



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

MÉMOIRE DE MASTER

SCIENCES DE LA MATIERE
CHIMIE
CHIMIE DES MATERIAUX

Réf. : /CH2020

Présenté et soutenu par :
BOUREGHDA Hicham et BOUTA Najmeddine

Le : mardi 29 Septembre 2020

Synthèse et caractérisation des compositions fluoropérovskites de type PZT : $(1-x)$ PZT - x SrF₂

Jury :

Dr	DJANI Fayçal	MCA	Université de Biskra	Président
Dr	MAKHLOUFI Rachid	MCB	Université de Biskra	Encadrant
Dr	CHADLI Abd El Hakim	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019/ 2020

REMERCIEMENTS

Ce travail à été réalisé au laboratoire de chimie de l'université **Mohamed Khider de Biskra**. Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.....

La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur **MAKHOLOUFI Rachid** pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Je tiens à remercier également les membres du jury Dr. **DJANI Fayçal**, Dr. **CHADLI Abd El Hakim** d'avoir bien voulu juger mon travail.

Nos remerciements vont aussi, à tous les techniciens de laboratoire de chimie à l'université de Biskra pour leur l'aide.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans nos études.

Notre plus grand merci revient naturellement à nos collègues pour toutes les innombrables discussions fructueuses qui nous ont toujours aidés à progresser dans notre travail.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

A Dieu Le Tout Miséricordieux, ton amour, ta miséricorde et Tes grâces à mon endroit m'ont fortifiée dans la persévérance et l'ardeur au travail.

A mon Père, en vous, je vois un père dévoué à sa famille. Ta présence en toute circonstance m'a maintes fois rappelé le sens de la responsabilité.

A ma Mère, en vous je vois la maman parfaite, toujours prête à se sacrifier pour le bonheur de ses enfants. Merci pour tout.

A tous mes ami(e)s en particulier mon amie bouta nadjmeddine

A mes sœurs Qui je le sais ma réussite est très importante pour vous. Que Dieu vous paye Pour tous vos bienfaits.

A toute la promo de 2^{ème} année master chimie des matériaux 2019-2020

Hichem

Dédicace

Je dédie ce modeste travail au coeur plein de tendresse et l'amour à mes très chers parents qui sont sacrifient pour mon bonheur et ma réussite pendant mes études.

Mes chers frères et sœur pour m'encourager.

Mes meilleurs amis en particulier mon amie boureghda hichem.

Pour leur aide, leur temps, leurs encouragements, leur assistance et soutien.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A toute la promo de 2ème année master chimie des matériaux 2019-2020

najmeddine

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste de tableaux

Introduction Générale..... 01

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.I.Introduction..... 04

I.II. Définitions et notions fondamentales 04

I.III. La piézoélectricité..... 05

I. IV Les zircono-titanate de plomb (PZT)..... 06

I. IV.1.Introduction..... 06

I. IV.2. Structure..... 06

I. IV.3. Condition de stabilité de la structurale pérovskite..... 07

I. IV.3.1. Condition d'électroneutralité..... 08

I. IV.3.2. Condition stoechiométrique..... 08

I.IV.3.3. Condition géométrique..... 08

I.IV.4 solution solide de PZT..... 09

I.IV.5 Diagramme de phase des solutions solides de PbZrO₃ et PbTiO₃..... 09

I.V. LA PHOTOCATALYSE..... 10

I.V.1. Généralités..... 10

a) L'activation du photocatalyseur se déroule en trois étapes 10

b) La réaction catalysée..... 11

I.V.2 Les colorants 11

I.V.2.1 Orange de méthylène (OM)..... 12

I.VI.2.2 Bleu de methylene..... 13

I.VI.2.3 Le violet de gentiane (GV)..... 14

Références bibliographiques 16

CHAPITRE II TECHNIQUE EXPEREMENTALE

II.1. Introduction..... 19

II.2. La méthode céramique..... 19

II.2.1. Les matières premières..... 20

II.2.2. Mélange et broyage	21
II.2.3. Calcination.....	21
II.2.4. Rebroyage	22
II.2.5.La mise en forme.....	22
II.2.6. Le frittage	23
II.3. Méthodes de caractérisation.....	25
II.3.1. Analyse par DRX.....	25
II.3.1.1. Principe d'obtention des spectres.....	25
II.3.2. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR).....	27
Références bibliographiques.....	29
CHAPITRE III Synthèse et caractérisation de la solution solide PZT-SASF	
III.1. Introduction.....	31
III.2. Synthèse.....	31
III.2.1 Matières premières (Produits de départ).....	31
III.2.2 Choix de Composition.....	32
III.2.3 Préparation des poudres.....	34
1)Mélange et Broyage.....	34
2)Calcination et rebroyage.....	36
3)Mise en forme et frittage.....	38
III.3.Techniques de caractérisation.....	39
III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X.....	39
III.3.1.1 Les poudres PZT-SASF calcinées.....	40
III.3.2 Etude de l'activité photocatalytique de PZT-SASF.....	44
III.3.2.1 Protocole expérimental de synthèse.....	44
III.3.2.2 Résultats et discussion.....	46
La photodégradation du Bleu de méthylène (BM) par PZT-SASF $x=0.04$	46
Références bibliographiques	47
Conclusion Générale.....	48

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Effet piézoélectrique directe.....	05
Figure I.2	Effet piézoélectrique inverse.....	06
Figure I-3	Structure de la pérovskite.....	07
Figure I.4	diagramme de phase du Pb (ZrxTi1-x)O3 La zone grise est la zone morphotropique	10
Figure II.1	Organigramme de l'élaboration d'une céramique.....	19
Figure II.2	Schéma des cycles de calcination.....	21
Figure II.3	Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.....	23
Figure II.4	Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique.....	24
Figure II.5	Schéma d'un diffractomètre à compteur.....	26
Figure II.6	Exemple d'indexation.....	27
Figure II.7	Spectrophotomètre infrarouge Shimadzu.....	28
Figure III.1	Les étapes d'élaboration et de caractérisation de la solution solide	33
Figure III.2	Homogénéisation du mélange réactionnel par agitation magnétique	34
Figure III.3	Etuve.....	35
Figure III.4	Broyage par mortier en porcelaine.....	35
Figure III.5	four programmable.....	36
Figure III.6	creusets en alumine.....	36
Figure III.7	rebroyage par mortier en porcelaine.....	37
Figure III.8	calcination à 1100 ° C.....	37
Figure III.9	Outil de compactage et préparation des pastilles	38
Figure III.10	Cycle thermique du frittage.....	39

Figure (III.11)	Diagrammes de diffraction typiques des phases : Tétragonale (T) et Rhomboédrique (R) dans la région angulaire de diffraction, 42-46, en 2θ	39
Figure (III.12)	Diffractionogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0$	40
Figure (III.13)	Diffractionogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.02$	41
Figure (III.14)	Diffractionogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.04$	41
Figure (III.15)	Diffractionogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.06$	42
Figure (III.16)	Diffractionogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.08$	42
Figure (III.17)	Diffractionogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.1$	43
Figure(III-18)	Les Diagrammes de rayons X pour tous échantillons PZT-SASF calcinées à 1000 et 1100°C.....	43
Figure III.19	montage utilisée pour Etude de l'activité photocatalytique de PZT- SASF.....	45
Figure III.20	Spectres UV-Vis de la solution de BM en fonction du temps de contact avec le photocatalyseur	46

Liste de tableaux

Tableau I.1 :	Propriétés physico-chimiques et la structure de l'orange de méthylène.....	12
Tableau I.2 :	propriétés physico-chimiques et la structure du bleu de méthylène.....	13
Tableau I.3 :	propriétés physico-chimiques et la structure du violet de gentiane.....	14
Tableau III.1 :	Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses.....	31
Tableau III.2 :	Compositions choisies pour notre étude.....	32
Tableau III.3 :	Région de coexistence des phases Tétraogonale –rhomboédrique l'indexation des plans correspondant.....	44

Introduction Générale

La piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité sont connues depuis de nombreuses années. Le phénomène électrique qui résulte de l'action d'une contrainte mécanique sur certains cristaux fut observé qualitativement, pour la première fois en 1871 par l'Abbé René Just HAUY. L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène fut entreprise par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880, à qui l'on attribue la découverte de l'effet piézoélectrique direct.

L'effet piézoélectrique inverse fut énoncé théoriquement par LIPMAN en 1881 et vérifié expérimentalement la même année par les frères Curie. Les premières applications industrielles apparaissent pendant la première guerre mondiale avec le générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine mis au point par Paul LANGEVIN. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramiques de titanate de baryum. Quelques années plus tard, des céramiques formées de solutions solides de Zirconate-titanate de plomb (PZT) de formule de base $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [1].

Les céramiques titano-zirconate de plomb dites PZT [2, 3], de structure pérovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ se distinguent de tous les autres matériaux par la nature covalente et/ou ionique des liaisons entre les atomes qui les constituent, leur conférant une résistance élevée, une grande stabilité thermique et chimique (de l'ordre de 1400 °C à 1500 °C) (bonne isolation thermique). En effet, elles conservent des propriétés mécaniques acceptables. Les propriétés remarquables des céramiques rendent leurs applications très attractives. En revanche, la fragilité, la faible ténacité et la faible résistance aux chocs de ces matériaux sont les points les plus critiques concernant leur utilisation.

De nombreux travaux effectués ces dernières années sur les céramiques piézoélectriques PZT attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morphotropique de phase (FMP) [4], où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevées de la constante diélectrique et du facteur du couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique [5]. Des études ont montré que les dopants conduisent au déplacement de cette frontière [6]. En fait un changement quelconque par dopage au moyen d'oxydes métalliques ou par substitution des éléments, déplace la frontière morphotropique vers la droite ou vers la gauche. Cependant la zone de coexistence des deux phases

ferroélectriques est sensible aux additifs. Bien qu'il y ait de nombreux travaux sur la localisation de la frontière morphotropique de phase, il existe des controverses considérables au sujet de la nature et la composition exacte de cette frontière.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de dopage par le Fluorure de strontium (SrF_2) dans la solution solide de type PZT : $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43})(\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_3$

Ce mémoire se compose, après une introduction générale, de trois chapitres :

Le chapitre I, est consacré à une présentation générale sur la piézoélectricité ainsi qu'à une revue bibliographique sur le comportement des céramiques type PZT sous fortes sollicitations.

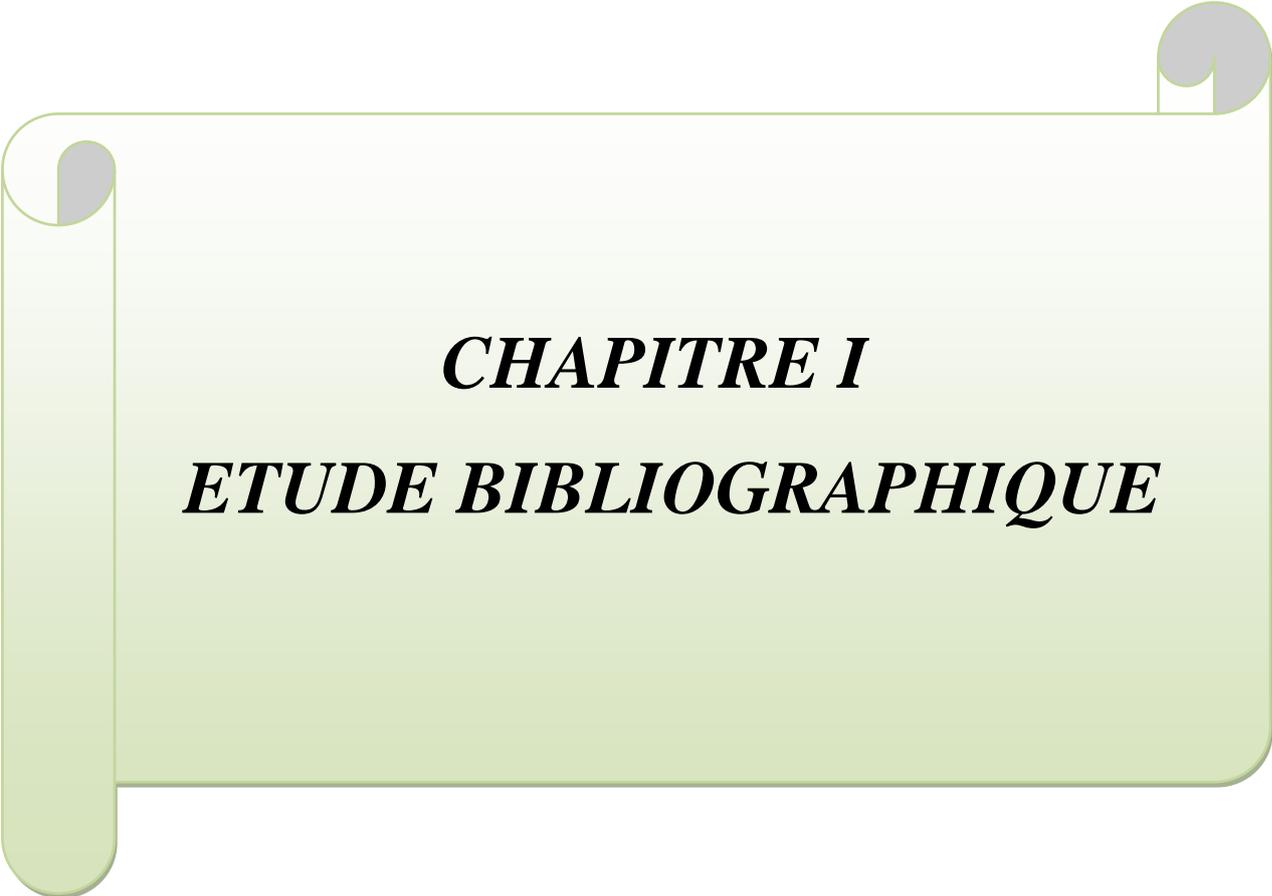
Le chapitre II, est consacré à la présentation des techniques expérimentales pour l'élaboration des échantillons par voie classique de synthèse à l'état solide ; la caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre et les différentes techniques expérimentales pour les caractérisations physiques.

Le chapitre III, présente les résultats obtenus lors de cette étude et leur discussion.

Enfin, la conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

Références bibliographiques

- [1] **E. Boucher.** Thèse de doctorat. Lyon (2002).
- [2] **B. Jaffe, S. Roth and S. Marzullo, J.Res. Natl Bur.** Standard vol.55, 1995, pp. 239-54.
- [3] **B. Jaffe, S. Roth and S. Marzullo,** “Proprieties of piezoelectric ceramics in solid solution series Lead Titanate-Lead-Zirconate-Lead oxide and Lead Titanate-Lead hafnate”, J.Res .Nat. Bur. Stand, Vol. 55, 1955, pp. 239-54.
- [4] **C. A. Randall, N. Kim, J. P. Kucera, W. Cao,T. R. Shrout, J.Am. Ceram.Soc.** 81[3] (1998) 677.
- [5] **L.B.Kong, J.Ma, H. T. Huang, W.Zhu et O. K. Tan.** Lead zirconate titanate ceramics derived from oxide mixture treated by high-energy ball milling process, Elsevier Science. 50 (2001) 129-133.
- [6] **X. P. Jiang, J. W. Fang, H. R. Zeng, B. J. Chu, G. R. Li, D. R. Chen, Q. R. Yin,** Elsevier, Materials Letters 44(2000)219-222.



CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.I. Introduction

Dans ce chapitre nous commençons d'abord par rappeler les définitions de céramique, et généralités sur la piézoélectricité, la structure et condition de stabilité de PZT et détaille l'effet photocatalytique.

I.II. Définitions et notions fondamentales :

Une définition très générale d'une céramique pourrait être la suivante: une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une structure complexe de grains et de joints de grains. [1]

Le terme générique de céramique recouvre des domaines aussi divers et variés que celui des céramiques traditionnelles (tuiles, briques, carreaux,...) ou que celui des céramiques dites techniques à application thermomécaniques ou électroniques (c'est bien entendu ce dernier domaine qui nous intéresse plus particulièrement). [2]

Les matériaux céramiques présentent une caractéristique essentielle par rapport à d'autres matériaux : les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en général très solidement liés entre eux par des liaisons fortes (ioniques et covalentes). [3]

Les céramiques jouent actuellement un rôle de plus en plus important, mettant à profil leurs propriétés électriques, électromécaniques, isolantes et optiques. [4,5]

Depuis près de 40 ans, les céramiques Zircono-Titanate de plomb de formule générale $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) sont étudiées et massivement utilisées comme matériaux actifs dans de nombreuses applications industrielles (condensateurs électriques, écouteurs, microphones, les générateurs d'impulsions, les capteurs et les actionneurs) en raison de leurs excellentes propriétés piézoélectriques, diélectriques, électromécaniques, remarquables et de leurs cout très bas.

Les zircono-titanate de Plomb(PZT) sont élaborés à partir d'une composition intermédiaire et d'un mélange binaire de $PbTiO_3$ et de $PbZrO_3$ dans la zone de coexistence appelée « frontière morphotropique de phase (FMP) ». Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique de la PZT. [6,7]

Les propriétés électromécaniques piézoélectriques des céramiques PZT ont été améliorées par l'adjonction d'additifs. [8,9]

I.III. La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique.

L'effet piézoélectrique direct a été mis en évidence par Pierre et Jacques Curie en 1880 [10]. Cet effet se produit pour certains matériaux dont la réponse à l'application d'une contrainte mécanique est sous forme d'une polarisation électrique (**Figure I.1**).

L'effet piézoélectrique inverse est caractérisé par déformation (expansion ou contraction) suite à l'application d'un champ électrique, dont la nature dépend de la direction du champ électrique (**Figure I.2**). Il a fallu attendre 1946 pour que **Cady** propose une définition précise liant propriétés piézoélectriques et symétrie cristalline :

« Polarisation électrique produite par des contraintes mécaniques dans les cristaux se rapportent à certaines classes, la polarisation étant proportionnelle à la contrainte, et changeante de signe avec la contrainte électrique» [11].

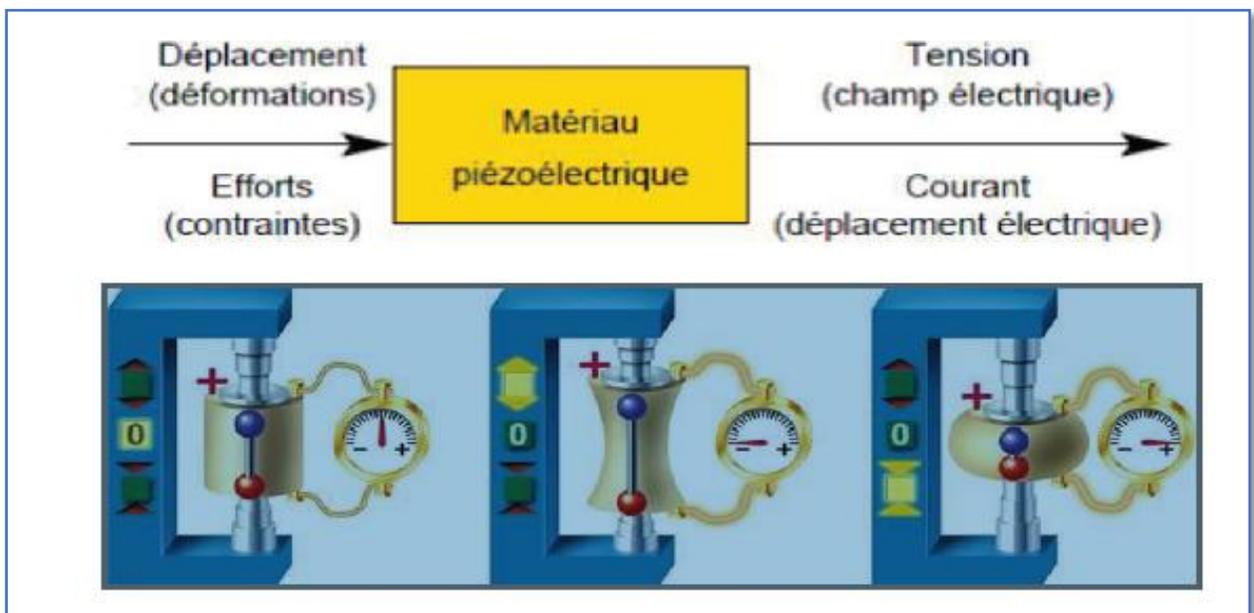


Figure I.1: Effet piézoélectrique direct.

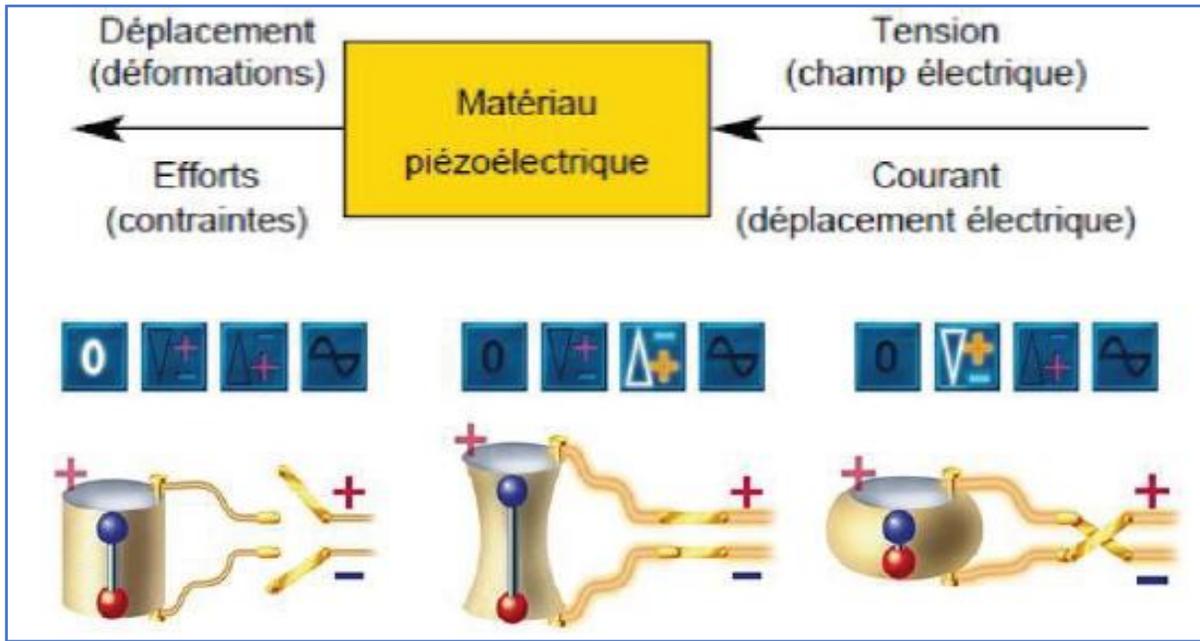


Figure I.2 : Effet piézoélectrique inverse.

I. IV Les zircono-titanate de plomb (PZT)

I. IV.1. Introduction

Parmi les matériaux ferroélectriques se trouve la famille des structures pérovskites. Il existe notamment les matériaux ferroélectriques à base de zirconate titanate de Plomb de formule chimique de forme $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ appelée plus communément PZT, les premières matériaux ont été élaborés en 1954, des excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mise en évidence par **Jaffe, Roth et Mazello [12-14]**. Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, parce que plus performant, ils ont remplacé dans de nombreux cas les céramiques de titanate de baryum $BaTiO_3$ [15].

I. IV.2. Structure

Le Zircono-Titanate de Plomb PZT possède une structure semblable à la structure de $CaTiO_3$, donc elles sont apparentées à la pérovskite. La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 , ou les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations B au centre du cube et les atomes d'oxygène au centre des chacune des faces. La valence des cations du site

A (Pb^{2+}) est comprise entre +1 et +3 et de coordination 12, et celles des cations du site B (le couple $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$) entre +3 et +6 et de coordination 6.

Le **figure I-3** est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le plomb à l'origine. Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 .

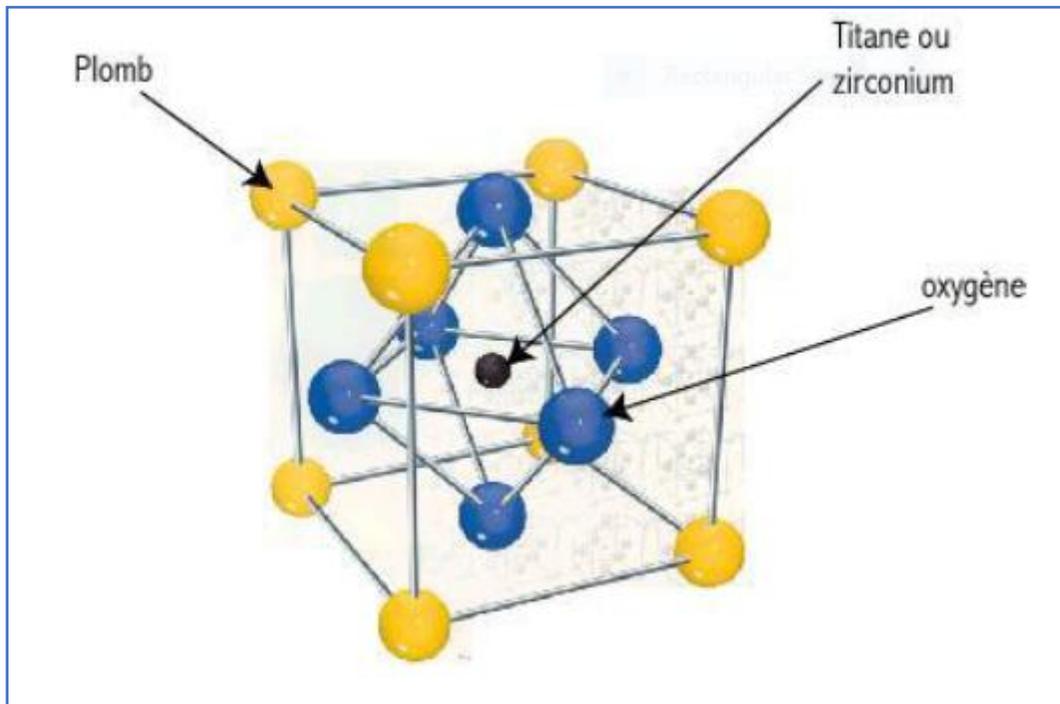


Figure I-3 : Structure de la pérovskite.

Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B, dans le cas des PZT :

A : $\text{Pb}^{2+} = 0,132 \text{ nm}$, **B** : Ti^{4+} ou $\text{Zr}^{4+} = 0,068 \text{ nm}$ et $0,08 \text{ nm}$ respectivement.

I. IV.3. Condition de stabilité de la structurale pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale $(\text{A}_1\text{A}_2\text{A}_3\dots\text{A}_n) (\text{B}_1\text{B}_2\text{B}_3\dots\text{B}_m) \text{X}_3$, dont la plus simple est ABX_3 , possède la structure type pérovskite, il doit satisfaire trois types de conditions.

I. IV.3.1. Condition d'électroneutralité

$$\sum X_{Ai} Z_{Ai} + \sum X_{Bj} Z_{Bj} = 3 |q|$$

Où :

X_{Ai} et Z_{Ai} étant la fraction de moles et la charge des cations A_i respectivement.

X_{Bj} et Z_{Bj} étant la fraction de moles et la charge des cations B_j respectivement.

q étant la charge de l'ion X ($q = -2$ pour $X = O$, $q = -1$ pour $X = F$).

I. IV.3.2. Condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^n X_{Ai} = 1 \quad \text{Avec } 0 < X_{Ai} < 1 \quad \text{et} \quad \sum_{j=1}^m X_{Bj} = 1 \quad \text{avec } 0 < X_{Bj} < 1$$

I.IV.3.3. Condition géométrique

Supposons que tous les ions sont des sphères rigides (**figure I.3**), le paramètre du réseau a de la pérovskite cubique idéale (sans aucune distorsion) est donné par la relation suivante :

$$a = 2(\bar{R}_A + R_x) / \sqrt{2} \quad \dots\dots\dots(1)$$

ou $a = 2(\bar{R}_B + R_x) \quad \dots\dots\dots(2)$

La stabilité de la structure pérovskite peut être décrite géométriquement comme le rapport d'équations (1) / (2) et est défini par le facteur de tolérance t .

$$t = \frac{2(\bar{R}_A + R_x) / \sqrt{2}}{2(\bar{R}_B + R_x)}$$

ou $\bar{R}_A = \sum_{i=1}^n X_{Ai} * R_{Ai}$ moyenne des rayons des ions A.

$\bar{R}_B = \sum_{j=1}^m X_{Bj} * R_{Bj}$ moyenne des rayons des ions B.

I.IV.4 solution solide de PZT

Les zircono-titanates de plomb (PZT) sont élaborés à partir d'un mélange binaire de PbTiO_3 et de PbZrO_3 . En effet, le mélange de PbTiO_3 ferroélectriques et de PbZrO_3 antiferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celles des composés initiaux. [16] Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de PbZrO_3 52% / PbTiO_3 48% qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques.

I.IV.5 Diagramme de phase des solutions solides de PbZrO_3 et PbTiO_3

Au dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise, en dessous de cette température T_c , différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti. Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux zirconium noté « X » dans la formule générique : $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

$X > 0.55$ c'est le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.

$X < 0.45$ c'est le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure tétragonale (quadratique).

$0.45 < X < 0.55$ c'est un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme morphotropique. C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleurs.

La **Figure I.4** donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de titanate de plomb en solution solide dans le zirconate de plomb, les deux étant miscibles en toute proportion.

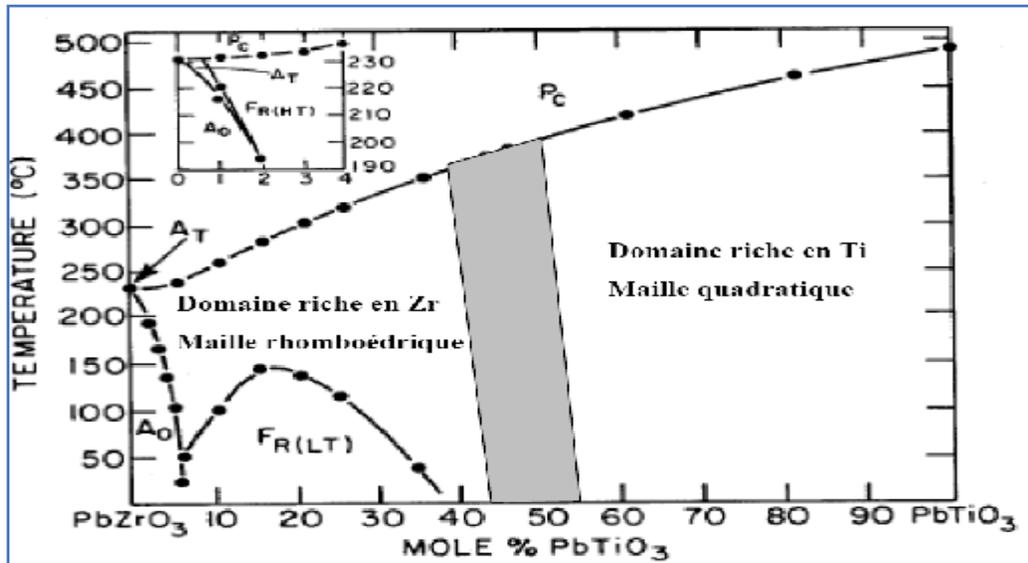


Figure I.4 diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

La zone grise est la zone morphotropique

I.V. La photocatalyse

I.V.1. Généralités

La photocatalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. En photocatalyse, la substance catalytique est solide et les réactifs sont liquides ou gazeux. La photocatalyse se distingue de la catalyse par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer un rayonnement électromagnétique au solide photocatalyseur pour qu'il devienne actif [17]. La photocatalyse peut donc se décomposer en deux phénomènes qui interviennent simultanément :

a) L'activation du photocatalyseur se déroule en trois étapes :

- 1/ Absorption des photons par le photocatalyseur.
- 2/ Création de paires (électron/trou) photo-induites dans le photocatalyseur.
- 3/ Migration des paires (électron/trou) vers la surface du photocatalyseur.

Lors de cette migration, une majeure partie des paires (électron/trou) se recombinent avant d'atteindre la surface [18].

b) La réaction catalysée.

Afin d'accélérer une réaction par photocatalyse, il convient de disposer d'un solide capable d'absorber un rayonnement électromagnétique et de former le meilleur rendement possible des paires (électron/trou), qui se rendront disponibles pour les réactions en phase adsorbée.

Par ailleurs, ce solide doit présenter une bonne aptitude à l'adsorption afin de pouvoir adsorber un grand panel de substances. Plusieurs oxydes de métaux de transition, des semiconducteurs (ZrO_2 , SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS), absorbent des rayonnements lumineux d'énergies comprises entre 2,2 et 3,8 eV. De ce fait et du fait qu'ils sont semiconducteurs, ils sont capables de restituer l'énergie sous forme de paires électron/trou. Ces oxydes sont par conséquent susceptibles de photocatalyser un grand nombre de réactions chimiques [19,20]. L'efficacité de ces oxydes de transition a déjà été testée [21,22].

Cependant, le dioxyde de titane est le plus étudié et le plus utilisé, pour plusieurs raisons : sa disponibilité sur le marché, son prix et sa stabilité. Sa moindre toxicité par rapport à d'autres oxydes est également un critère qui justifie son choix comme photocatalyseur ; il est ainsi couramment employé dans la formulation de médicaments. Cependant, sa toxicité au niveau des voies respiratoires (inhalation de nanoparticules) a été récemment sujette à controverse. TiO_2 est donc considéré comme le meilleur photocatalyseur car il présente la meilleure efficacité vis-à-vis du plus grand nombre de réactions [23].

I.V.2 Les colorants :

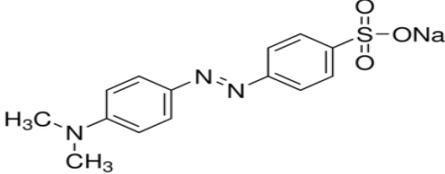
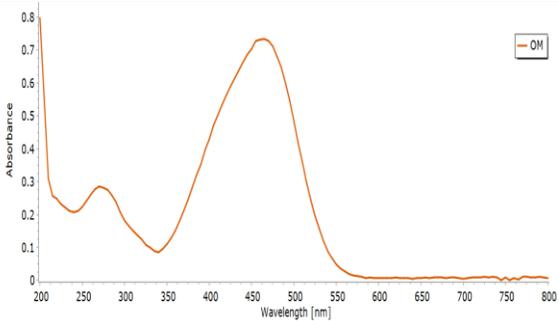
Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

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

I.V.2.1 Orange de méthylène (OM)

L'orange de méthylène est un colorant commercial de la famille des azoïques, largement utilisé dans l'impression et de la coloration des textiles en industrie. Des tests d'adsorption de ce colorant ont été réalisés [24]. Les colorants azoïques ont pour chromophore : le groupe N=N. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, il est distingué les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques. La molécule de l'azobenzène est la plus petite dans la famille des colorants azoïques.

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques et la structure de l'orange de methylene [25,26]

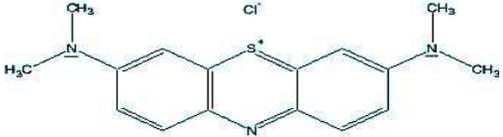
Structure chimique de l'orange de méthylène	
Nom chimique	acide p-diméthylamino-azobenzène-sulfonique
Nom commercial	13025 ou Acide Orange 52
Formule chimique	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S M=327.34 g.mol ⁻¹
Apparence	cristaux orange
Solubilité	5,20 g.l ⁻¹ dans l'eau à 19,85 °C
Longueur d'onde d'absorption max	 <p style="text-align: center;">465nm</p>
Solvant	l'eau

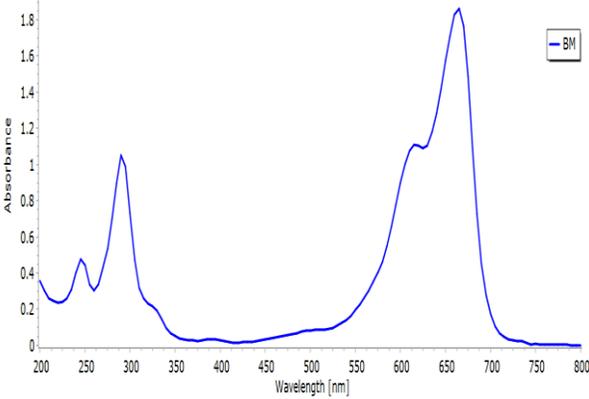
Couleur de OM	
---------------	--

I.VI.2.2 Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, "colorant cationique", est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthes [27]. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps, en vue d'évaluer les performances du charbon actif, avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux, et pour tester le pouvoir adsorbants de divers solides ainsi que pour déterminer leurs surfaces spécifiques. La formule développée et les caractéristiques du bleu de méthylène sont représentées dans le Tableau I.3

Tableau I.2 : Les propriétés physico-chimiques et la structure du bleu de méthylène [28,29]

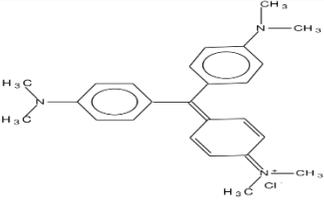
Structure chimique du bleu de méthylène	
Nom chimique	Chlorure de méthylthioninium
Nom commercial	52015 ou Basic Blue 9
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3S^{+}Cl^{-}$, M : $319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Température de décomposition	$\approx 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Apparence	cristaux bleu foncés
Solubilité	$50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ dans l'eau à $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ dans l'éthanol à $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

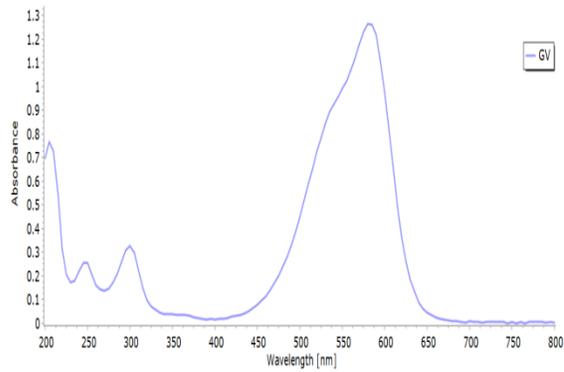
<p>Longueur d'onde d'absorption max</p>	 <p style="text-align: center;">664nm</p>
<p>Solvant</p>	<p>l'eau</p>
<p>Couleur de OM</p>	

I.VI.2.3 Le violet de gentiane (GV) :

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

Tableau I.3 : Les propriétés physico-chimiques et la structure du violet de gentiane [30]

<p>Structure chimique du violet de gentiane</p>	
<p>Nom chimique</p>	<p>Chlorure de méthylrosaniline</p>
<p>Nom commercial</p>	<p>42555 ou Basic violet 3</p>

Formule brute	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Température de décomposition	$\approx 215^\circ C$
Solubilité	$4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (eau, $25^\circ C$)
Longueur d'onde d'absorption max	
Couleur de GV	

Références bibliographiques

- [1] **S.LIEBUS**, couches minces ferroélectriques appliqués aux dispositifs microondes accordable en fréquence, thèse doctorat, université de limoges(2003).
- [2] **AGENCE RHONE-ALPES POUR LA MAITRISE DES MATRIAUX**, les céramiques techniques en Rhône-Alpes l'offre des laboratoires la demande industrielles. p 5,(2002).
- [3] **M.K.LEONARD, C.TANTIGATE AND A.SAFARI**, j,Am,ceram,soc, 80(1997)
- [4] **V.A.ISUPOV**, sov, phys, solide state 12(1997)p1084.
- [5] **M.R SOARES**, phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramic. Journal of European ceramic society 20 (2000) P 321,334 .
- [6] **A.P.SINGH, S.K.MISHA, D.PANDEY ,C.D.HASAD,R.LAL** ,low temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconate powders by a semi wet method .journal of materials science 28(1993)5050-5055.
- [7] **A. BOUTARFAIA, C. BOUDAREN, A.MOUSSER,S.E BOUAOUD**, céramiques international21(1995) 391.
- [8] **A.BOUTARFAIA, S.E BOUAOUD**, ceramics international22(1996) 281.
- [9] **CURIE. P, CURIE. J.** Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées. Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences Paris, 1880, Tome 91, p 294 et 295.
- [10] **R.C. Smith**, Smart Material Systems – Model development, Society of Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia (USA), 2005.
- [11] **W.G. Cady**, Piezoelectricity, McGraw-Hill, New York (USA), 1946.
- [12] **BENOIT GUIFARD** . Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré. Thèse doct . (1999).
- [13] **THOMAS SCHNEIDER**. Élaboration, étude et analyse par spectroscopie mlines de guide d'onde composites multicouches .Thèse doct. (2006).
- [14] **ZAHIRA GHALMI** . Contribution au développement d'un capteur ultrasonique pour mesurer l'épaisseur de la glace. Thèse.doct. (2006).

- [15] **Eric Boucher**. Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doct.13 Décembre (2002).
- [16] **JAFFE, B., COOK, W., JAFFE, H.** Piezoelectric ceramics. London: Academic Press, 1971. 317 p.
- [17] **O. Debono**, “Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils et suivi de leurs intermediaires reactionnels : etude en reacteurs statique et dynamique a des concentrations typiques de l’air interieur,” Ecole des Mines de Nantes, Francais, 2011.
- [18] **S. Ozaki, L. H. Zhao, T. Amemiya, K. Itoh, and M. Murabayashi**, “Gas-phase photocatalytic degradation of cis-1,2-dichloroethylene using titanium dioxide under near-UV-illumination,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 52, no. 2, pp. 81–89, 2004.
- [19] **C. Wu, Y. Yue, X. Deng, W. Hua, and Z. Gao**, “Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations,” *Catal. Today*, no. 93–95, pp. 863–869, 2004.
- [20] **J. M. Herrmann**, “Heterogeneous Photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,” *Catal. Today*, no. 53, pp. 115–129, 1999.
- [21] **S. Biswas, M. F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima**, “Influence of Cd/S ratio on photocatalytic activity of high-vacuum-annealed CdS–TiO₂ thin film.,” *Phys. status solidi (a)*, vol. 205, no. 8, p. 2028, 2008.
- [22] **J. Liqiang, X. Baifu, Y. Fulong, W. Baiqi, S. Keying, C. Weimin, and F. Honggang**, “Deactivation and regeneration of ZnO and TiO₂ nanoparticles in the gas phase photocatalytic oxidation of n-C₇H₁₆ or SO₂,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 275, no. 1–2, pp. 49–54, 2004.
- [23] **G.R. Bamwenda, T. Uesigi, Y. Abe, K. Sayama, and H. Arakawa**, “The photocatalytic oxidation of water to O₂ over pure CeO₂, WO₃, and TiO₂ using Fe³⁺ and Ce⁴⁺ as electron acceptors.,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 205, no. 1–2, pp. 117–128, 2001.
- [24] **S. Elbariji, M. Elamine, E. Habiba, H. Kabli, A. Lacherai, and A. Albourine**, “Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l’élimination des colorants industriels,” *C.R.chimie*, no. 9, pp. 1314 –1321, 2006.
- [25] **A.R.Khan, R. Ataulah, A. Al-Haddad, and J. Colloid**, *Interface Sci*, vol. 194. 1997, pp.154–165.

[26] **K. Rajeshwar, N.R. De Tacconi, and C.R. Chenthamarakshan**, “Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance,” *Chem. Mater.*, vol.13, no. 9, pp. 2765–2782, 2001.

[27] **S. Tahiri**, “Traitement et valorisation des déchets solides industriels,” Thèse de Doctorat Faculté des Sciences Ain Choch Casablanca, 2007.

[28] **C. Kaewprasit, H. Eric, N. Abidi, and J. P. Gourlot**, “Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology,” *J. Cott. Sci.*, vol. 173, no. pp 164–173, pp. 164–173, 1998.

[29] https://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu_de_m%C3%A9thyl%C3%A8ne

[30] https://fr.wikipedia.org/wiki/Violet_de_gentiane



CHAPITRE II
TECHNIQUE EXPERIMENTALE

II.1. Introduction

La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc.) [1]. La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet, d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène, pendant la mise en forme et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage [2].

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques [3] :

- La voie solide (méthode céramique).
- La voie liquide ou chimique.

Nous nous intéressons, ici, à la méthode céramique la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient.

Dans ce chapitre, nous exposons la préparation des échantillons et les principales méthodes d'analyse à l'état cristallin des matériaux **PZT**.

II.2. La méthode céramique

Dans sa forme la plus simple, 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 [4].



Figure II.1 : Organigramme de l'élaboration d'une céramique.

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.

Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire.

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [4, 5] :

- Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.
- La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien).
- L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stœchiométrie des réactifs).

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (dépourvu de fluctuation de composition), il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.

II.2.1. 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 [6].

II.2.2. Mélange et broyage

Le mélange des oxydes, appelés aussi précurseurs, se fait en milieu acétonique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, cela pendant deux heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80°C dans une étuve pendant deux heures, devenue poudre, elle est alors broyée dans un mortier en verre pendant six heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction par diffusion solide /solide plus rapide. Le choix de l'acétone est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange. [7].

II.2.3. Calcination

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique [8, 9]. On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. La calcination se fait dans des fours à régulation 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.

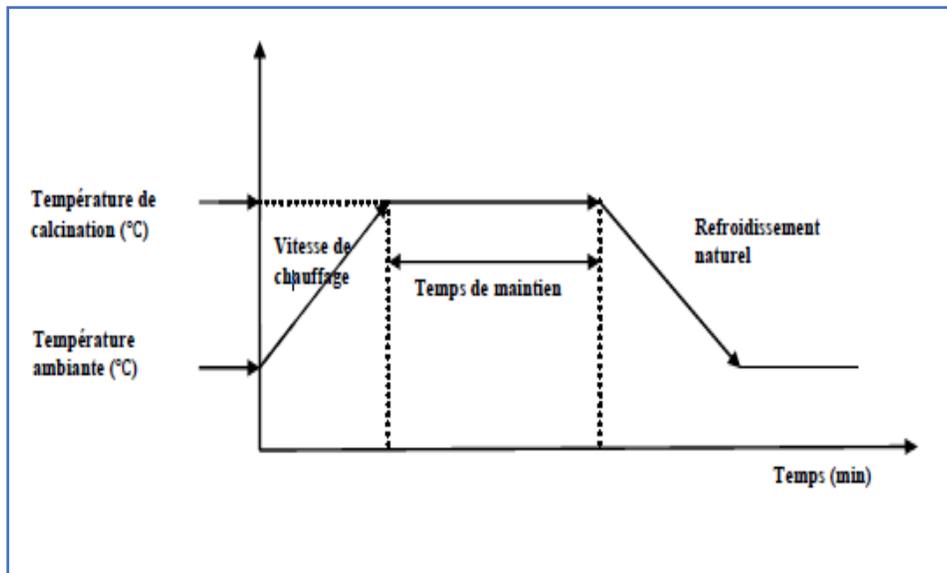


Figure II.2 : Schéma de cycle de calcination.

II.2.4. 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 [10].

II.2.5. 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 donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores inter-granulaires de la poudre initiale [6, 11, 12].

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 [6,12].

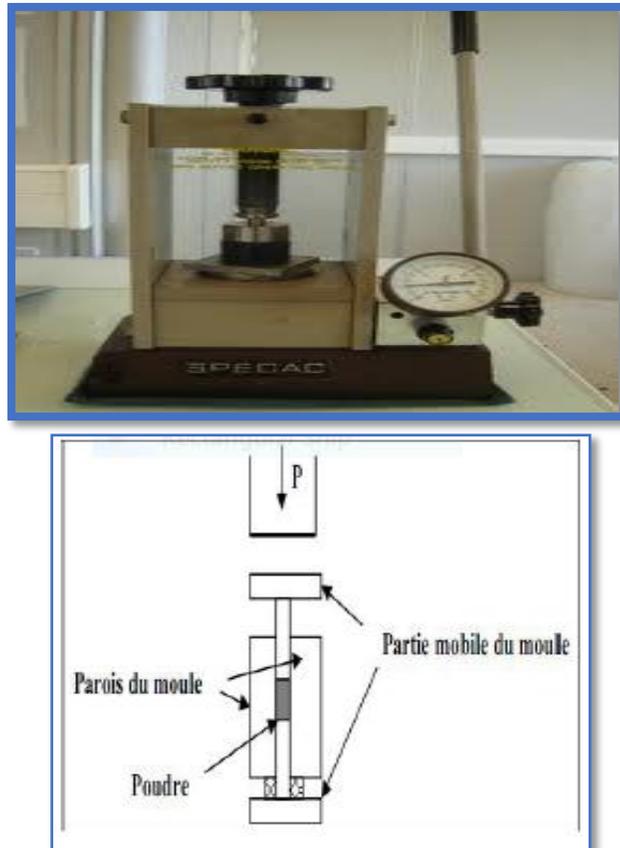


Figure II.3 : Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

II.2.6. 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 [12,13]**. 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 [6].

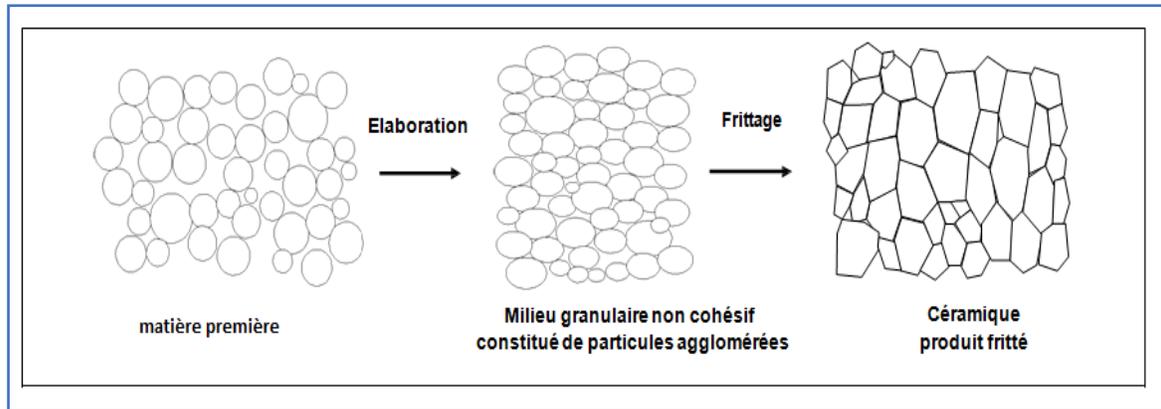


Figure II.4 : Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique.

La première étape du frittage correspond à la formation de ponts entre les grains. A l'issue de cette étape, la pièce présente une certaine tenue mécanique et l'ensemble des grains forment un squelette traversé de pores ouverts vers l'extérieur.

Au cours de l'étape suivante, les grains grossissent et les porosités ouvertes sont éliminées. Les mécanismes de densification mis en jeu au cours de cette étape sont nombreux et complexes. Ils nécessitent des déplacements de matière qui se font soit par diffusion en volume soit par diffusion en surface des grains. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente [14].

Donc le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [15]. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [16]. La température de frittage choisie est de : 1100 °C, 1150 °C, 1180 et 1200 °C, avec une vitesse de chauffage 2 °C/min, pendant deux heures.

Il est connu que l'ajout de petites quantités d'excès de PbO , $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ a pour effet l'augmentation de la densité des céramiques, et par conséquent l'amélioration des propriétés diélectrique du produit final [17, 18].

Lors du frittage de la céramique PZT, le problème majeur est la volatilité de l'oxyde de Plomb PbO . Il doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser leur volatilisation qui rend le matériau non stœchiométrique. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte

de frittage est établie en introduisant une pastille d'oxyde mixte (PbZrO_3 , PbTiO_3 , PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut. On préfère utiliser une poudre de PbZrO_3 car son activité au PbO est plus grande que celle du PbTiO_3 et du PZT

Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. Une petite tranche de PbZrO_3 est introduire à l'intérieur de creuset qui contient la poudre en Al_2O_3 . On isole la tranche de PbZrO_3 de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers PbZrO_3 . La poudre en Al_2O_3 qui entoure les échantillons à fritter sert également un rôle tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four. Après l'étape de frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2%.

II.3. Méthodes de caractérisation

II.3.1. Analyse par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une méthode commode pour identifier, différencier les diverses phases d'un mélange et déterminer leur domaine d'existence. La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiel à l'obtention des résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les trois informations principales obtenues a partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [19,20]:

- La position des raies.
- L'intensité des raies.
- La forme des raies.

II.3.1.1. Principe d'obtention des spectres

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fente Soller) et de fenêtre située avant et après l'échantillon. Ce dernier est place sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situe dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientation possibles des plans réticulaires (hkl).

Les particules étant orientés au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la fin à une diffraction, c'est-à-dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée.

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

d_{hkl} : distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

θ : Angle de diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

n : nombre entier (ordre de la diffraction).

Un détecteur mesure l'intensité de rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais a une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence (2θ), L'angle mesure par le déplacement de compteur sera donc (2θ). Un diaphragme a couteau permet d'éliminer l'effet parasite de faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 10^\circ$) le rayon diffracté est transmis sous forme de signale qui est amplifié est enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$.

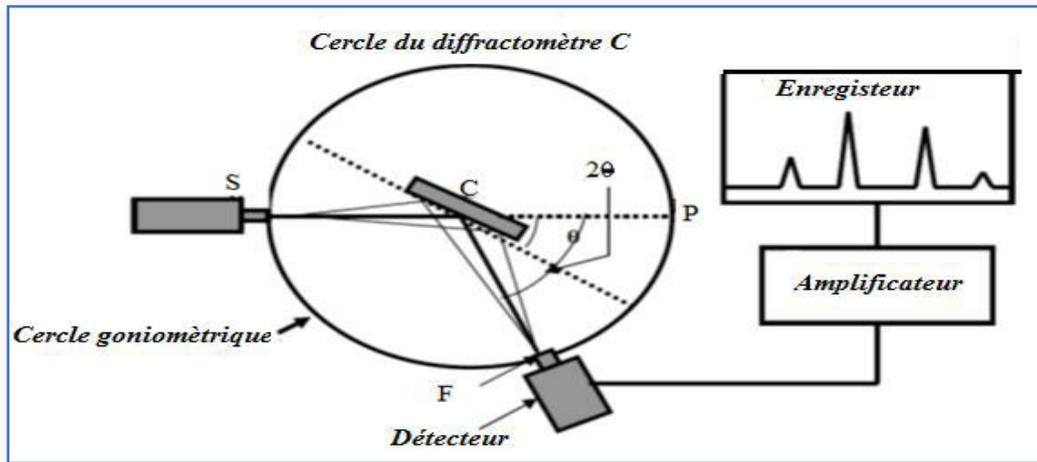


Figure II.5 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes où les spectres s'effectuent à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiche PDF-2, faisant correspondre les distances interarticulaire (d) aux angles (2θ) enregistrés.

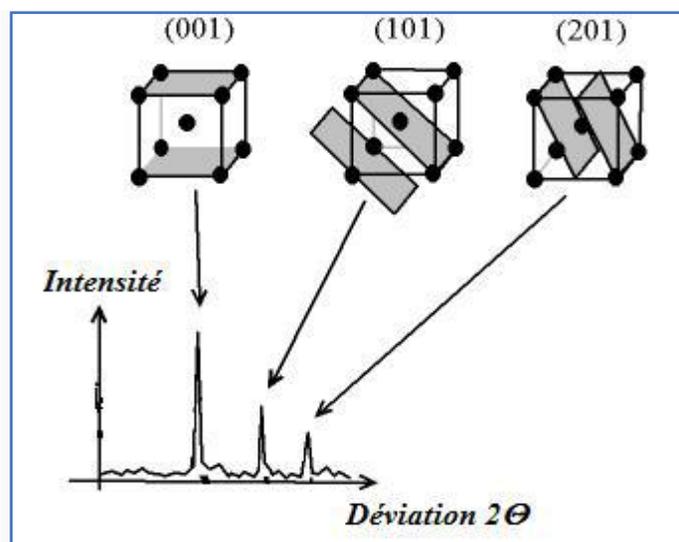


Figure II.6 : Exemple d'indexation

La position de pics de diffraction permet l'identification de structure ou phase cristallines présentes dans l'échantillon analyse. Il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable. Les diffractogrammes de nos poudres calcinées sont réalisés à température ambiante sur un diffractomètre verticale, Rigaku «Miniflex600» au sein du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Les profils de raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° . Tous les diagrammes de diffractions sont enregistrés dans le domaine angulaire $15^\circ < 2\theta < 95^\circ$, qui est suffisant pour l'identification des différentes phases. L'identification des phases a été réalisée par la fonction *search-match* du logiciel Match ! [21].

II.3.2. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. 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 informations tirées des spectres sont de deux sortes :

Qualitative: Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

Quantitatifs : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption [19].

Dans les solides inorganiques, l'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bonds B-O et O-B-O de la structure ABO_3 [19], apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelle.

L'analyse de poudre nécessite la formation de pastilles contenant la poudre à analyser et une grande quantité de KBr. Le mélange (0.001g de l'échantillon et 0.2g de KBr) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille translucide. Enfin, les pastilles sont analysé à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier de type **FTR-8400S SHIMADZU** entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}

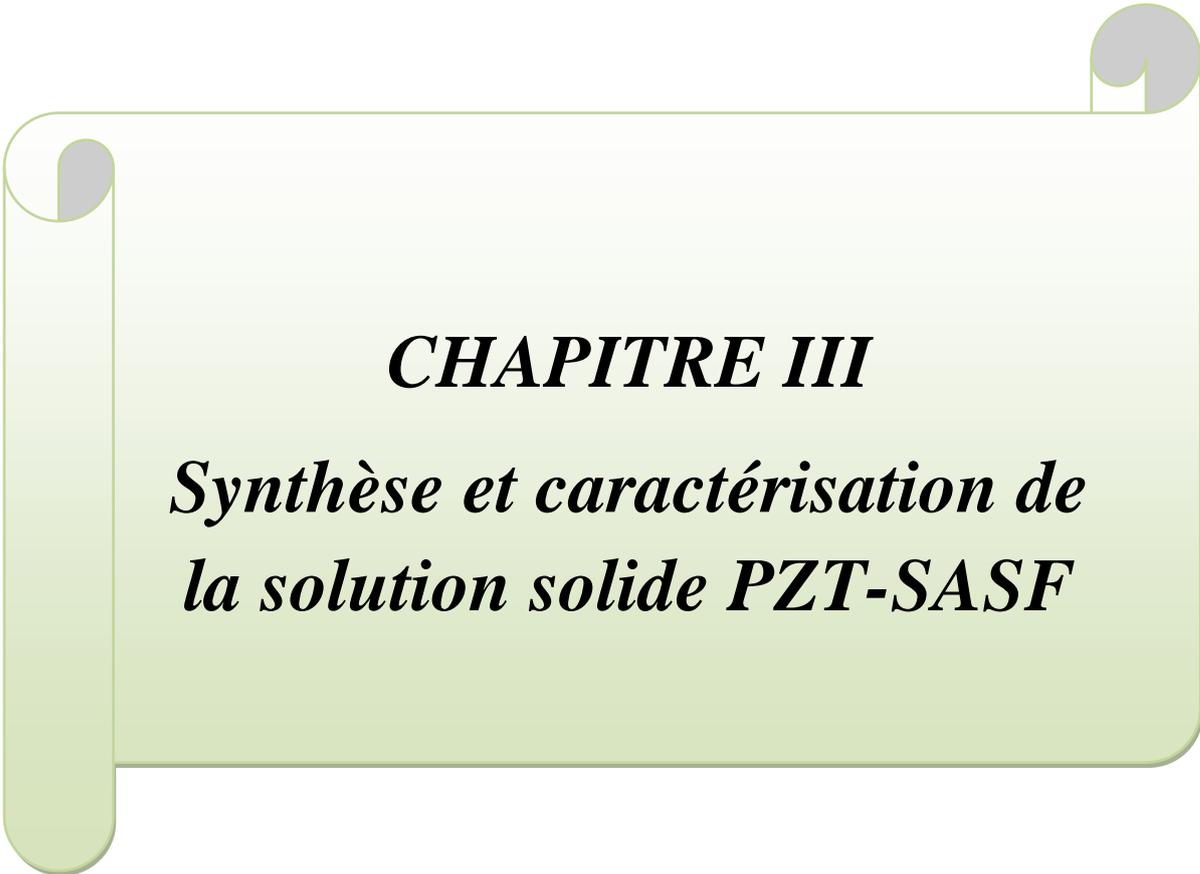


Fig. II.7 : Spectrophotomètre infrarouge Shimadzu

Références bibliographiques

- [1] **L. Smart et E. Moore**, Introduction à la chimie du solide, 107, Masson, Paris, (1997).
- [2] **P. Boch**, Matériau et processus céramiques, 143, Hermès science Europe LTD, (2001).
- [3] **B. Guiffard**, Thèse de doctorat. Lyon (1999).
- [4] **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).
- [5] **T. Ohno, M. Takahashi and N. Tsubouchi**, Perovskite formation process in Pb(Ti, Zr)O₃ Ceramics containing SiO₂, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol 20, No5, p154 – 160, (1973).
- [6] **B. Guiffard**, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doct, INSA de Lyon (1999).
- [7] **F. Kahoul**, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP) », thèse de doctorat, Université Mohamed khider, Biskra, Algérie, (2013).
- [8] **J. M. Hassonne**, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, French Edition, Oct. 2002, pp. 98- 99.
- [9] **J. M. Hassonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry**, Céramiques et verres, Presses polytechniques et universitaires, EPFL (Lausanne- Suisse), Oct. 2005. CHAHINEZ
- [10] **A. Aydi**, « Elaboration et caractérisation diélectriques de céramique ferroélectrique et/ou relaxeur de formule SnO₃- NaNbO₃ (M=Ba, Ca), de doctorat, université Bordeaux 1, (2005).
- [11] **A. Elmsbahi**, Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de PbTiO₃ Dopé au calcium et au lanthane. Thèsedoct, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès (2006).
- [12] **G. Shirane, R. Nathans, O. Steinsvoll and H.A. Alperin**, Phys. Rev. Lett 15 (1965)
- [13] **E. C. Subbarao**, Ferroelectrics, Vol 5, p. 267 (1973).
- [14] **Y. XU**, Ferroelectric materials and their applications, North – Holland, Amsterdam, p 392, (1991).
- [15] **G. ARLT**, The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics, Ferroelectrics, Vol 104, p217-227 (1990).

- [16] **A. E. GLAZOUNOV, H. KUNGL, J. T. RESZAT, M. J. HOFFMANN, A. KOLLECK, G. A. SCHNEIDER and T. WROBLEWSKI**, Contribution from ferroelastic domain switching detected using X-ray diffraction to R-Curves in Lead Zirconate Titanate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 84, No 12, p 2921 – 2929, (2001).
- [17] **T. OGAWA**, Domain structure of ferroelectric ceramics, *Cerami. Interna.* Vol 26, No 4, p383 – 390, (2000).
- [18] **H-S. LEE**, Etude et réalisation de sources acoustiques de puissance de composite piézoélectrique 1.3 pour applications thérapeutiques, thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [19] **R. Ouahes**, *Elements de radiocristallographie*, 1984
- [20] **G. Berti, R. Deihez, S. Norval, B. Perplinski, E. Tolle, J. Verollet**, *Standardisation of X- ray powder diffraction methodes, mater. Scien. From.*, Vol. 443- 444, 2004, pp. 31- 34
- [21] **H. Menasra**, «Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}, \text{Biz})_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie(2015).



CHAPITRE III

***Synthèse et caractérisation de
la solution solide PZT-SASF***

III.1. Introduction

L'étude et l'utilisation des céramiques de type PZT sont devenues d'un intérêt majeur parce qu'elles possèdent des propriétés diélectriques importantes. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A et/ou couple (Zr^{4+}/Ti^{4+}) en site B de la structure pérovskite [1].

L'addition d'impuretés sous forme d'oxydes ou de composés à structure pérovskite, au système PZT influe sur certains paramètres piézoélectriques tels que la constante diélectrique, le facteur de couplage et le facteur de qualité mécanique qui caractérisent chaque espèce de matériaux [2]. Les propriétés électromécaniques de ces céramiques sont maximales autour de la frontière morpho tropique de phase (**FMP**) séparant les deux phases ferroélectriques : Tétraogonale (**T**) et Rhomboédrique (**R**) [1].

Dans ce chapitre nous exposerons le protocole expérimental de synthèse de la phase pérovskite de la solution solide $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43})(Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}]O_{3-x}F_{2x}$ et les différents résultats : identification des phases obtenues par diffraction des rayons x sur poudre et tests de dégradation photocatalytique d'un colorant par spectroscopie UV-visible.

III.2. Synthèse

III.2.1 Matières premières (Produits de départ)

Elles sont constituées d'oxydes. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts est contrôlée et présentée dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses

Produite	Masse molaire (g/mol)	Degrée de pureté (%)
PbO	223.2000	99.0000
SrF ₂	125.6168	99.0000
ZrO ₂	123.2220	99.0000
TiO ₂	79.8780	99.0000

Al ₂ O ₃	101.9610	99.0000
Sb ₂ O ₅	323.5000	99.9980

III.2.2 Choix de Composition

Les céramiques que nous avons choisies pour cette étude ont une formule chimique :

Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43})(Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}]O_{3-x}F_{2x}. Les compositions étudiées sont résumées dans le tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Compositions choisies pour notre étude.

Préparation de 10 g de Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43})(Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}]O_{3-x}F_{2x}						
x	m (g) PbO	m (g) SrF₂	m (g) ZrO₂	m (g) TiO₂	m (g) Al₂O₃	m (g) Sb₂O₅
x=0.02	6.7986	0.0781	1.9916	1.0676	0.0396	0.1244
x=0.04	6.7001	0.1571	2.0036	1.0740	0.0399	0.1252
x=0.06	6.6004	0.2395	2.0158	1.0806	0.0401	0.1259
x=0.08	6.4995	0.3213	2.0281	1.0872	0.0403	1.1267
x=0.1	6.3973	0.4041	2.0406	1.0938	0.0406	0.1275

L'élaboration des céramiques se fait en plusieurs étapes comme on peut voir sur l'organigramme de la figure III.1.

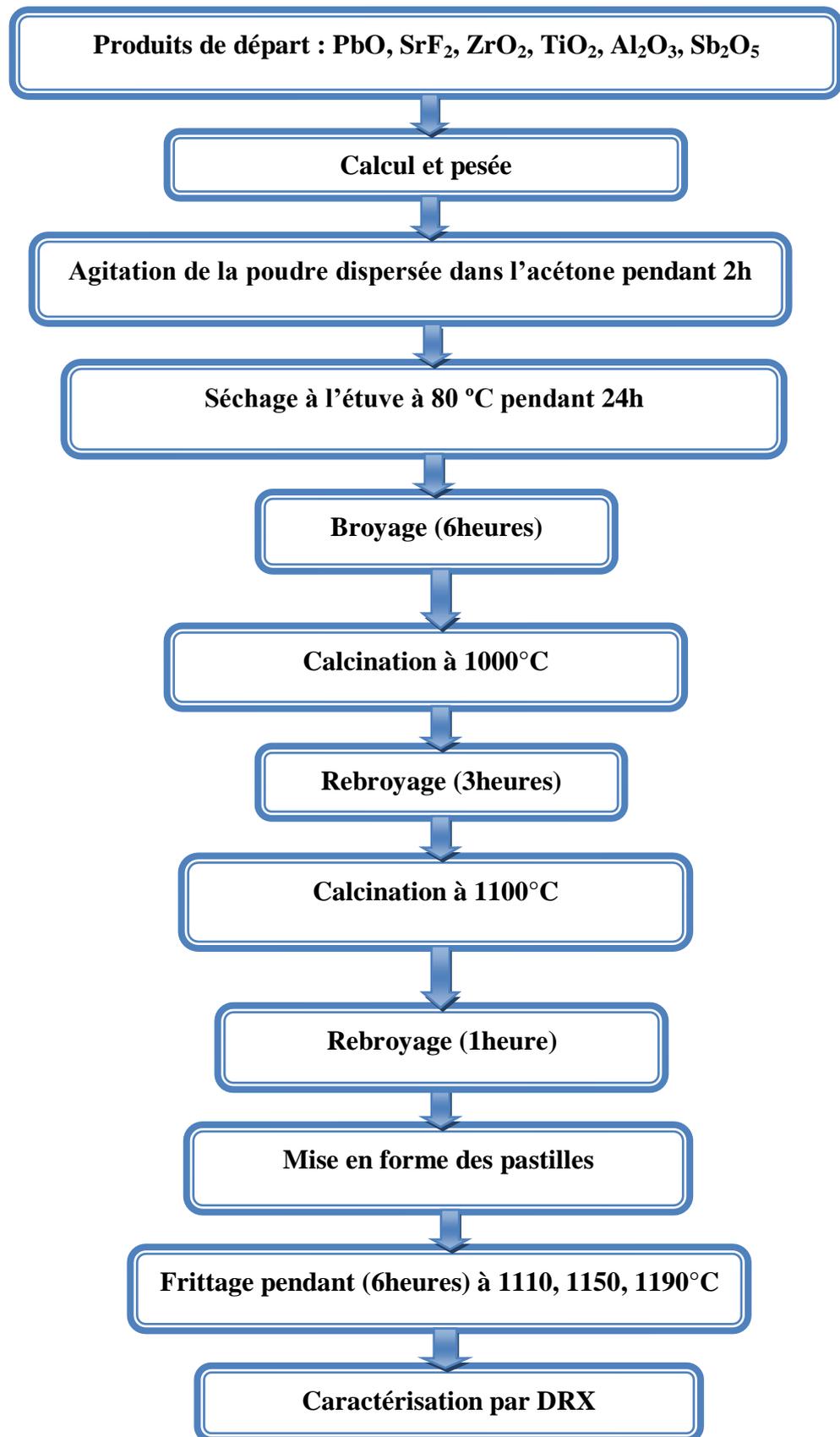


Figure III.1 : Les étapes d'élaboration et de caractérisation de la solution solide.

III.2.3 Préparation des poudres

1) Mélange et Broyage

La première étape est de bien mélanger les poudres des matières premières nécessaires à l'élaboration de la céramique. Elles se présentent sous la forme de poudres constituées d'oxydes à l'exception de Fluorure de Strontium SrF_2 (tableau III.1).

Pour obtenir un mélange homogène, les poudres de départ sont dispersées dans un bécher avec l'acétone et par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique (figure III.2) on facilite l'étape d'homogénéisation du mélange et cela pendant 2 heures.



Figure III.2 : Homogénéisation du mélange réactionnel par agitation magnétique.

Le mélange est ensuite séché pendant 24 heures à 100°C dans une étuve (figure III.3). Il faut noter que notre choix de l'acétone s'est basé sur le fait que ceci possède un point d'évaporation bas, ce qui facilite le séchage et ne réagit avec aucun produit du mélange des réactifs [3,4].



Figure III.3 : Etuve de séchage.

Ensuite la poudre est broyée dans un mortier en porcelaine pendant 6 heures (figure III.4); le broyage a pour but d'obtenir une granulométrie la plus fine possible.



Figure III.4 : Broyage par mortier en porcelaine.

2) Calcination et rebroyage

La calcination consiste à faire subir aux échantillons présentés dans des creusets en alumine un cycle thermique au cours duquel les composés vont réagir et former la phase cristalline désirée (PZT). Cette calcination préliminaire à 1000 ° C est effectuée dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min (figures III.5 et III.6).



Figure III.5 : four programmable



Figure III.6 : creusets en alumine

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée pendant 3h 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 (Figure III.7).



Figure III.7 : Rebroyage par mortier en porcelaine

La deuxième calcination à 1100 ° C est effectuée dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de 2 ° C / min (figure III.8).



Figure III.8 : Calcination à 1100 ° C.

3) Mise en forme et frittage

La mise en forme de nos échantillons est faite dans une matrice cylindrique, moule en acier, sous pression uni-axiale et en utilisant une presse hydraulique avec une pression de 2 tonnes par cm^2 . Un liant organique (solution aqueuse d'alcool polyvinylique APV), est ajouté en quelques gouttes, pour favoriser le glissement des grains. (Figure III.9)



Figure III.9 : Outil de compactage et préparation des pastilles.

Le frittage 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 constituants. C'est une opération qui dépend essentiellement de deux paramètres, la température et l'atmosphère de frittage, ces deux derniers influents directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [5].

La température de frittage choisie est de 1110, 1150 et 1190 °C pendant 6 heures, avec une vitesse de montée de 2 °C/min et un refroidissement naturel (inertie du four) jusqu'à la température ambiante à l'intérieur du four.

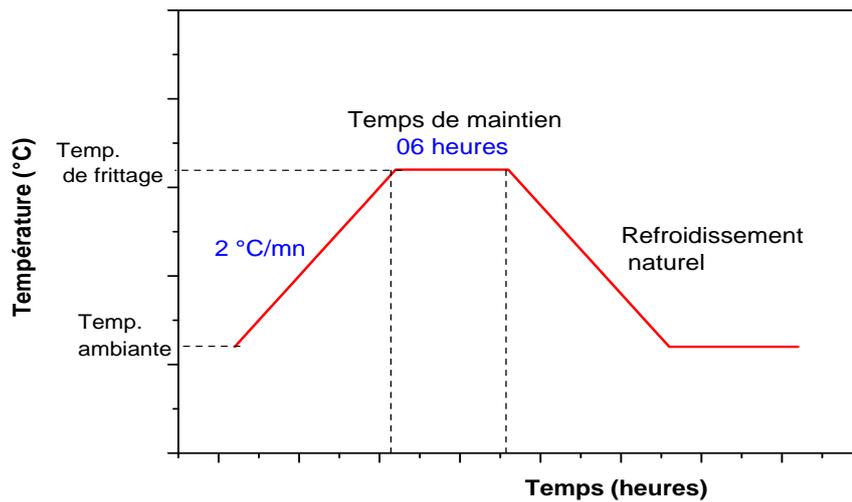


Figure III.10 : Cycle thermique du frittage.

III.3. Techniques de caractérisation

III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

Au-dessous de la température de curie, la structure de la céramique PZT se présente sous forme de deux phases (Figure III-11), l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en Titane et l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en Zirconium [6]. Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002), dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée [7].

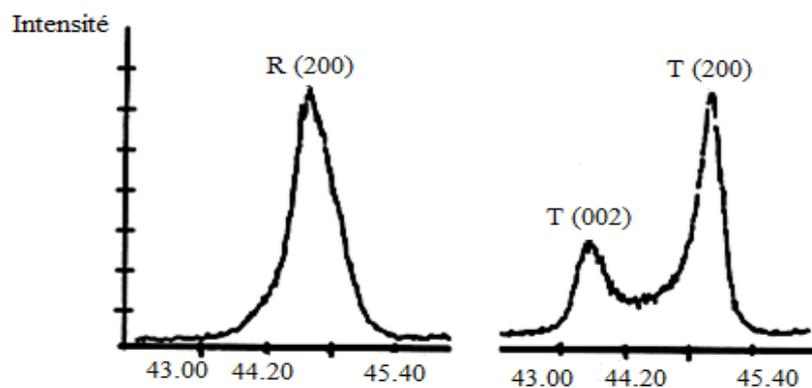


Figure (III.11) : Diagrammes de diffraction typiques des phases : Tétragonale (T) et Rhomboédrique (R) dans la région angulaire de diffraction, 42-46, en 2θ.

III.3.1.1 Les poudres PZT-SASF calcinées

Les composés calcinés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43})(\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ avec $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ et 0.1 sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X sur poudre pour identifier les phases formées à l'aide d'un diffractomètre **Rigaku MiniFlex 600** utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$). Les résultats de la diffraction des rayons X pour toutes les compositions calcinées sont montrés sur les figures suivantes (III.12, III.13, III.14, III.15, III.16, III.17).

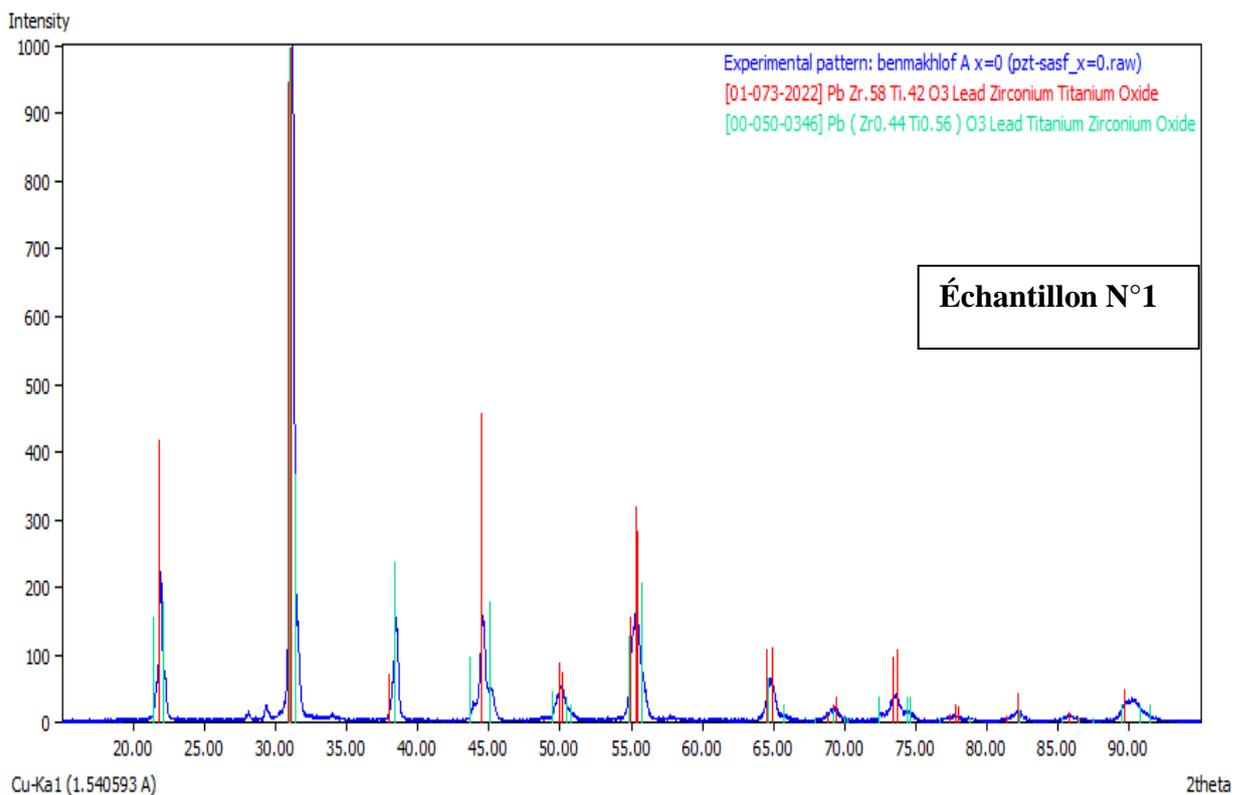


Figure (III.12) : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0$.

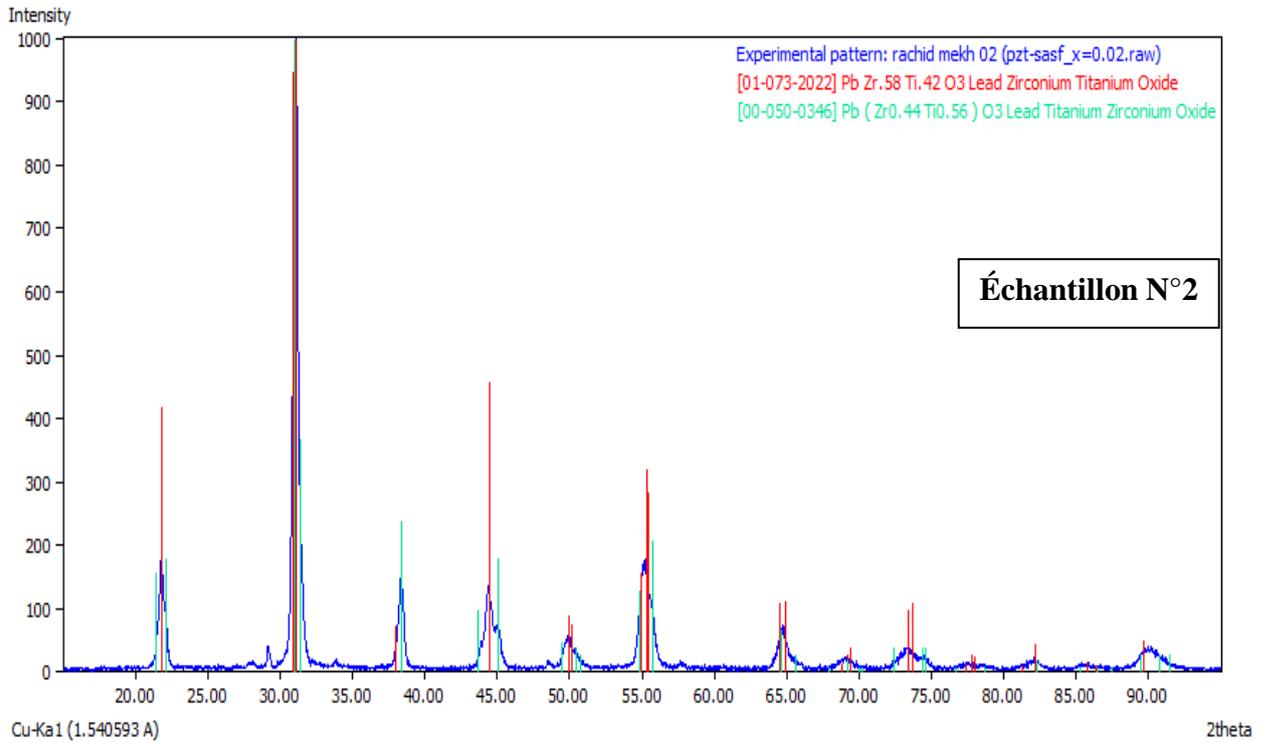


Figure (III.13) : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.02$.

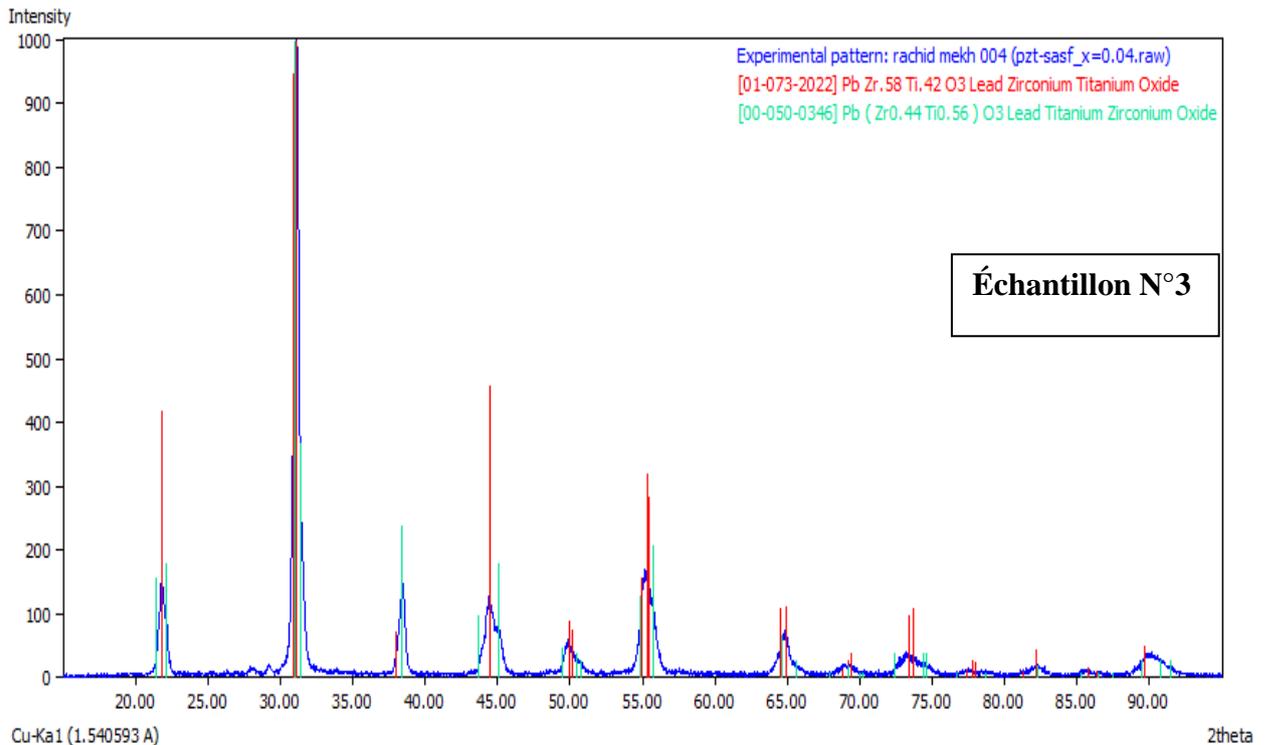


Figure (III.14) : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.04$.

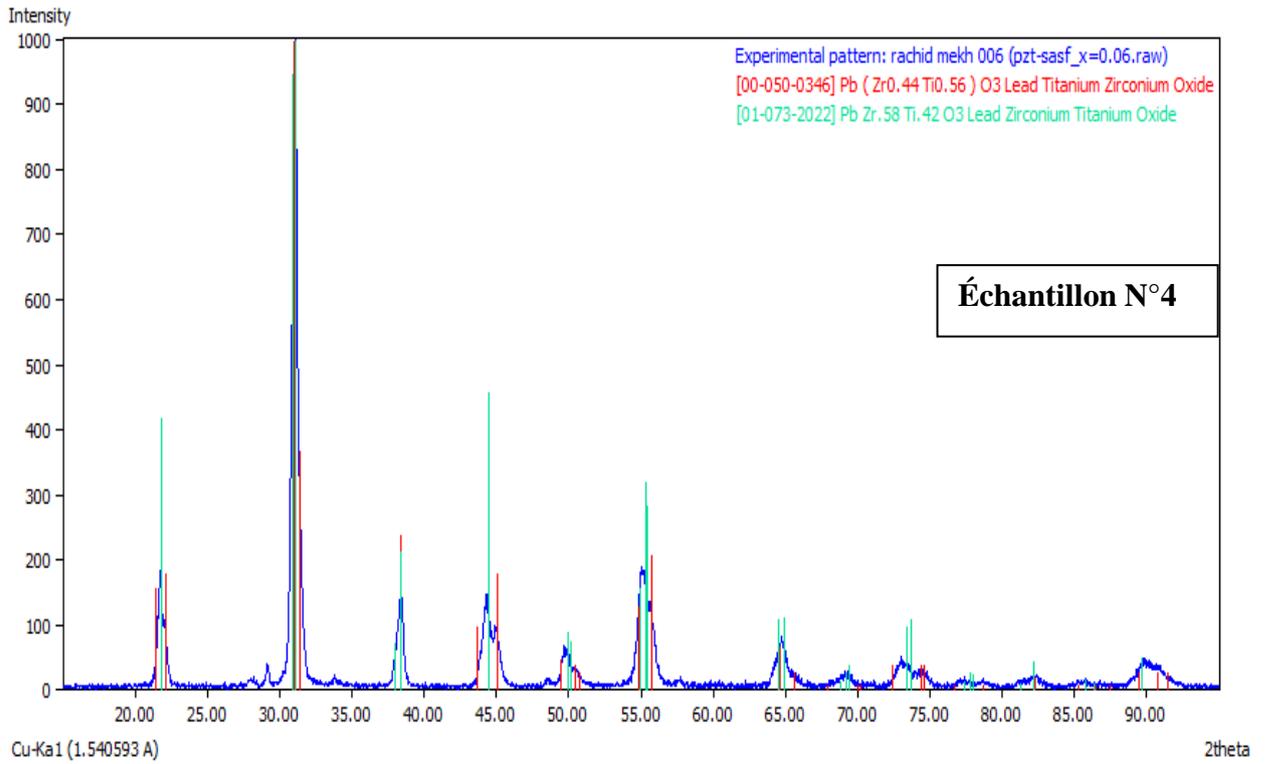


Figure (III.15) : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.06$.

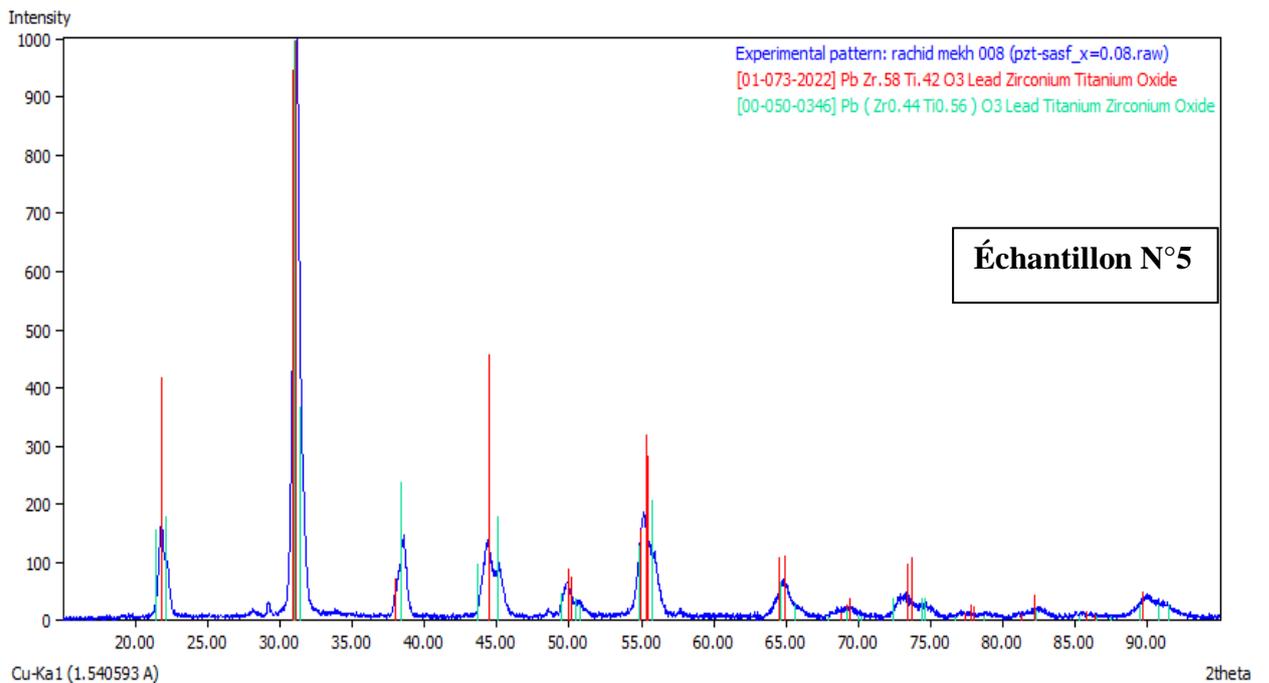


Figure (III.16) : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.08$.

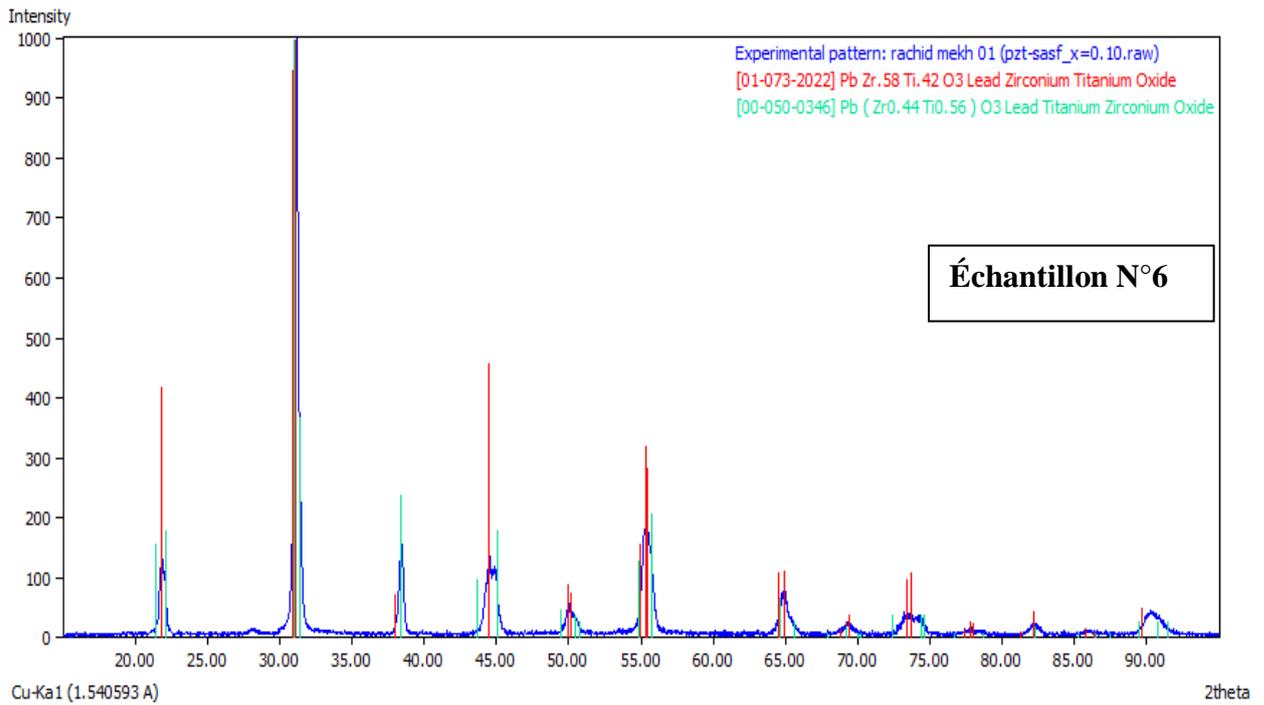


Figure (III.17) : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.10$.

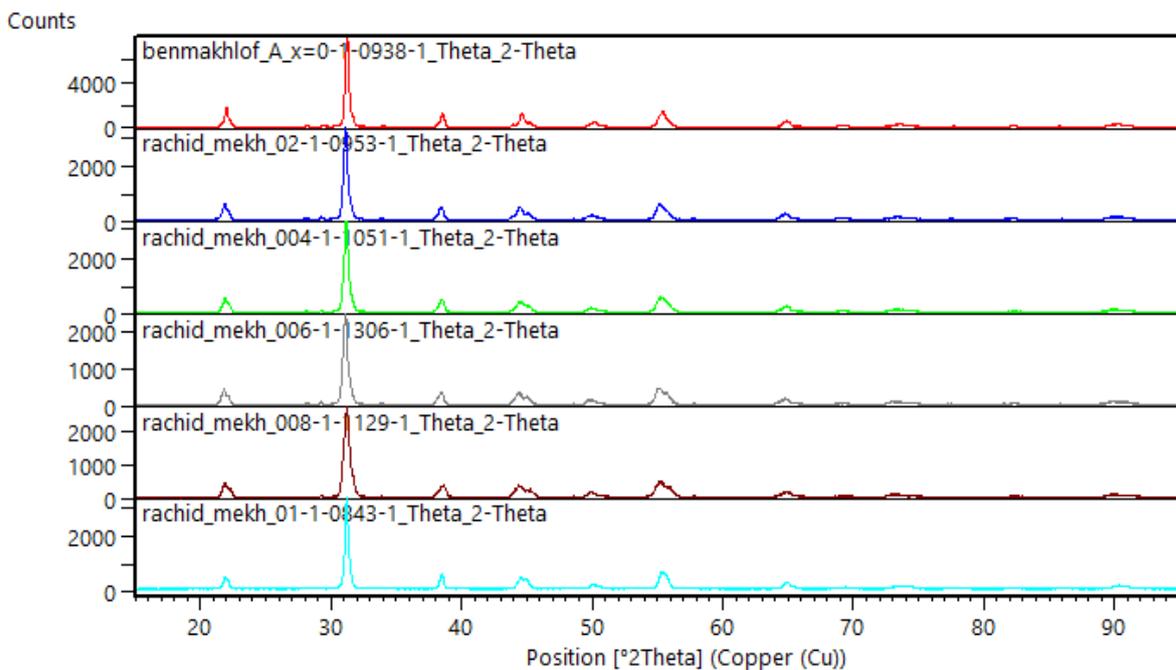


Figure (III-18) : Les Diagrammes de rayons X pour tous échantillons PZT-SASF calcinées à 1000 et 1100°C

En comparant les diffractogrammes des composés PZT-SASF calcinés à 1000 °C puis à 1100°C, avec les fichiers de base de données PDF-2 de la phase PZT Rhomboédrique (01-073-2022) et la phase PZT Tétraonale (00-050-0346), on constate bien la formation d'une phase PZT proche de la frontière morphotropique de phase où les deux phases PZT (R) et PZT (T) coexistent.

Dans les intervalles angulaires 2θ en degré : [21-23], [30-33], [37-40], [42-46] et [53–57] on observe les pics correspondants aux deux phases pérovskite (T+R). Le (Tableau III-3) ci-dessous résume les régions 2θ en degré les plus importantes de coexistence des phases R et T.

Tableau III-3 : Région de coexistence des phases Tétraonale – Rhomboédrique avec l'indexation des plans correspondants.

2θ	(HKL)_T	(HKL)_R
21-23	(001) et (100)	(100)
30-33	(101) et (110)	(110) et (101)
37-40	(111)	(111) et (111)
42-46	(002) et (200)	(200)
53-57	(112) et (211)	(211), (211) et (211)

III.3.2 Etude de l'activité photocatalytique de PZT-SASF

Dans ce chapitre on va faire des tests de Photodégradation du Bleu de méthylène (**BM**) en lumière Visible et en présence de la poudre PZT-SASF synthétisée. La dégradation photocatalytique du colorant BM est suivie par un spectrophotomètre UV-Visible de marque « **UviLine 9400** ».

III.3.2.1 Protocole expérimental

Pour estimer la capacité (activité) photocatalytique de la composition préparée PZT-SASF avec x = 0.04, on prépare le colorant BM à concentration 10 mg/L et on utilise un

photocatalyseur, On utilise des lampes visibles avec énergie lumineuse 15W ,12W et 9W avec flux 55 W/m², 39 W/m² et 38 W/m² respectivement.

Plus précisément :

- 20 mg du catalyseur PZT-SASF est dispersé dans une solution de 20 mL du colorant avec la concentration de 10 mg / L.
- Avant l'irradiation, la solution a été agitée en continu pendant 15 min dans l'obscurité pour assurer la construction de l'équilibre d'adsorption.
- Par la suite, un équipement d'éclairage simulé (15W, 12W et 9W) est utilisé pour éclairer la solution.
- À un certain intervalle de temps, quelques ml de la solution sont extraits.
- Le changement de l'absorbance de la solution (colorant) est suivi par un spectrophotomètre UV-visible.

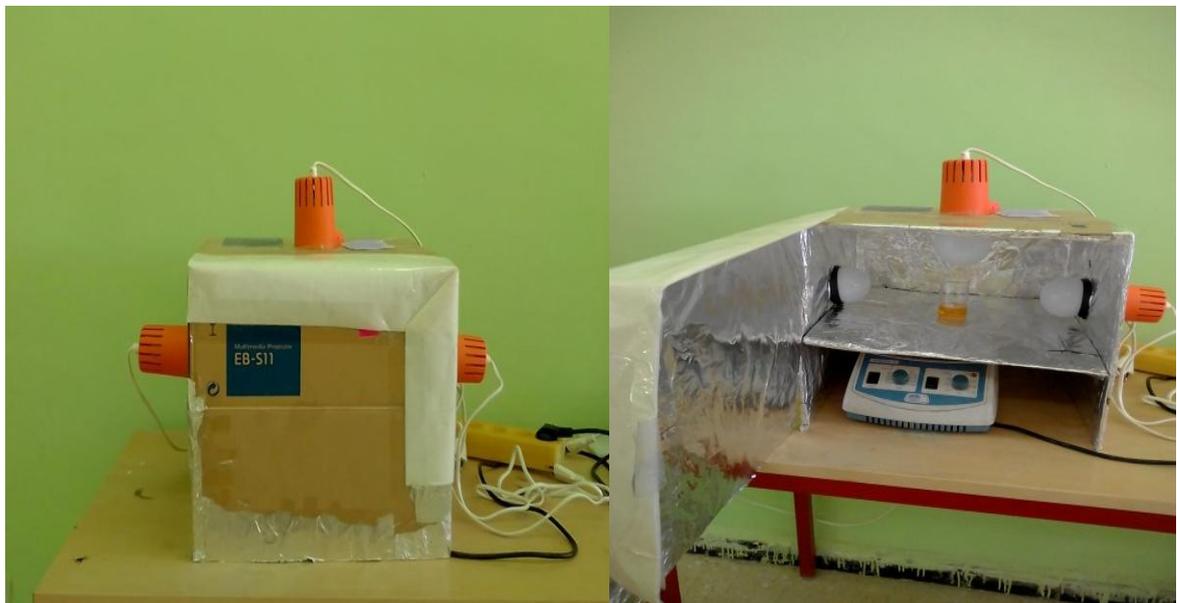


Figure III.19 : montage utilisée pour Etude de l'activité photocatalytique de PZT-SASF.

III.3.2.2 Résultats et discussion

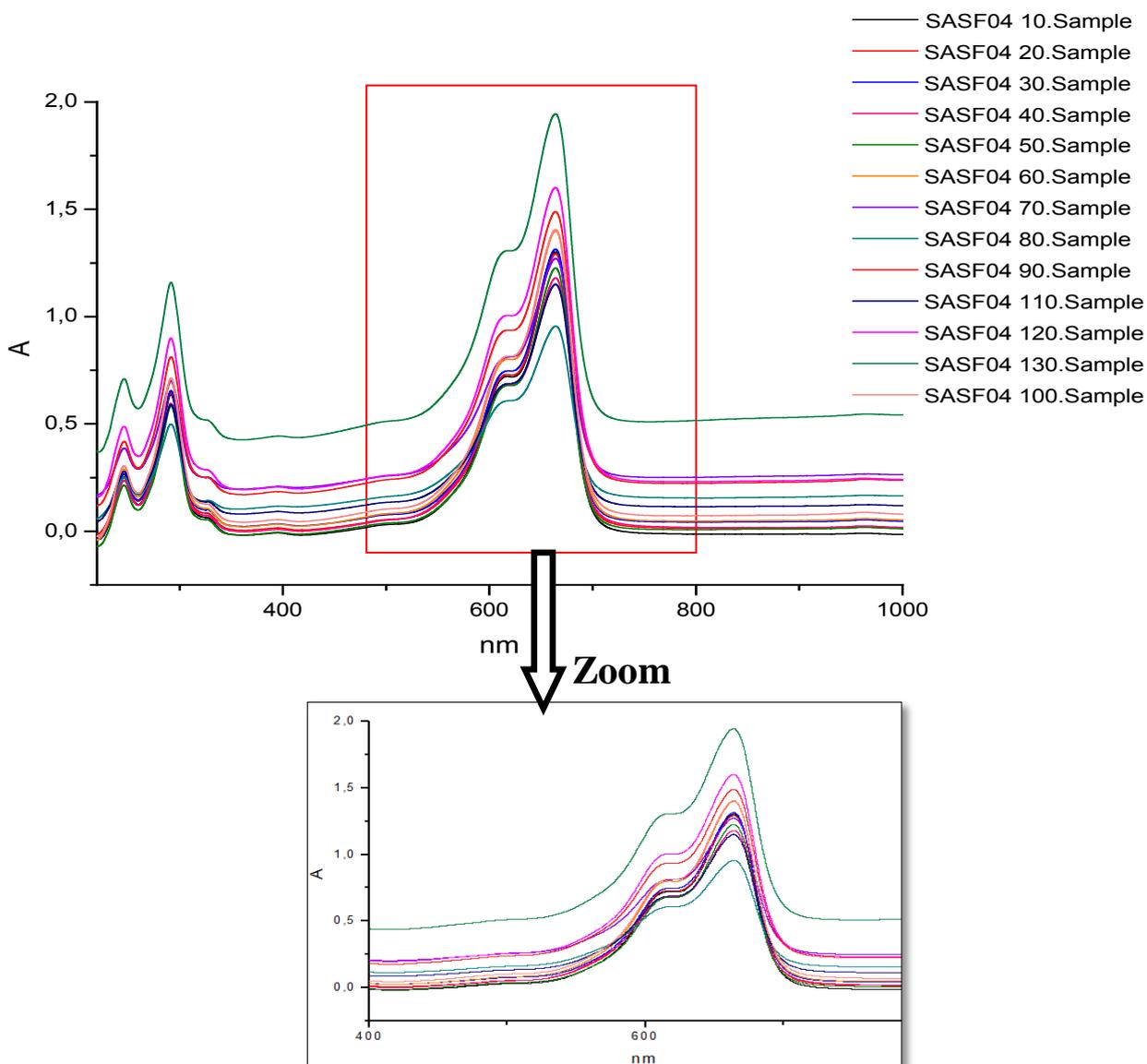
La photodégradation du Bleu de méthylène (BM) par PZT-SASF ($x = 0.04$)

Figure III.20 : Spectres UV-Vis de la solution de BM en fonction du temps de contact avec le photocatalyseur.

On remarque généralement une diminution des valeurs d'absorbance au cours du temps de contact avec le photocatalyseur sous radiation visible. Ce résultat confirme l'effet photocatalyseur de la composition synthétisée pour la dégradation d'un colorant sous radiation Visible.

Références bibliographiques

- [1] **S. S. CHANDRATREYA, R. M. FULTRATH AND J. A. PASK**, *J. Am. Ceram. soc.* 64, p 422-425, (1981).
- [2] **V.A. ISUPOV**, *Soviet phys. Solid stat* 10, p 989, (1968).
- [3] **J. M. Haussonne**, *Technique de l'ingénieur*, E1820-2 (1996).53.
- [4] **J.M.Haussonne**, *Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique*, presses polytechniqueset Universitaires Romandes, (2002).
- [5] **SAIDI MALIKA**, « L'effet de dopage d'éléments sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ synthétisé par technique Sol-Gel », mémoire de magister, UMMTO, 12/09/2012.
- [6] **Amel, khariief**. Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x [(\text{Zr}_Y ; \text{Ti}_{1-Y})_{0.75}(\text{Sb})_{0.25}] \text{O}_3$. (Mémoire de Magistère). Université de Constantine, Alger .2012.
- [7] **Abdelhek Meklid, Ahmed Boutarfaia, Zelikha Necira, Hayet Menasra, Malika Abba**. Synthesis and Dielectric Properties of $(0.80 - x) \text{Pb} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - 0.20\text{PbZrO}_3$ Ferroelectric Ceramics.2013, *Materials Sciences and Applications*, Vol. 4, pp.

Conclusion Générale

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite ABO_3 présentent un grand intérêt en raison de l'existence de phase ferroélectrique, de leur structure relativement simple et enfin leurs propriétés physiques, diélectriques, électro-optiques, et électroniques performantes.

L'objectif principal de ce travail repose sur l'élaboration par voie solide et à la caractérisation structurale et physicochimique des pérovskites de type $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}]O_{3-x}F_{2x}$ avec $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ et 0.1 (Abrégée PZT-SASF). L'intérêt de cette étude a été porté sur le rôle d'incorporation de dopant SrF_2 dans la structure cristalline PZT modifiée de formulation $Pb[(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}]O_3$.

Les solutions solides étudiées ont été élaborées par réaction chimique à l'état solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à température de calcination $1000^\circ C$ puis $1100^\circ C$, avec une vitesse de chauffage $2^\circ C/min$ et un temps de maintien 6h. Les échantillons calcinés ont été analysés par la diffraction des rayons X sur poudre, et les résultats obtenus, après identification des phases, confirment la formation des phases pérovskites PZT de structure Tétraogonale (**T**) et Rhomboédrique (**R**). La coexistence des deux phases montre la frontière morphotropique de phase (**FMP**).

Les résultats des tests photocatalytiques de la dégradation du colorant Bleu de Méthylène (BM) sous radiation visible ont montré que la composition **PZT-SASF** $x = 0.04$ possède un effet photocatalytique.

Résumé

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et physique d'un matériau céramique de type PZT et de structure pérovskite ABO_3 . Une série de compositions de type PZT de formule générale $Pb_{1-x}Sr_x[(Zr_{0.52}, Ti_{0.43})(Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}]O_{3-x}F_{2x}$ où x prend les valeurs 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 et 0.1 successivement, ont été élaborées par voie solide et à différentes températures de frittage 1110°C, 1150°C et 1190°C dans le but d'optimiser la température de frittage optimale où la densité des échantillons est maximale et donc le produit est de meilleure qualité.

Mots clés : Méthode céramique, PZT-SASF, Pérovskite, FMP, DRX, Photocatalyse.

Abstract

The main objective of this work is the synthesis, structural and physical characterization of a ceramic material of PZT type and perovskite structure ABO_3 . A series of PZT type compositions of general formula $Pb_{1-x}Sr_x[(Zr_{0.52}, Ti_{0.43})(Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}]O_{3-x}F_{2x}$ where x takes the values 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 and 0.1 successively, were prepared by solid state process and at different sintering temperatures 1110 °C, 1150 °C and 1190 °C in order to optimize the sintering temperature where the density of the samples is maximum and therefore the product is of better physical quality.

Keywords: Ceramic method, PZT-SASF, Perovskite, MPB, DRX, Photocatalysis.

المخلص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو التوليف والتوصيف الهيكلي والفيزيائي لمادة خزفية جديدة من نوع PZT وبنية بيروفسكايت ABO_3 .

سلسلة من التركيبات الخزفية من نوع PZT ذات الصيغة $Pb_{1-x}Sr_x[(Zr_{0.52}, Ti_{0.43})(Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}]O_{3-x}F_{2x}$ حيث تأخذ x القيم 0.02؛ 0.04؛ 0.06؛ 0.08 و 0.1 على التوالي تم تحضيرها بطريقة السيراميك وفي درجات حرارة تلييد مختلفة 1110 درجة مئوية، 1150 درجة مئوية، 1190 درجة مئوية من أجل تحديد درجة حرارة التلييد المثلى حيث تكون كثافة العينات القصوى وبالتالي يكون المركب ذو جودة أفضل.

الكلمات المفتاحية : طريقة السيراميك، PZT-SASF، FMP، بيروفسكايت، DRX.