.
- On calcule l'efficacité de la photocatalyse selon l'équation suivante :

$$R\% = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

Les valeurs des rendements sont illustrées dans le **tableau III.2**.

**Tableau III.3.** Les valeurs de rendement (%) des solutions

t (min)	15	30	45	60	75	90	105	120	135
<b>R(%)</b>									
<b>M.Céramique</b>	10.625	21.875	33.75	45	56.25	67.5	78.75	90	98
<b>R(%)</b>									
<b>M. sel fondu</b>	10.25	21.69	32.54	43.383	54.23	65.07	75.92	86.76	97.5



**Figure III.15.** Évolution de la dégradation de BM en fonction de temps.

## CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

On remarque que le rendement de dégradation de bleu de méthylène est plus élevé à 135 min et qui arrive à ~98 % pour la méthode céramique et 97.5 % pour la méthode sel fondu, le meilleur rendement a été obtenu par la méthode céramique ce qui confirme que la photocatalyse demande un matériau moins dense.

### III. 3.3.3. Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique

La cinétique de dégradation photocatalytique du BM est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation:

$$V = - \frac{dc}{dt} = K_{app} C$$

Où :

$$\left\{ \begin{array}{l} V : \text{Vitesse de dégradation photocatalytique (mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}) \\ K_{app} : \text{Conctante apparente de dégradation (min}^{-1}) \\ C : \text{Concentration en solution du colorant (mg L}^{-1}) \\ t : \text{Temps d'irradiation (min}^{-1}) \end{array} \right.$$

L'intégration de cette équation (1) (avec la limitation:  $C = C_0$  quand  $t = 0$  min) aboutit à l'équation suivante:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_{app} t$$

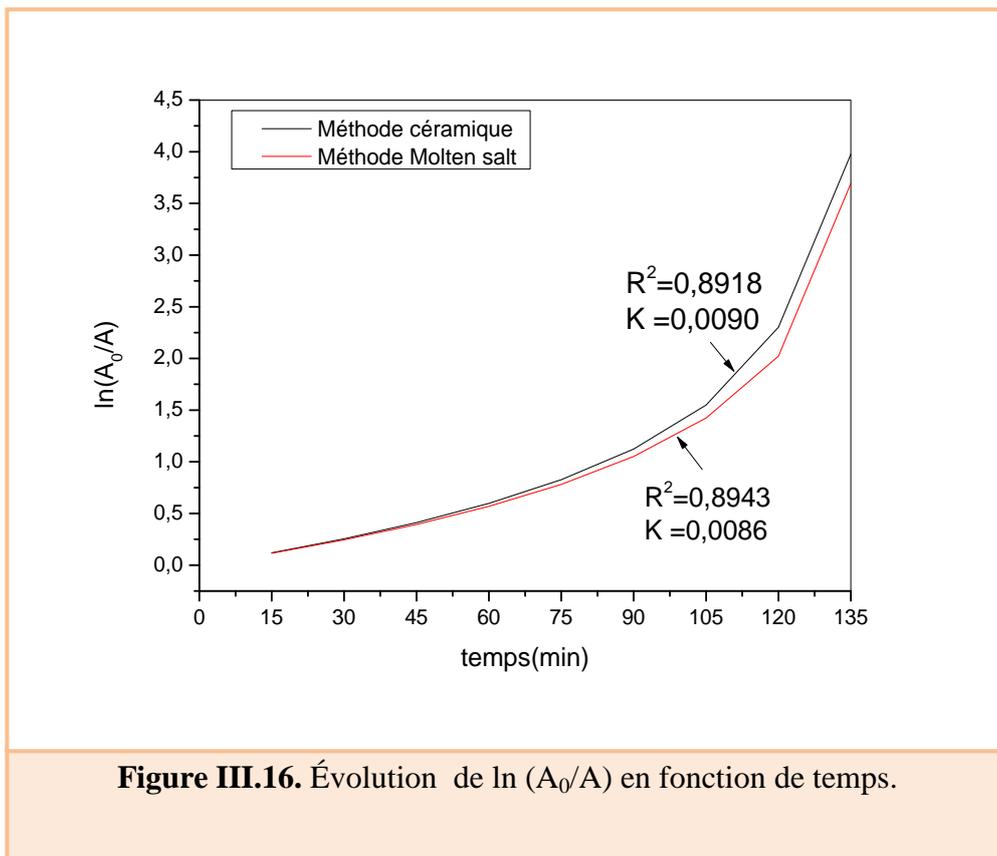
Le traçage de  $\ln (A_0/A)$  en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à  $k_{app}$ . La **Figure III.16**. Ci-dessous illustre le traçage de  $\ln (A_0/A)$  en fonction du temps dans les conditions optimales pour les deux photocatalyseurs. La régression linéaire  $R^2$  et la constante de vitesse pseudopremière ordre  $k(\text{min}^{-1})$  des deux échantillons est déduite du tracé de la courbe  $\ln (A_0/A) = f(t)$

Les valeurs des  $\ln (A_0/A)$  sont illustrées dans le **tableau III.4**.

# CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

**Tableau III.4.** Les valeurs  $\ln(A_0/A)$  des solutions

t(min)	15	30	45	60	75	90	105	120	135
$\ln(A_0/A)$									
M.Céramique	0.1193	0.2549	0.4117	0.5978	0.8266	1.1239	1.5488	2.3025	3.9765
$\ln(A_0/A)$									
M.molten salt	0.1148	0.2445	0.3935	0.5688	0.7815	1.0519	1.4238	2.0223	3.6938



**Figure III.16.** Évolution de  $\ln(A_0/A)$  en fonction de temps.

La **figure III.16** présente la variation du taux de dégradation en fonction du temps pour les différentes méthodes de synthèse du catalyseur utilisé.

D'après l'allure des courbes, on peut dire que le taux de dégradation augmente pour la méthode céramique.

## CHAPITRE 03: Résultats et Discussions

---

### Références bibliographiques

- [1] G. Pecchi et sescoll, “Structural ,magnetic and catalytic properties of perovskite type mixed oxides La Mn $_{1-y}$  Coy O $_3$ (y=0.0 ,0.1,0.3 ,0.5 ,0.7,0.9,1.0) ”, J of Mol .Ctaly. A., Chem. 282, 2008, pp. 158-166 .
- [2] Doreir BENZEBEIRI, Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZTdetype pérovskite Pb $_{1-x}$ Ca $_x$ [(Zr $_{0.53}$ , Ti $_{0.47}$ ) $_{0.75}$ Sb $_{0.25}$ ]O $_3$ , Mémoire de magistère, Université de Constantine,2012.

# *Conclusion générale*

# CONCLUSION GENERALE

---

## Conclusion générale

Dans ce travail une nouvelle solution de type perovskite de formule chimique  $BaWTiO_3$  a été synthétisée par deux méthodes de synthèse céramique et sel fondu.

Pour voir l'effet de la méthode de synthèse sur les caractéristiques structurale et photocatalytiques, différentes techniques d'analyse ont été utilisées telles que, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et l'UV-Visible afin de caractériser nos composés.

L'analyse du diagramme de diffraction a bien montré l'existence d'une solution solide totale. Toutefois, nous avons pu déceler la présence d'une deuxième phase très faible. L'identification du spectre de poudre a montré qu'il s'agit de  $BaWO_4$ .

L'analyse des échantillons par infrarouge signale que les vibrations caractéristiques d'un composé perovskite de formule  $BaWTiO_3$  sont présents.

Les résultats de la spectroscopie UV-Visible ont montré que l'ensemble de la solution solide obtenue se comporte comme de bons catalyseurs solides pour la dégradation du colorant. En effet, le colorant a été dégradé avec un pourcentage atteignant 98%. Cette étude a montré que la solution solide synthétisée peut être utilisée comme catalyseurs pour l'élimination du colorant bleu de méthylène d'une manière très efficace.

Notre but de ce mémoire a été de faire la comparaison entre les deux méthodes de synthèse, la méthode céramique et la méthode sel fondu. Les résultats ainsi obtenus, nous ont permis de suggérer la préparation par la méthode céramique pour obtenir des meilleures propriétés photocatalytiques.

*Annexe*

## Annexe n°1

### Name and formula

Reference code: 98-009-9737  
Compound name: Barium Titanate  
Common name: Barium Titanate  
Chemical formula: Ba<sub>1</sub>O<sub>3</sub>Ti<sub>1</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal  
Space group: P 4 m m  
Space group number: 99

a (Å): 4,0020  
b (Å): 4,0020  
c (Å): 4,0320  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 6,00  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 64,58  
Z: 1,00

RIR: 8,03

### Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic  
Quality: User From Structure (=)

### Comments

Creation Date: 01/04/2005  
Modification Date: 30/12/1899  
Original ICSD space group: P4MM. Nanocrystal. X-ray diffraction (powder)  
Structure type: PbTiO<sub>3</sub>. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied  
The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-074-4540  
Structure type: PbTiO<sub>3</sub>  
Recording date: 4/1/2005  
ANX formula: ABX<sub>3</sub>  
Z: 1  
Calculated density: 6  
R value: 0.0493  
Pearson code: tP5  
Wyckoff code: c b2 a  
Structure TIDY: TRANS -x,-y,-z origin 1/2 1/2 .46300  
Publication title: Structural study of nano Ba Ti O<sub>3</sub> powder by Rietveld refinement  
ICSD collection code: 99737

Structure: PbTiO<sub>3</sub>

Chemical Name: Barium Titanate

Second Chemical Formula: Ba (Ti O<sub>3</sub>)

## References

Structure:

Ryu Kwon-Sang;Jung Jae Kap;Kim Yong-II, *Materials Research Bulletin*, **39**, 1045 - 1053, (2004)

## Peak list

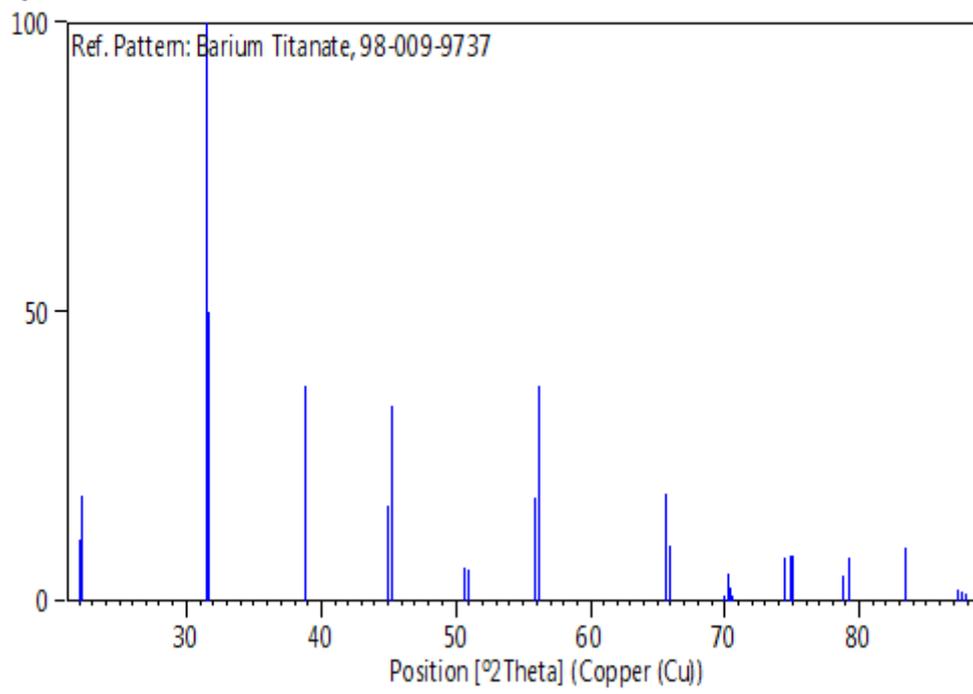
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	4,03200	22,028	10,5
2	0	1	0	4,00200	22,195	18,1
3	0	1	1	2,84039	31,471	100,0
4	1	1	0	2,82984	31,591	49,9
5	1	1	1	2,31629	38,848	37,1
6	0	0	2	2,01600	44,927	16,4
7	0	2	0	2,00100	45,282	33,9
8	0	1	2	1,80046	50,661	5,9
9	0	2	1	1,79241	50,904	5,3
10	1	2	0	1,78975	50,985	4,7
11	1	1	2	1,64194	55,957	17,9
12	1	2	1	1,63583	56,184	37,3
13	0	2	2	1,42019	65,693	18,6
14	2	2	0	1,41492	65,969	9,7
15	0	0	3	1,34400	69,939	0,8
16	1	2	2	1,33842	70,274	4,8
17	2	2	1	1,33510	70,474	2,2
18	0	3	0	1,33400	70,541	1,0
19	0	1	3	1,27407	74,400	7,7
20	0	3	1	1,26648	74,922	7,8
21	1	3	0	1,26554	74,987	8,0
22	1	1	3	1,21403	78,765	4,4
23	1	3	1	1,20746	79,278	7,7
24	2	2	2	1,15814	83,383	9,1
25	0	2	3	1,11570	87,327	2,0
26	0	3	2	1,11250	87,642	1,5
27	2	3	0	1,10996	87,894	1,3

## Structure

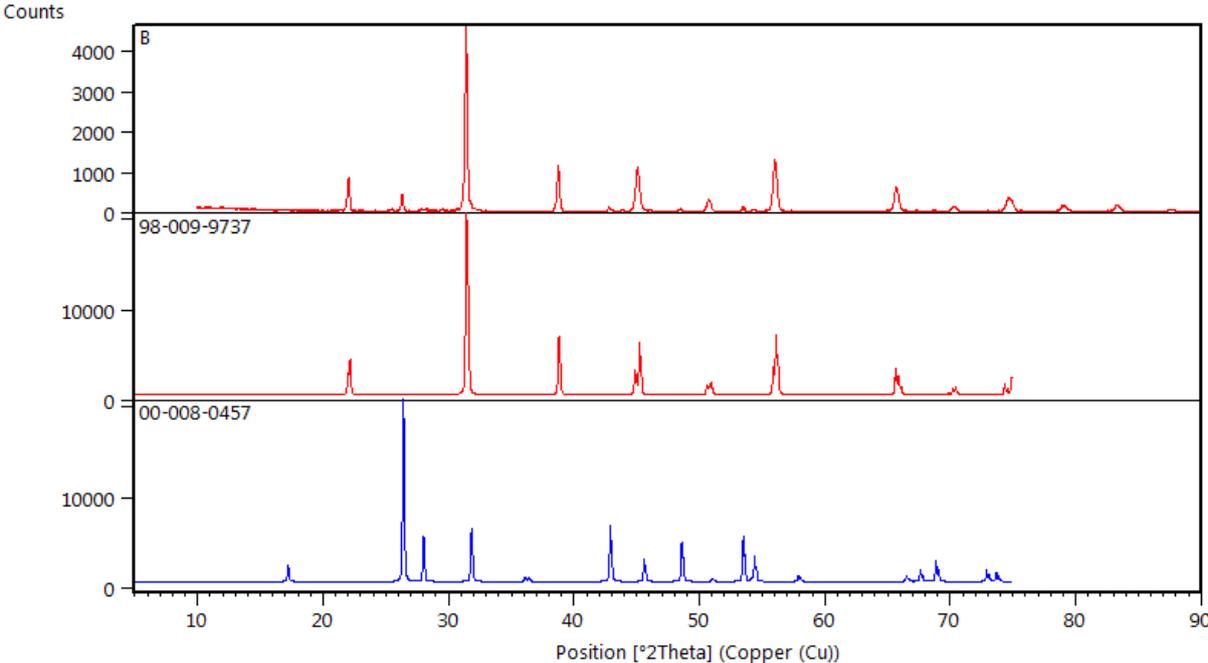
No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,50000	0,00000	0,01900	0,5369	1,0000	2c
2	O2	O	0,00000	0,00000	0,57400	0,0869	1,0000	1a
3	TI1	Ti	0,00000	0,00000	0,00000	0,2132	1,0000	1a
4	BA1	Ba	0,50000	0,50000	0,53700	0,1579	1,0000	1b

## Stick Pattern

Intensity [%]



Annexe n°2



## Résumé

Ce travail concerne l'étude de la composé  $Ba_{1-x}W_xTiO_3$  avec  $x = 0.03$  fait partie de la famille des pérovskites  $ABO_3$ . L'objectif principal de ce mémoire repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et photocatalytique des composés  $BaWTiO_3$ . Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse céramique et la méthode sel fondu. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse IR à transformé de Fourier et la photocatalyse.

L'analyse par DRX à permet de conclure qu'une température de calcination de  $850^\circ C$  est suffisante pour l'obtention de  $BaWTiO_3$  pur et bien cristallisée. L'analyse IR pour les deux composés montre une bande de forte intensité entre  $450 - 850\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation de B-O de la structure pérovskite  $ABO_3$ . Le matériau synthétisé par la méthode céramique présent de meilleures propriétés photocatalytiques.

**Mots clés:** Méthode céramique, Méthode Molten salt, pérovskite, céramique, photocatalytique, DRX, IR, BM.

## Abstract:

This work concerns the study of the compound  $Ba_{1-x}W_xTiO_3$  with  $x = 0.03$  is part of the  $ABO_3$  perovskite family. The main objective of this thesis is based on the synthesis, structural and photocatalytic characterization of  $BaWTiO_3$  compounds. The samples chosen for this study were prepared by the ceramic synthesis method and the molten salt method. Different characterization techniques have been used such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform IR analysis and photocatalysis.

The analysis by XRD to allows concluding that a calcination temperature of  $850^\circ C$  is sufficient to obtain pure and well crystallized  $BaWTiO_3$ . IR analysis for both compounds shows a strong band between  $450 - 850\text{ cm}^{-1}$  attributed to B-O stretching vibrations of the  $ABO_3$  perovskite structure. The material synthesized by the ceramic method has better photocatalytic properties.

**Keywords:** Ceramic method, Molten salt method, perovskite, Ceramic, photocatalytic, XRD, IR, BM.