



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté sciences exactes et sciences de la nature et de la vie
Département Science de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine: Science de la matière

Filière: chimie

Spécialité: chimie des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
BAAISSA MOHAMED EL BACHIR

Le : 27/06/2022

Caractérisation physicochimique d'un composite binaire à base de nickel et titane

Jury :

M ^{me}	Abba Malika	MCA	Université Mohammed Khider-Biskra	Présidente
M ^r	Djani Fayçel	MCA	Université Mohammed Khider-Biskra	Rapporteur
M ^r	Chadli Abdelhakim	MCA	Université Mohammed Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

Nos remerciements vont premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé, et la patience, qu'il nous a donnée durant toutes ces années d'étude.

*Ainsi, Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères à notre promotrice Dr M^r **Djani Faiçal** maitre de conférence à l'université de Biskra Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.*

*Nos vifs remerciements vont au **Abba Malika** maitre de conférence (MCA) à l'université de Biskra d'avoir accepté la présidence du jury, nous tenons compte à exprimer toute nos reconnaissances au M^r **Chadli Abd Alhakim** maitre de conférence (MCA) à l'université de Biskra qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail, leur regards critiques ne sauront que rehausser le niveau de notre savoir faire.*

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de science de la matière, notre enseignant de chimie des matériaux particulièrement qui ont contribué à notre formation.

Nous exprimons bien entendu nos remerciements les plus sincères aux membres et techniciens du laboratoire de Chimie de l'université de Biskra. Pour leurs disponibilités et leurs aides précieuses.

Nous remercions tous qui ont resté à côté de nos de pré et de loin surtout (Dj. Mazouzi, A. Achour. W. Bouchel. Y. Abdessalem) pendant toute cette période de formation.

Dédicace

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Je dédie ce travail

A mes parents « Mimouni Mehania » « Lekhdari Baaisa » qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études .qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A mes frères et sœurs,

« Bouthaina, Hadjer, Salah eddine , Ahmed Yassine, Zakaria nacer eddine »

A tous les nombres de ma famille, petits et grands.

A mes chers amis et camarades.

« Djaafar Benriala, Hamza Dridi , Fetah saada, Aymen Bakhti , Ghacha Abd Elhak »

A mes très chers amis et à toute la promotion chimie des matériaux

2021-2022.

A tous les membres de « Union Générale Etudiante Libre » « UGEL »

A tout ceux que j'aime et m'aiment.

Sommaire

Abréviations	i
Liste des tableaux	ii
Liste des figures	iii
Introduction générale	
Introduction générale	1
Références	4-5
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I.1. Les oxydes de types pérovskites	7
I.1.1.historique	7
I.1.2. Les type de structure pérovskite	7
I.1.2.a. Structure pérovskite idéale	7
I.1.2.b. Structure pérovskite tétragonale	8
I.1.2.c . Structure pérovskite rhomboédrique	8
I.1.2.d. Structure pérovskite orthorhombique	8
I.1.3.Les méthodes de synthèse des oxydes mixtes	9
I.2. Le titanate de nickel (NiTiO₃)	10
I.2.1.Généralités	10
I.2.2.Les propriétés de NiTiO₃	10
I.2.2.a. Électroniques et optiques	10
I.2.2.b. Structurel	10
I.2.3.Les méthodes de synthèses de NiTiO₃	11
I.2.4.Les applications de NiTiO₃	11
I.3.Le dioxyde de titane (TiO₂)	12

I.3.1. Généralités sur le dioxyde de titane TiO₂	12
I.3.2. Propriétés	12
I.3.2. a. Structurels	12
I.3.2. b. électroniques	14
I.3.3. Les applications du dioxyde de titane	15
I.3.3.a. Photocatalyse hétérogène	15
I.3.3.b. cellules solaires à colorant	16
I.3.3.c. Capteur de gaz	17
I.3.4. Inconvénients de dioxyde de titane	17
I.4. Le NiTiO₃-TiO₂	18
I.4.1. Analyse par la diffraction des rayons X	18
I.4.2. L'étude avec UV-Vis	19-20
Références	21-22
Chapitre II: Méthode de synthèse et de caractérisation	
II.1. Introduction	24
II.2. La Méthode de synthèse	25
II.2.1. Principe du procédé sol-gel	25
II.2.2. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel :	26
II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	26
II.3.1. Analyse Diffraction des rayons X (DRX)	27-26
II.3.2. Analyse spectrale par FT-IR	28-27
II.3.3. Analyse Spectrophotométrie UV-Vis	30-28
Références	31

Chapitre III : synthèse et caractérisation de NiTiO₃-TiO₂	
III.1. Introduction	33
III.2. Préparation des composite binaire NiTiO₃-TiO₂	33
III.2.1. Produits de départ	33
III.2.2. Méthode de synthèse	36-34
III.3. Caractérisation des poudres de NiTiO₃-TiO₂.	37
III.3.1. Etude morphologique (Analyse par la diffraction des rayons X)	40-37
III.2. Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR)	42-41
III.3. Etude des propriétés optiques	44-43
Références	45
CONCLUSION GENERALE	
Conclusion générale	47
Résumé	49

Abréviations

DRX	Diffraction des rayons X
ABO₃	Oxyde de type pérovskites
d (hkl)	Distance entre les plans réticulaire
FT-IR	Fourier transformé infrarouge
UV-Vis	Ultraviolet –visible
KBr	Bromure de potassium
A	Absorbance
TiO₂	dioxyde de titane
Å	Angeschtrom
T	la transmittance
<i>E_g</i>	Bande interdite
NiTiO₃	Le titanate de nickel
BC	bande de conduction
BV	la bande de valence
TiO₂	dioxyde de titane
TNBT	Titanate de tétra-n-butyle
N₂NiO₆·6H₂O	Le nitrate de nickel hexa-hydraté

:

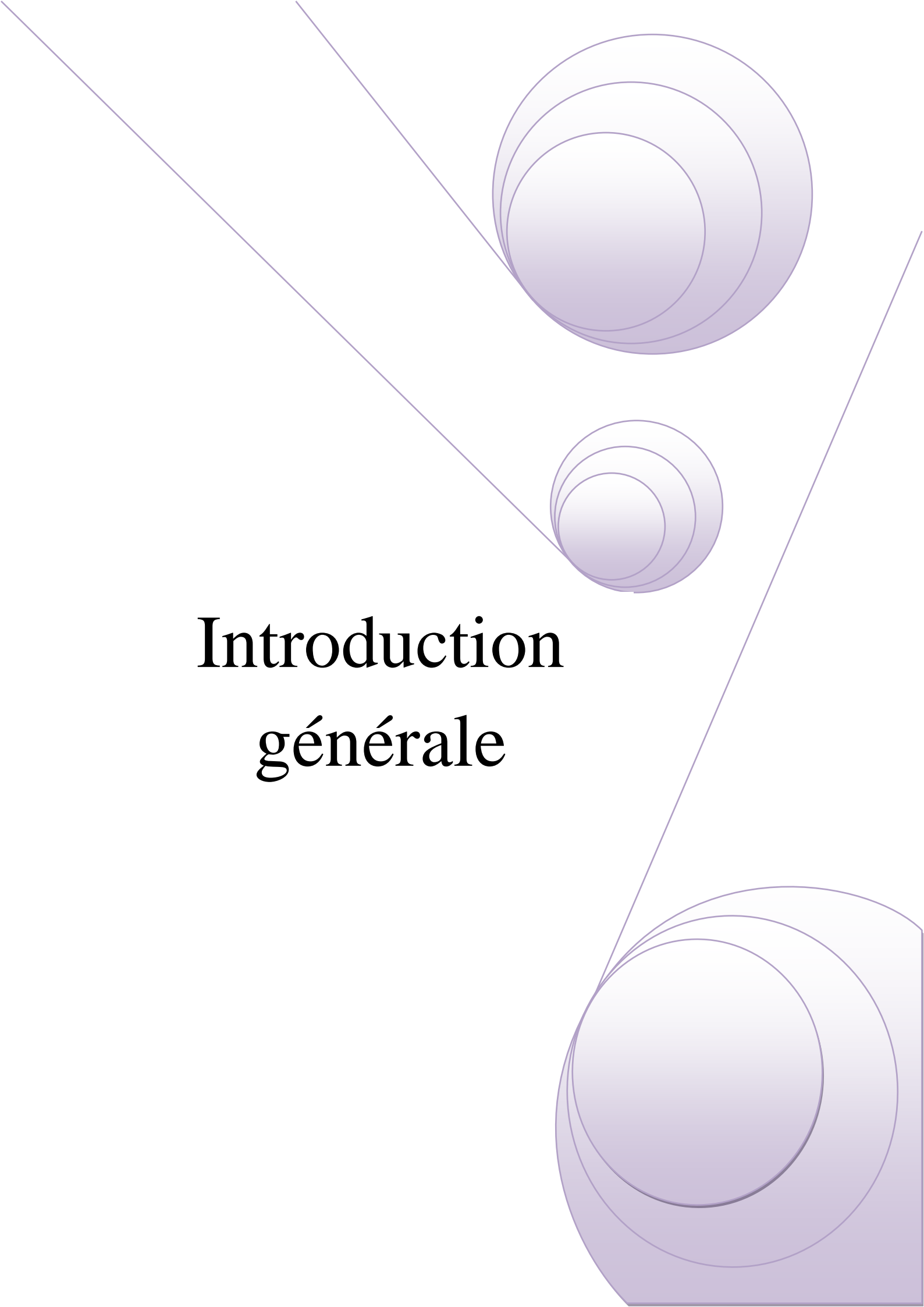
Liste des tableaux

Tableau I.1.Etude comparative des différentes méthodes de synthèse	9
Tableau I. 2. Données cristallographiques des deux polymorphes de TiO ₂ .	13
Tableau I .3. Récapitulatif des applications du TiO ₂ en photocatalyse .	15
Tableau .III. 1. Caractéristiques de nitrate de Nickel	33
Tableau .III. 2. Caractéristiques de TNBT.	33
Tableau .III. 3. Caractéristiques de 1-Octadécanol	34
Tableau .III. 4. Les pics caractéristiques situés à 2 thêta correspondants aux indices de Miller (hkl) .	38
Tableau .III. 5. Les pics caractéristiques de TiO ₂	38
Tableau .III.6.les paramètres de NiTiO ₃ et TiO ₂	40

Liste des figures

Figure.I.1.Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 , en trois dimensions.	8
Figure I.2. Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale	8
Figure .I .3. La maille de $NiTiO_3$	10
Figure .I.4. Structure cristallographique : a) Anatase, b) Rutile, où Ti est représenté en blanc et O en rouge	13
Figure .I.5. (a) Structure de la phase brookite de TiO_2 . (Ti en rouge, O en bleu) (b) Structure de l'octaèdre constitutif de la brookite	14
Figure I.6. Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant	16
Figure I.7. Comparaison du spectre solaire et spectre de TiO_2 .	17
Figure .I.8. DRX de $NiTiO_3$, après la calcination à ($700^\circ C$, $750^\circ C$, $800^\circ C$, $850^\circ C$ et $900^\circ C$)	18
Figure .I.9. Diffractogramme DRX de (a) $NiTiO_3$, (b) $NiTiO_3-TiO_2$. « ▼ » noté le DRX de TiO_2 .	19
Figure .I.10. (a) spectre d'absorption UV-vis de $NiTiO_3$ calciné à différentes températures; (b) l'évaluation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.	20
Figure .I.11. Le spectre de reflectance de $NiTiO_3$ et le composite $NiTiO_3/TiO_2$.	20
Figure II.1.Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel	24
Figure .II.2. Représentation schématique de plans atomiques en positions de diffractions	26
Figure II.3. Diffractomètre Miniflex 600 en configuration (Bragg-Brentano) dite « $\theta-\theta$ »	27
Figure II. 4. Spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S.	28
Figure II.5. Appareil UV-visible	29
Figure .III.1. les différentes étapes de synthèse du $NiTiO_3.TiO_2$	35
Figure .III.2. schéma qui représente Les étapes de préparation de $NiTiO_3-TiO_2$	36
Figure .III.3. Diffractogramme du composite binaire étudié $NiTiO_3-TiO_2$.	37
Figure .III.4. Diffractogramme de La phase $NiTi_{0,99}O_3$ du fichier data ICDD	39
Figure .III.5. Diffractogramme du fichier data ICDD La phase majoritaire TiO_2 .	39
Figure .III.6 .le diffractogramme du composite $NiTiO_3-TiO_2$.	40
Figure .III.7. Spectre FT-IR du composite $NiTiO_3-TiO_2$ non Calciné	41

Figure .III.8. Spectre FT-IR du composite NiTiO ₃ -TiO ₂ Calciné à 700°C	42
Figure .III.9. Spectre de réflectance et de E_g des particules NiTiO ₃ -TiO ₂ Calciné à 700°C.	43

The image features a decorative background with three purple circles of varying sizes, each composed of multiple overlapping layers. These circles are positioned in the upper right and lower right areas. Two thin purple lines originate from the top left and extend towards the circles, creating a sense of depth and framing. The text is centered in the middle of the page.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La température à l'intérieur des bâtiments peut être potentiellement élevée en raison du rayonnement solaire intense sur les surfaces extérieures. L'augmentation du coût de l'énergie pousse les gens à explorer de nouvelles technologies conçues pour améliorer l'efficacité énergétique à travers le monde [1]. Récemment, de plus en plus d'intérêt a porté sur les matériaux de toiture à haute réflectance NIR [2, 3]. Les pigments NIR élevés en tant que revêtement « froid » peuvent aider à maintenir une température de surface extérieure plus basse du bâtiment ; en conséquence, les niveaux de confort thermique intérieur en saison chaude sont améliorés. Ces dernières années, de nombreux pigments inorganiques ont été largement utilisés comme matériaux froids pour les toits et les façades des bâtiments [4].

Le TiO_2 , un pigment blanc avec une réflectance solaire élevée d'environ 87 %, est considéré comme le meilleur pigment pour les matériaux de revêtement [5]. Il y a un intérêt à développer un nouvel environnement pigment « coloré » respectueux et durable sans éléments toxiques tels que Pb, Hg, Cd, Sb, As et Cr [6]. À ce jour, une attention particulière a été accordée au NiTiO_3 de type pérovskite, un pigment traditionnel de couleur jaune, en tant que matériaux chimiques et électriques [7, 8]. Dans la structure de NiTiO_3 , les atomes Ni et Ti préfèrent la coordination octaédrique avec des couches cationiques alternées occupées par des atomes Ni et Ti seuls, ce qui lui confère une bonne stabilité [9, 10]. En particulier, on peut s'attendre à ce que l'incorporation de NiTiO_3 dans TiO_2 peut influencer sur la réflectance NIR en tant qu'un pigment "coloré".

Une étude a indiqué que les pigments nanocristallins avaient de meilleures propriétés de réflexion solaire que les pigments macrocristallins. Il est bien connu que la structure et les propriétés des matériaux peuvent être adaptées par le contrôle du traitement.

Les efforts récents se sont concentrés sur la personnalisation des nanopigments par une méthode économe en énergie. Traditionnellement, dans les procédés commerciaux, le NiTiO_3 nanocristallin peut être préparé par réaction à l'état solide, coprécipitation, processus de broyage à billes à haute énergie, sol-gel, électrofilage assisté sol-gel et pyrolyse de précurseur polymère [7, 9, 11, 12].

Parmi la diversité des composites binaires, notre étude se focalisera sur les bi composites nickel / titane. Cet intérêt pour les matériaux composites s'explique par une amélioration leurs propriétés structurales et optiques.

INTRODUCTION GENERALE

Pour une étude détaillée et approfondie de cette problématique, ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré aux généralités et notions théoriques sur les oxydes de type pérovskites ; NiTiO_3 le TiO_2 et quelques généralités sur $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$.

Le deuxième chapitre constitue la partie expérimentale qui présente les matériaux utilisés, le protocole expérimental et les procédés de mise en œuvre pour l'élaboration des composites nickel/titane. Ainsi que les différentes techniques utilisées pour caractérisation comme IR, DRX, UV-Vis (réflectance) .

Le dernier chapitre sera consacré à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus à partir des différents tests effectués sur l'élaboration et la caractérisation physicochimique des composites binaires à base de Nickel et Titane.

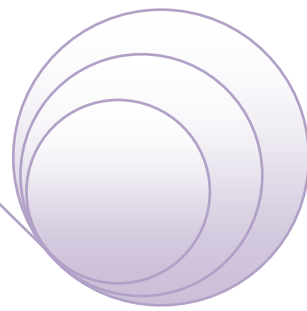
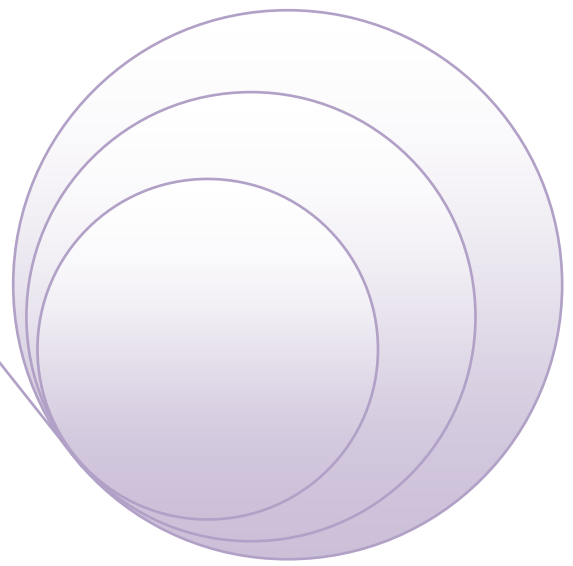
Enfin, une conclusion générale permet de résumer les résultats essentiels obtenus lors de la réalisation de ce travail.

Références

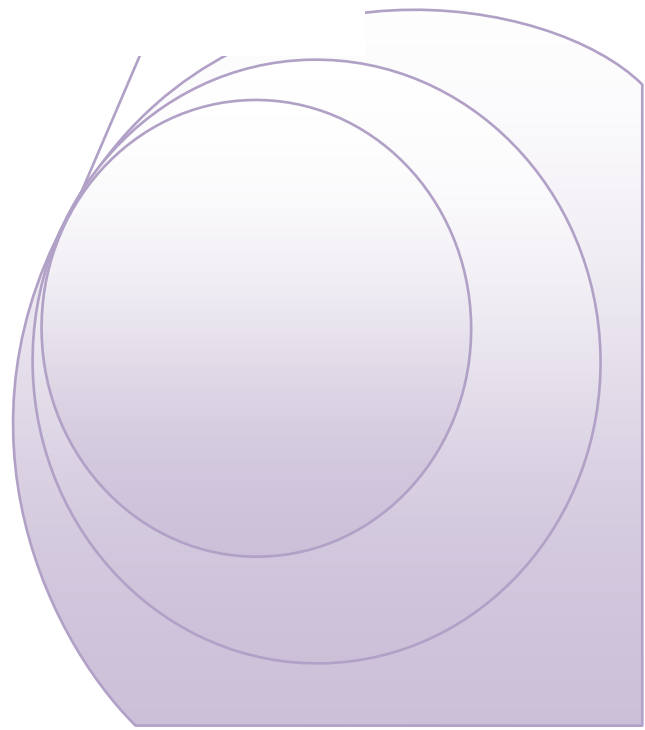
- [1] P. Jeevanandam, R. S. Mulukutla, M. Phillips, S. Chaudhuri, L. E. Erickson, and K. J. Klabunde, "Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 5, pp. 1912–1918, 2007
- [2] S. Jose and M. L. Reddy, "Lanthanum-strontium copper silicates as intense blue inorganic pigments with high near-infrared reflectance," *Dyes and Pigments*, vol. 98, no. 3, pp. 540–546, 2013.
- [3] G. George, V. S. Vishnu, and M. L. P. Reddy, "The synthesis, characterization and optical properties of silicon and praseodymium doped Y_6MoO_{12} compounds: environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance," *Dyes and Pigments*, vol. 88, no. 1, pp. 109–115, 2011.
- [4] A. K. V. Raj, P. Prabhakar Rao, S. Sameera, and S. Divya, "Pigments based on terbium-doped yttrium cerate with high NIR reflectance for cool roof and surface coating applications," *Dyes and Pigments*, vol. 122, pp. 116–125, 2015
- [5] T. Thongkanluang, P. Limsuwan, and P. Rakkwamsuk, "Preparation and application of high near-infrared reflective green pigment for ceramic tile roofs," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 1451–1458, 2011.
- [6] M. C. Zhao, A. J. Han, M. Q. Ye, and T. T. Wu, "Preparation and characterization of Fe^{3+} doped $Y_2Ce_2O_7$ pigments with high near-infrared reflectance," *Solar Energy*, vol. 97, pp. 350–355, 2013.
- [7] J.-L. Wang, Y.-Q. Li, Y.-J. Byon, S.-G. Mei, and G.-L. Zhang, "Synthesis and characterization of $NiTiO_3$ yellow nano pigment with high solar radiation reflection efficiency," *Powder Technology*, vol. 235, pp. 303–306, 2013.
- [8] S. Moghiminia, H. Farsi, and H. Raissi, "Comparative optical and electrochemical studies of nanostructured $NiTiO_3$ and $NiTiO_3-TiO_2$ prepared by a low temperature modified Sol-Gel route," *Electrochimica Acta*, vol. 132, pp. 512–523, 2014.
- [9] G. R. Yang, W. Chang, and W. Yan, "Fabrication and characterization of $NiTiO_3$ nanofibers by sol-gel assisted electrospinning," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 69, no. 3, pp. 473–479, 2014.
- [10] J. B. Bellam, M. A. Ruiz-Preciado, M. Edely, J. Szada, A. Jouanneaux, and A. H. Kassiba, "Visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped $NiTiO_3$ thin films prepared by a co sputtering process," *RSC Advances*, vol. 5, no. 14, pp. 10551–10559, 2015.

INTRODUCTION GENERALE

- [11] M. A. E. Gabal, Y. M. A. Angari, and A. Y. Obaid, "Structural characterization and activation energy of NiTiO₃ nanopowders prepared by the co-precipitation and impregnation with calcinations ," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 16, no. 8, pp. 704–711, 2013.
- [12] M. S. Sadjadi, K. Zare, S. Khanahmadzadeh, and M. Enhessari, "Structural characterization of NiTiO₃ nanopowders prepared by stearic acid gel method, " *Materials Letters*, vol. 62, no. 11, pp.3679–3681, 2008.



CHAPITRE I :
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE



CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les oxydes de types pérovskites

I.1.1. historique

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites (ABO_3) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques.

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers **1830** par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de **Lev Aleksevich von Pérovski**, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural [1].

I.1.2. Les type de structure pérovskite

I.1.2.a. Structure pérovskite idéale

La plupart des composés de formule ABO_3 cristallisent dans la structure pérovskite, qui correspond à la structure type $CaTiO_3$. Dans le cas idéal, cette structure est cubique de groupe d'espace $Pm3m$ et peut être représentée sous la forme d'un empilement d'octaèdres et réguliers ayant les ions oxygène pour sommet (figure I.1). Ces octaèdres sont occupés en leur centre par les cations B, les cations A occupant les centres des cavités cube octaédriques (figure I.2). Pour $LaCrO_3$, dans un cas de figure idéal, les angles Cr-O-Cr seraient de 180° et le lanthane aurait 12 oxygènes premiers voisins à une distance de $\sqrt{2}/2 a$ (a représentant le paramètre de maille du cube idéal) [2].

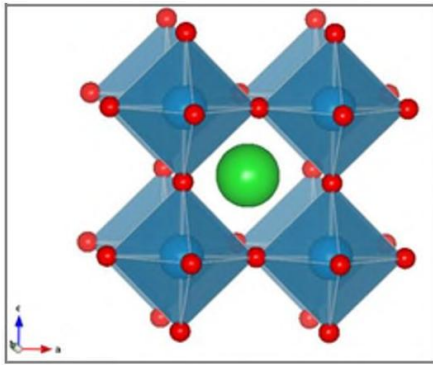


Figure I.1. Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 , en trois dimensions.

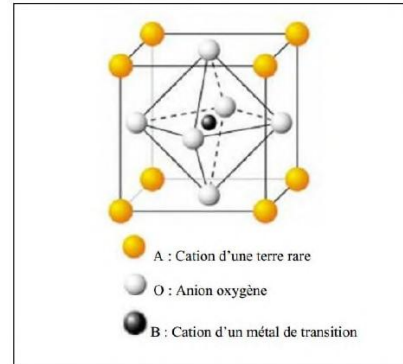


Figure I.2. Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale

I.1.2.b. Structure pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA [3].

I.1.2.c. Structure pérovskite rhomboédrique

L'aluminate de Lanthane, se présente, à température ambiante, sous forme rhomboédrique ($a = b = 5,365 \text{ \AA}$ et $c = 13,11 \text{ \AA}$) de groupe d'espace R_{3c} . Sa structure subit une transition de phase au-dessus de $544 \text{ }^\circ\text{C}$ en devenant cubique de type pérovskite P_{m3m} .

L'octaèdre des oxygènes subit une légère distorsion et tourne de 5° suivant la direction $[111]$ [4].

$BiFeO_3$ cristallise en structure pérovskite de distorsion rhomboédrique décrite par l'espace du groupe R_{3c} , avec les paramètres de réseau approximativement $a = 5.64 \text{ \AA}$ et un angle rhomboédrique d'approximativement 59° [5].

I.1.2.d. Structure pérovskite orthorhombique:

La structure $GdFeO_3$ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est P_{nma} et les paramètres de mailles sont: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [6].

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu [7].

I.1.3. Les méthodes de synthèse des oxydes mixtes

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro-catalytiques des oxydes mixtes (spinnelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, par la voie solide, ou bien par la voie liquide comme la méthode sol-gel, coprécipitation, combustion, microémulsion, l'hydrolyse de flamme, ...etc

Le tableau .I.1.reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode [8].

Tableau I.1: Etude comparative des différentes méthodes de synthèse

Méthode	Avantages	Inconvénients
Voie solide	Surface élevées, structure à basse T.	Contamination, stabilité thermique.
Sol-gel	Flexible, dispersion, homogène technologie, mature.	Solvant , résidus carbonés.
Co-précipitation	Forte surfaces, faible contamination C , stabilité thermique.	Solvants, méthode dépendant de la pérovskite.

I.2. Le titanate de nickel (NiTiO_3)

I.2.1. Généralités

Le titanate de nickel (NiTiO_3) a attiré beaucoup d'attention ces dernières années car il est extrêmement prometteur pour un large éventail d'applications, par exemple en tant que redresseur à semi-conducteur, supraconducteur à haute température, capteurs de gaz, et plus particulièrement comme photocatalyseur.[31]

I.2.2. Les propriétés de NiTiO_3

I.2.2.a. Électrique

NiTiO_3 est un matériau semi-conducteur de type n dont l'énergie de la bande interdite a été principalement signalée comme étant comprise entre 2,2 et 2,3 eV, il possède également une haute résistivité électrique et haute permittivité. De plus, enquête sur les rapports de NiTiO_3 indique que ce matériau présente un comportement antiferromagnétique .

I.2.2.b. Structurel

Aux conditions ambiantes, NiTiO_3 se stabilise dans la structure cristalline de l'ilménite avec l'espace groupe (3) avec à la fois Ni et Ti possédant une coordination octaédrique et l'alternance couches cationiques occupées par Ni^{2+} et Ti^{4+} seuls.

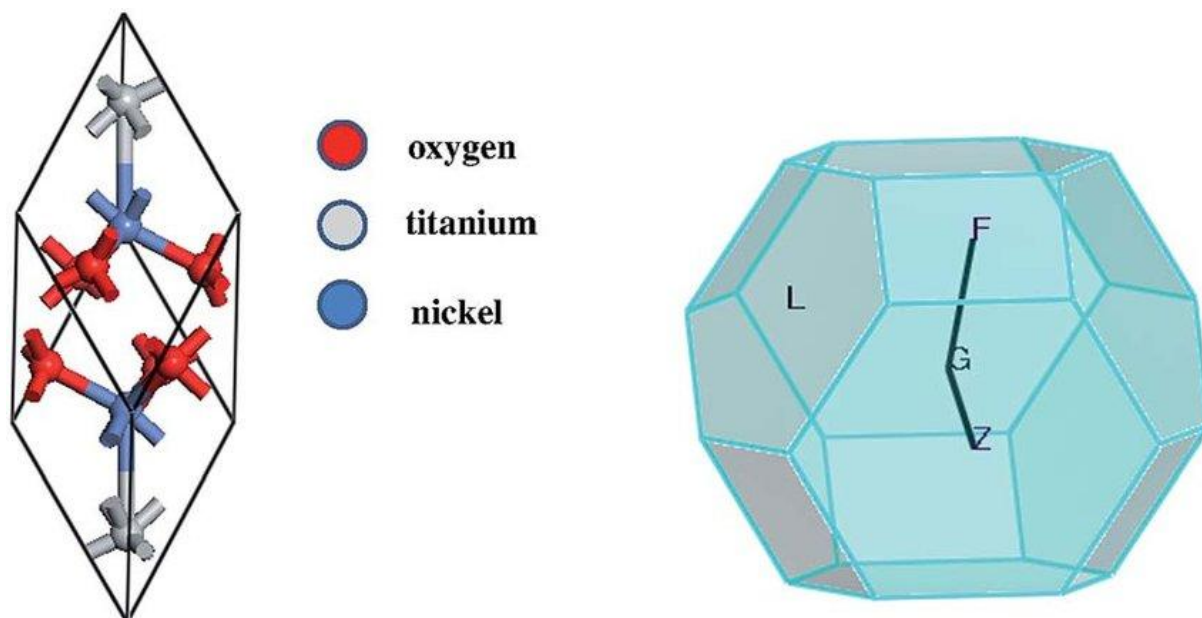


Figure .I .3. La maille de NiTiO_3

Les valeurs des paramètres de réseau pour la structure ilménite, selon la norme référence, sont $a=b=5,0326 \text{ \AA}$ et $c=13,796 \text{ \AA}$ et les valeurs pour $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.[32]

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.2.3. Les méthodes de synthèses de NiTiO₃

Les nanoparticules et les films minces de NiTiO₃ ont été couramment synthétisés par différents méthodologies telles que la combustion en solution, le précurseur polymère, le revêtement par centrifugation sol-gel, sol-gel, pechini modifié, flux, gel d'acide stéarique, co-précipitation et méthodes à l'état solide.

Selon la méthode, la température à laquelle commence la cristallisation varie entre 500 °C et 600 °C et des températures aussi élevées que 1400 °C peuvent être nécessaires pour obtenir de bonnes caractéristiques cristallines.

Au-dessus de 1400 °C, NiTiO₃ subit une transition de phase de second ordre à partir de l'ilménite structure de groupe d'espace $R\bar{3}c$ à la structure de corindon de groupe d'espace Al_2O_3 , qui est due principalement à une transition ordre-désordre Ni-Ti.

I.2.4. Les applications de NiTiO₃

En raison de la couleur jaune brillante du titanate de nickel (II) et de sa réflectance UV-vis-NIR élevée, il a le potentiel de servir de pigment pour le revêtement de construction. Les NiTiO₃ de type ilménite sont bien connus en tant que matériaux inorganiques fonctionnels avec une large application dans les matériaux électroniques, y compris les électrodes de piles à combustible solide, les capteurs de gaz, les catalyseurs chimiques, etc. en raison de leurs constantes diélectriques statiques élevées, de leur faible magnétisme et de leur semi-conductivité. NiTiO₃ en tant que semi-conducteur a une excellente activité catalytique en raison de ses bandes d'absorption. L'analyse des structures de bande et de la densité des états a impliqué que le titanate de nickel (II) a un immense potentiel dans les domaines du stockage de données à haute densité, des données des capteurs de gaz et de l'intégration dans les dispositifs de circuit. NiTiO₃ a même été utilisé comme catalyseur dans l'oxydation du toluène. D'autres applications du titanate de nickel (II) restent à trouver. [32]

I.3. Le dioxyde de titane (TiO₂)

I.3.1. Généralités sur le dioxyde de titane TiO₂

L'oxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. Il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques et dans le papier, ainsi comme additif dans les aliments et aussi dans le domaine pharmaceutique.

Dans les derniers temps, l'oxyde de titane a suscité beaucoup d'attention vu sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible coût, et d'autres propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé. Il est utilisé sous forme des couches antireflet dans les cellules solaires de silicium, et dans des couches minces de différents appareils. Il sert aussi à déterminer la concentration de certains gaz dans l'atmosphère tel l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane [9].

I.3.2. Propriétés

I.3.2. a. Structurels

Le TiO₂ existe sous trois formes : Anatase (quadratique), Rutile (quadratique) et Brookite (orthorhombique). Deux de ces formes ont une structure cristalline et une activité photo-catalytique (Anatase et Rutile) et les données cristallographiques sont présentées dans le tableau I-2. Les deux structures cristallines (Anatase et Rutile), l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque d'atome d'oxygène est entouré par trois autres atomes de titane (figure I.3) [10-11].

Phase anatase : L'anatase est une structure tétrahydrrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers. Cette structure cristalline se caractérise par un empilement cubique. L'association des chaines est donnée par la mise en commun des sommets et constitue alors des feuilles dans le plan (001). Les couches s'associent par mise en commun d'arêtes pour former le réseau tridimensionnel et les octaèdres sont fortement distordus. [12].

Phase rutile : Dans cette phase, les cations Ti⁴⁺ occupent les sommets et les centres du parallélépipède à base du carré [12]. Dans le cas de rutile, la structure peut être considérée comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène avec chaque octaèdre partageant deux arêtes pour formes opposées avec deux octaèdres adjacents pour former des chaines infinies [13].

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

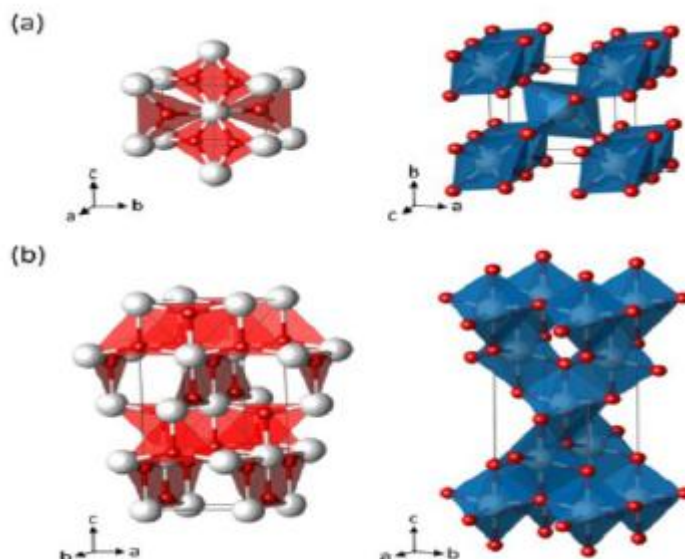


Figure .I.4 . Structure cristallographique : a) Anatase, b) Rutile, où Ti est représenté en blanc et O en rouge [12].

Tableau I. 2. Données cristallographiques des deux polymorphes de TiO₂ [14] . [15]

NOM	Dioxyde de titane ; TiO ₂ , oxyde de titane , titania	
Formule chimique	TiO ₂	
Apparence	Solide blanc	
Masse molaire g/mol	79.89	
Phase cristalline	Anatase	Rutile
Système cristallin	Quadratique	Quadratique
a(Å)	3.7842	4.5937
b (Å)	-	-
c (Å)	9.5146	2.9533
Densité	3.89	4.27
Volume du TiO ₂ massif	34.1	31

Thermodynamiquement, la phase rutile est la phase la plus stable, la phase anatase se transforme irréversible en rutile quand la température dépasse 700°C. D'autre part, la phase rutile reste stable et la phase anatase sera plus stable quand la taille des particules est inférieur à 11 nm. En milieu aqueux, le rutile se stabilise dans des conditions très acides.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Alors que l'anatase peut être transformé dans des conditions basiques [16]. De plus, dans des cas particuliers, la modification de TiO_2 par les métaux, favorise la transformation des phases anatase et rutile [17].

La phase brookite : La structure de la brookite, autre forme métastable de TiO_2 , intermédiaire entre l'anatase et le rutile, cristallise quant à elle, dans la structure orthorhombique, ses paramètres de maille sont : $a=9.18\text{\AA}$, $b=5.447\text{\AA}$ et $c=5.145\text{\AA}$ [18]. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A température élevée, environ $800\text{ }^\circ\text{C}$, la brookite se transforme en rutile elle partage presque les mêmes propriétés que le rutile: la couleur, la dureté et la densité [19].

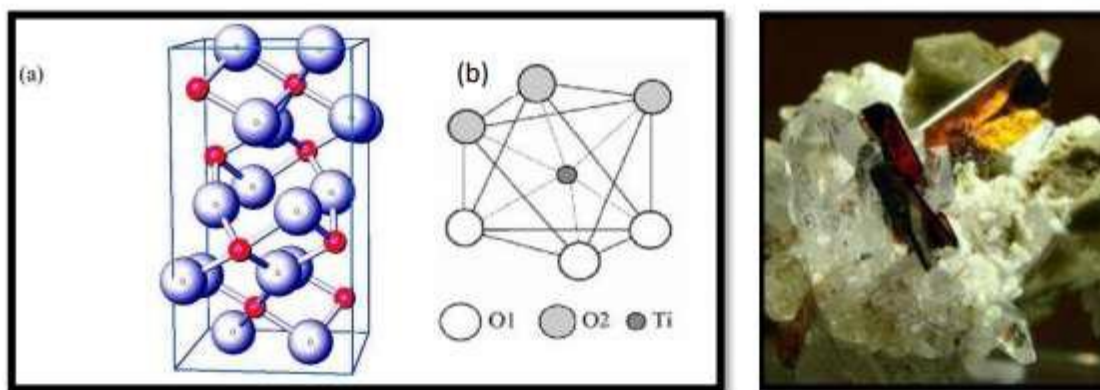


Figure .I.5. (a) Structure de la phase brookite de TiO_2 . (Ti en rouge, O en bleu) (b) Structure de l'octaèdre constitutif de la brookite [20].

I.3.2. b. électroniques et optiques

L'anatase présente une énergie de bande interdite, $E = 3.2\text{ eV}$ pour l'anatase et $E = 3.0\text{ eV}$ pour le rutile, cette bande interdite correspondent à une activation par des photons de longueurs d'onde inférieure à 387 nm . Ainsi, l'anatase en général présente la phase la plus actif de TiO_2 [21]. La taille des particules pouvait influencer la valeur de bande interdite, et se décale de 0.1 eV de la bande de conduction et 0.5 eV de la bande valence [22]. Pour des particules varient entre 12 nm et 25 nm . Le TiO_2 absorbe un rayonnement UV, dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite, et les photons excitent les électrons dans la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) créant des paires électrons/trous (e^-/h^+) Indépendamment, de la phase cristalline, les bandes de valence et de conduction dans TiO_2 sont formées à partir de l'hybridation des niveaux O_{2p} et Ti_{3d} [24].

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3.3. Les applications du dioxyde de titane

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications pouvant être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photo catalytiques, électriques. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.

I.3.3.a. Photocatalyse hétérogène

Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO_2 , notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972. La photocatalyse commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO_2 , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie. Le Japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits auto nettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante, avec un marché de 30 milliards de Yens Japonais en 2003, et plus de 2000 compagnies ont investi massivement dans cette technologie émergente en proposant une large variété de produits (tableau I.3) [25].

Tableau I .3. Récapitulatif des applications du TiO_2 en photocatalyse .

Catégorie	Application	Propriétés
Matériaux de constructions	Ciment, vitre, tentes ;feuilles de plastique, panneaux en aluminium ,enduits, rideau.	Autonettoyant, antibactérien purification de l'air purification de l'eau
	Papier peint, abat-jour de fenêtre.	
	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduits, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels.	
Système de purification d'effluents	Purificateur d'air, climatiseurs ,système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système purification pour des piscines.	
Hôpitaux	Carrelage ,murs de salle d'opération ,outils ,uniformes.	Stérilisation (TiO_2 -Cu) Autonettoyant

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3.3.b. cellules solaires à colorant

Depuis les travaux de Grätzel en 1980, le domaine des cellules solaires à colorant (DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium. L'absorption de la lumière est assurée par une mono-couche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant de propriétés bien choisies, généralement un complexe organique [26]; peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sein du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé (Fig.I.6).

La phase anatase de TiO_2 , dont la structure Nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photo-électrode dans les matériaux DSCs, car cette structure possède une surface Spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant [27].

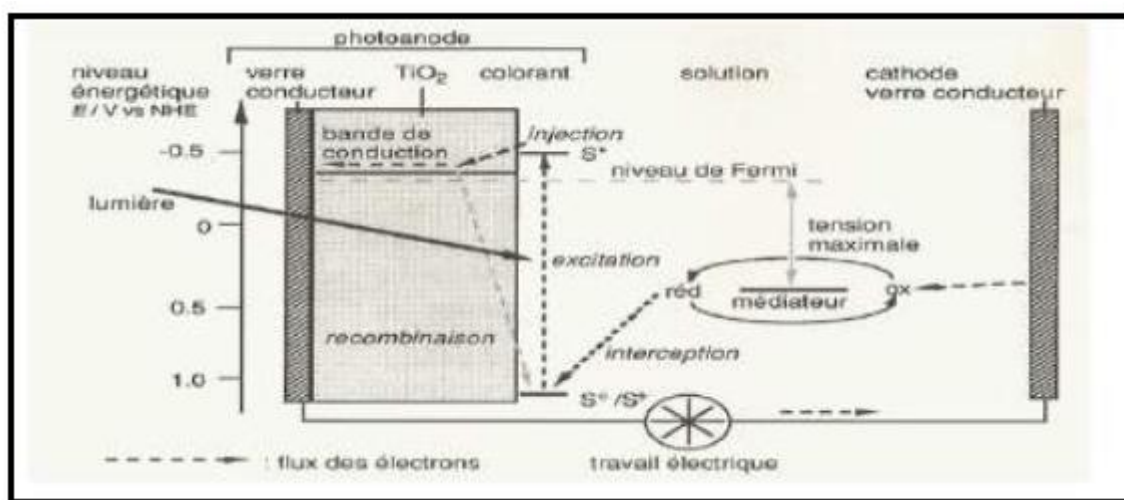


Figure I.6. Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant

I.3.3.c. Capteur de gaz

La pollution de l'air est un problème qui a besoin de développement de détecteur de gaz surtout dans les pays industriels. Au début des années 60, il y a eu la découverte des oxydes semi-conducteurs qui sont capables de détecter des gaz. Le TiO_2 est un des oxydes semi-conducteurs utilisés pour sa meilleure sensibilité au gaz comme le gaz d'oxygène et particulièrement quand il est dopé avec des impuretés comme le niobium Nb. Un capteur de gaz est défini comme un

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

composant dont au moins une de ses propriétés physique change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux.

D'une manière générale un capteur est composé de deux éléments principaux : l'élément sensible sur lequel passe la réaction avec l'espace gazeuse, et le transducteur, est un dispositif qui permet la conversion de résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal qu'on peut mesurer facilement. Le principe de la détection repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux. [28].

I.3.4 .Inconvénients de dioxyde de titane

Le TiO_2 est l'élément le plus utilisé dans le domaine de la photocatalyse à cause de son faible coût et ses propriétés mentionnées ci-dessus. Les inconvénients majeurs de TiO_2 sont d'une part, forte recombinaison e^-/h^+ et de d'autre part, par son large bande interdite et absorbe seulement la lumière ultraviolette, cette lumière ne présente que 4-5% du rayonnement solaire (Figure I.7). Cependant, pour élargir la gamme d'absorption de TiO_2 dans le domaine du visible, une modification est nécessaire de TiO_2 pour établir une grande activité photocatalytique [29].

La partie visible d'irradiation solaire présente 43% de la lumière totale, cette partie peut être bénéfique si la gamme d'absorption de TiO_2 sera plus large.

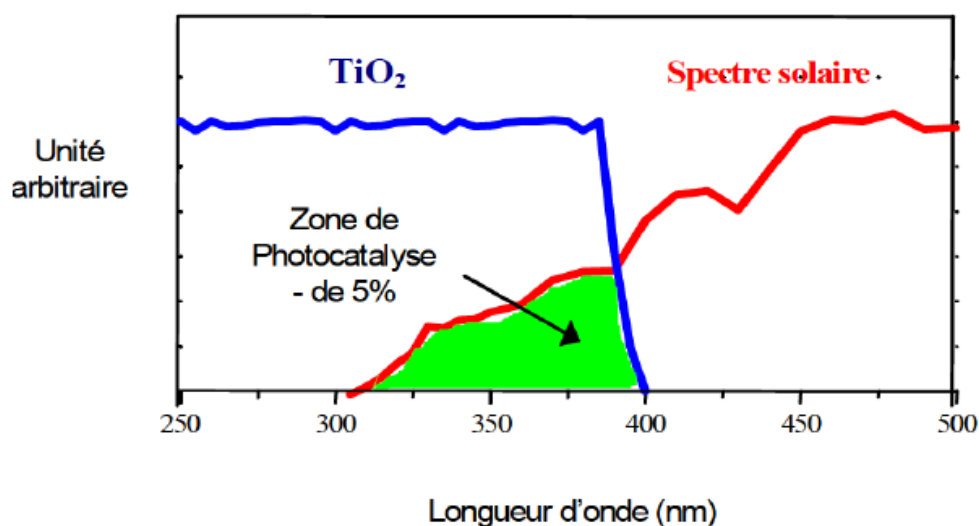


Figure I.7. Comparaison du spectre solaire et spectre de TiO_2 [30].

I.4. Le NiTiO₃-TiO₂

Les composites binaires sont des composés qui contiennent deux ou plusieurs composés en même temps, le NiTiO₃-TiO₂ est un composé binaire qui est formé à partir de NiTiO₃ et TiO₂.

Il existe des plusieurs d'études pour caractériser le composé NiTiO₃-TiO₂, qui sont :

1. Analyse par la diffraction des rayons X

La figure. I.8. donne le DRX de NiTiO₃, après la calcination à différentes températures pendant 4 heures.

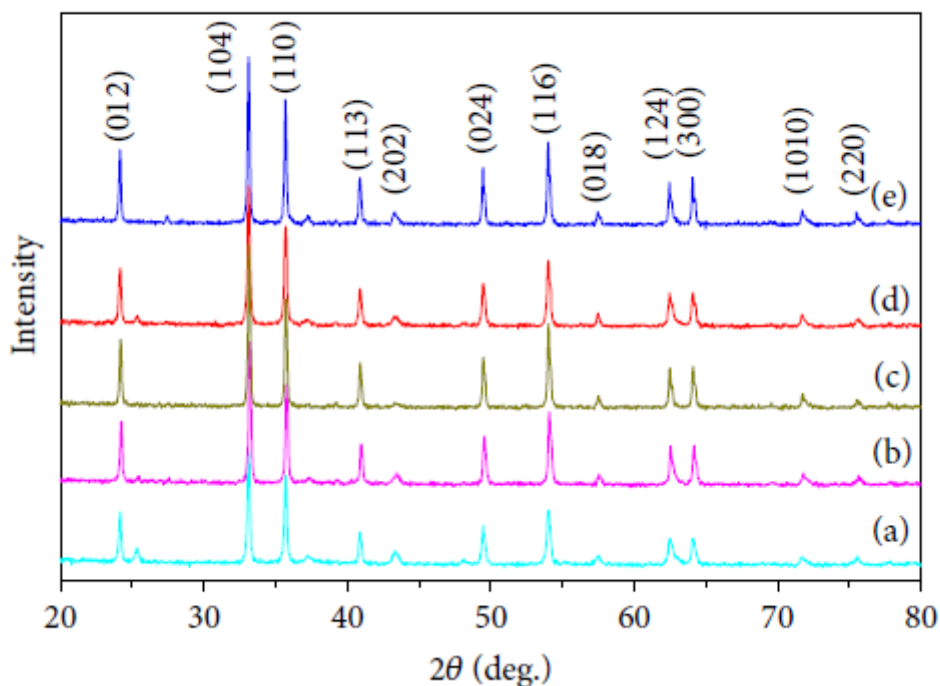


Figure I.8. DRX de NiTiO₃, après la calcination à (700°C, 750°C, 800°C, 850°C et 900°C) [33].

Le diffractogramme DRX de NiTiO₃-TiO₂ est donné à la figure I.9, il existe des pics caractéristiques de TiO₂ dans le composite NiTiO₃-TiO₂ avec la comparaison de DRX de NiTiO₃ pure.

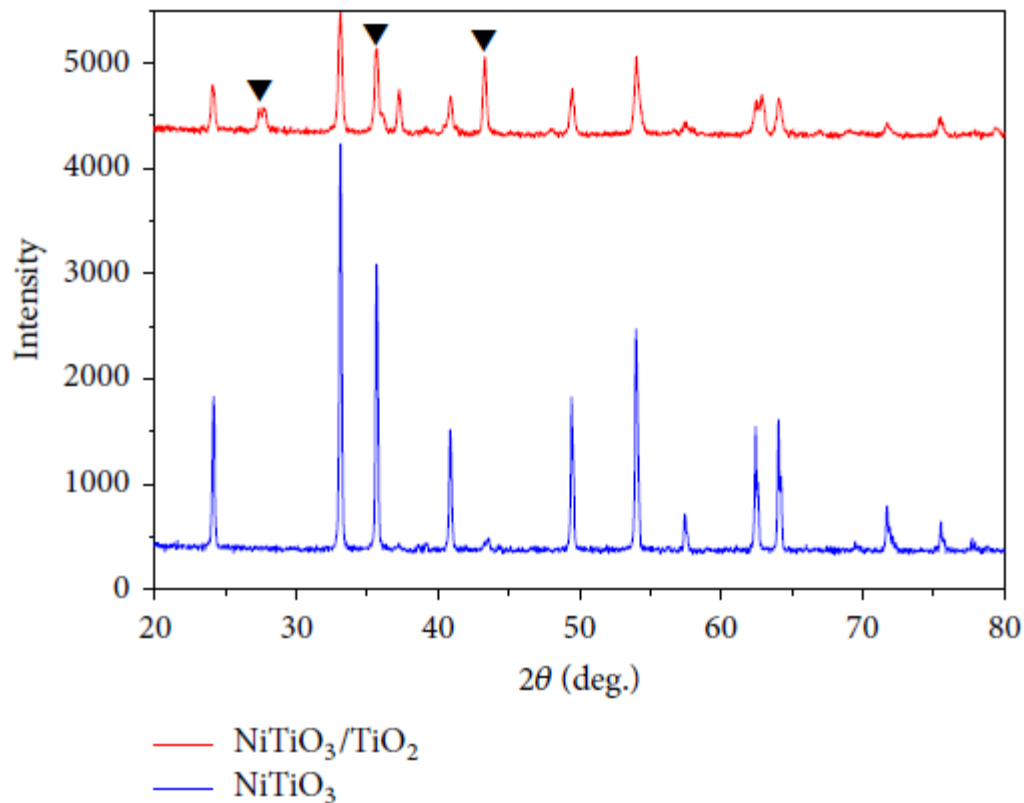


Figure .I.9. Diffractogramme DRX de (a) NiTiO_3 , (b) $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$. « \blacktriangledown » noté le DRX de TiO_2 . [33].

2. L'étude avec UV-Vis

La figure ci-dessous donne les spectres UV-Vis de NiTiO_3 calciné à différentes températures (700°C, 750°C, 800°C, 850°C et 900°C)

L'énergie de gap de NiTiO_3 calciné à différentes températures (700°C, 750°C, 800°C, 850°C et 900°C) est calculé à partir la relation (1) : 2.63 eV, 2.34 eV, 2.17 eV, 2.03 eV, et 2.09 eV respectivement. L'énergie de gap diminue avec l'augmentation des tailles des cristallites.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

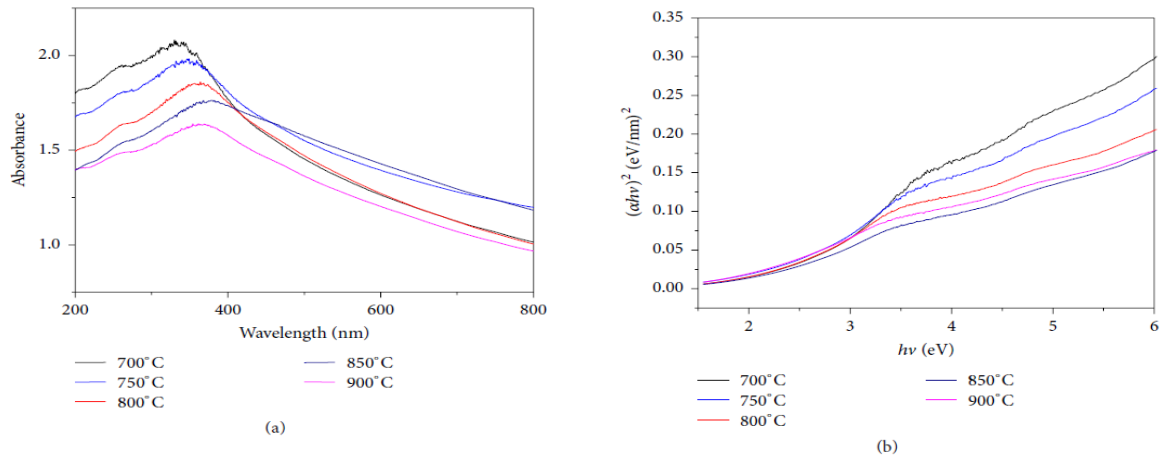


Figure .I.10. (a) spectre d'absorption UV-vis de NiTiO₃ calciné à différentes températures; (b) l'évaluation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv . [33].

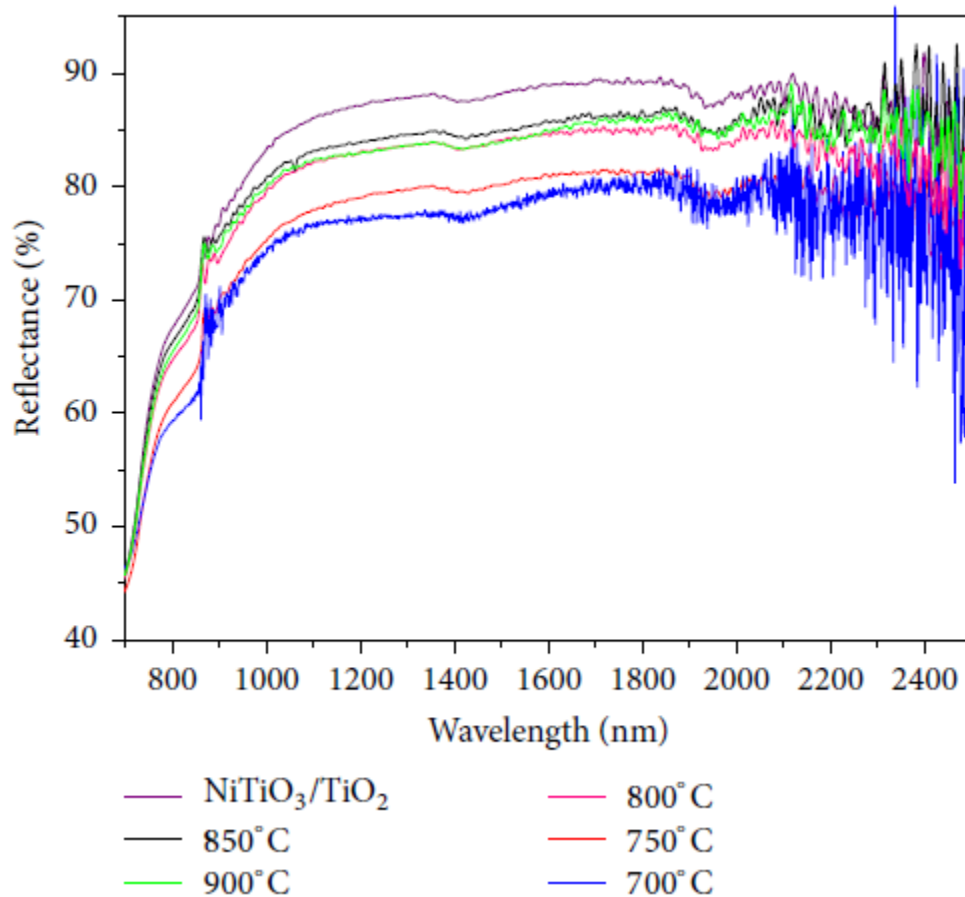


Figure .I.11. Le spectre de réflectance de NiTiO₃ et le composite NiTiO₃/TiO₂ . [33].

La réflectance de NiTiO₃ obtenue à différentes températures est donné à la figure .La réflectance du NiTiO₃-TiO₂ est égale 89.7% comparé avec le NiTiO₃ pure de 87.5%.

Références

- [1] R.Kamel « Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M=Sr et Ce) ». Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine. (2008).
- [2] D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. Annu. Rev.Mater. Sci. 15(1985) 329.
- [3] AdaiKa Kaltoum, Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [4] C. Carrétéro, "Hétéro structures d'oxydes de structure pérovskite : Propriétés structurales et électroniques de l'interface $\text{LaAlO}_3 / \text{SrTiO}_3$ ", Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2010.
- [5] F. Kubel and H. Schmid, "Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 ", Acta Crystallogr. B, vol. 46, no. 6, pp. 698–702, Dec. 1990.
- [6] S.Geller, E.A.Wood, ActaCrystallogr. 9 (1956) 563.
- [7] O.MDller, R.Roy, The Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).
- [8] P. Miquel «Réduction catalytique de NO_x par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base de pérovskite », Université de Lille 1. (2009).
- [9] S.Mahmoudi, « Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques »,Thèse de doctorat, Université constantine 1,(2014).
- [10] S. Andersson, A.D. Wadsley, Nature 211 (1966) 581–583.
- [11] M. Addamo, M. Bellardita, A.D. Paola, L. Palmisano, Chem. Commun. 97 (2006) 4943–4945.
- [12] M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt, J. Phys. Condes. Mat. 24 (2012). 195503–195508.
- [13] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53–229.
- [14] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson, J.V. Smith, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 3639–3646.
- [15] A. Lotnyk, S. Senz, D. Hesse, Thin Solid Films 515 (2007) 3439–3447.
- [16] M.P. Finnegan, H. Zhang, J.F. Banfield, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 1962–1968.
- [17] A.Venezia, L.Palmisano, M.Schiavello, J. Solid State Chem. 114 (1995) 364–368.
- [18] S.Gazaout et S.Djebabra, « Etude photocatalytique des poudres nanométriques de

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- TiO₂ pure et dopées préparées par sol-gel », Mémoire de master, Université larbi ben mhidi oum el bouaghi, (2018).
- [19] H.Meddas, « Effet du dopage par l'azote sur les propriétés des films minces de dioxyde de titane préparés par procédé sol gel (spin coating) », Mémoire de master, Université mohamed khider de biskra, (2020).
- [20] Boussoum, O. (2011). Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [21] A. Sclafani, J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13655–13661
- [22] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5851–5858.
- [23] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications* BKC, Tokyo (1999).
- [24] S.D. Mo W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 51(1995) 13023–13032.
- [25] Sankapal, B. R., Lux-Steiner, M. C., & Ennaoui, A. (2005). Synthesis and characterization of anatase-TiO₂ thin films. *Applied Surface Science*, 239(2), 165-170.
- [26] B.ao-qi-lui, xiao Peng Zhao weiluo, *Dyes and Pigments*, 76(2008) 327.
- [27] Boutelala, A. (2012). Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO₂ Dope
- [28] J.A cobos « métal additive distribution in TiO₂ and SnO₂ semi-conducteur gas sensor nanostructure material »Thèse de doctorat Université de Brchalona (2011).
- [29] D. Maruthamani, D. Divakar, M. Kumaravel, *J. Ind. Eng. Chem.* 30 (2015) 33–43.
- [30] Piscopo Antoine, *Chimie solaire et traitement des eaux polluées : application aux traitements sélectifs et exemple d'utilisation de catalyseurs supportés*. Thèse de Doctorat, Université de Metz (2002).
- [31] Li, T. *et al.* Conductivity relaxation in NiTiO₃ at high temperatures. *Curr. Appl. Phys.* 13, 1728–1731 (2013).
- [32] FUNCMATER“<https://fr.funcmater.com/Nickel-Titanate-%28Nickel-Titane-Oxyde%29-%28NiTiO3%29-Poudre-pd47845575.html>”
- [33] Yuping Tong, Jing Fu, and Zheng Chen.” Synthesis, Characterization, and NIR Reflectance of High Dispersed NiTiO₃ and NiTiO₃/TiO₂ Composite Pigments”. School of Civil Engineering and Communication, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450011, China

The page features a decorative graphic consisting of three purple circles of varying sizes, each composed of multiple concentric lines. These circles are arranged in a vertical line, with the largest at the top, a medium one in the middle, and the largest at the bottom. Thin purple lines extend from the top-left and top-right corners towards the circles, and another line extends from the bottom-right corner towards the bottom circle.

Chapitre II: Méthode de synthèse et de caractérisation

Chapitre II: Méthode de synthèse et de caractérisation

II.1. Introduction

Le présent chapitre vise à exposer le protocole expérimental utilisé pour la synthèse de composite binaire $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$. De plus, les techniques de caractérisations sont également décrites, avec d'abord une présentation théorique puis le détail des conditions utilisées lors de l'analyse de notre solide.

II.2. La Méthode de synthèse

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$ comme la synthèse par voie solide, par auto-combustion, et par sol-gel. Mais à notre étude nous avons utilisé la méthode sol-gel.

II.2.1. Principe du procédé sol-gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite « aux citrates », les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. [1]

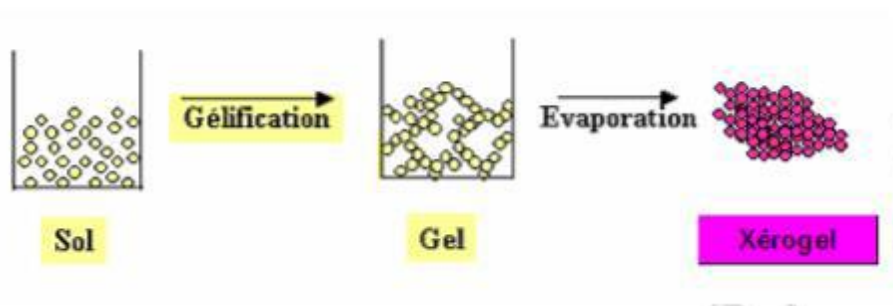


Figure II.1. Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel [2].

II.2.2. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel amène à synthétiser des poudres de qualité chimique très pure et de géométrie homogène (produits finaux). Il permet le contrôle facile de la cinétique des processus (donc de la structure et de la composition) ainsi que, la fabrication des matériaux à différentes formes physiques. Malgré que cette méthode a ses avantages, elle présente des inconvénients comme le coût élevé pour la majorité des précurseurs (nitrates métalliques), le temps du procédé est long et la volatilité de la production (dégagement des gaz nocifs comme [3]). En outre, elle est très sensible à l'humidité et à la lumière [4].

II.3. Techniques de caractérisation

Dans le but de contrôler et comprendre l'influence de la méthode de synthèse sur, la morphologie, la microstructure et la structure cristallographique des composés étudiés, différentes techniques et analyses ont été utilisées.

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

La première caractérisation à effectuer après la synthèse des échantillons est la diffraction des rayons X. C'est une technique d'analyse non-destructive qui permet d'étudier des échantillons solides cristallisés tels que les nanoparticules. Elle est utilisée essentiellement pour caractériser les structures cristallographiques grâce à la position des pics présents sur le diffractogramme, ce qui permet d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans les matériaux analysés, évaluer les paramètres de maille, les empilements des atomes, les changements de structure lors des traitements thermiques ainsi que la taille des cristallites en utilisant la relation de Scherrer [5,6]. Suite à l'interaction entre les rayons X et le matériau cristallin, les intensités de photons diffractés en fonction de l'angle 2θ apparaissent sur les diffractogrammes. À partir de l'intensité, la largeur et l'angle de diffraction des raies observées plusieurs paramètres peuvent être déterminés :

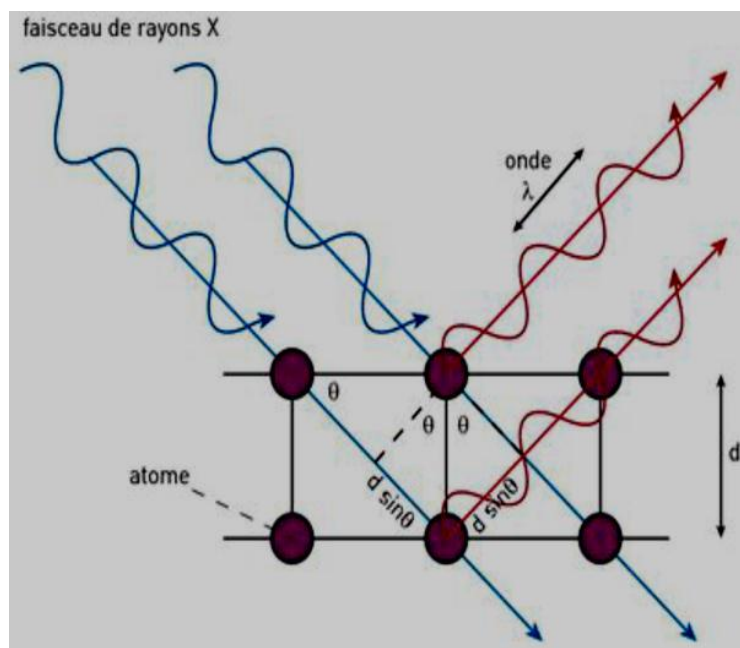


Figure .II.2. Représentation schématique de plans atomiques en positions de diffractions

La distance inter- réticulaire d pour une famille de plans (hkl) est déterminée en utilisant la loi de Bragg [7]:

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

Où

n: l'ordre de la diffraction

d_{hkl} : la distance entre les plans inter-réticulaires (hkl)

θ : l'angle entre la surface de la poudre et le faisceau incident des rayons X

λ : la longueur d'onde du faisceau incident des rayons X

Chaque phase cristallisée est caractérisée par un diffractogramme spécifique. En effet, les positions des pics dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Les phases obtenues sont identifiées en comparant les pics du diffractogramme à ceux de la banque de données ICDD (International Center for Diffraction Data).

La taille moyenne des cristallites peut être estimée à partir de l'équation de Debye Scherrer [8]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où:

D: la taille moyenne des particules en nm

K: un facteur géométrique, égal à 0.94 pour TiO_2 [9]

λ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X

β : la largeur à mi-hauteur des principaux pics θ : l'angle de Bragg.



Figure II.3. Diffractomètre Miniflex 600 en configuration (Bragg-Brentano) dite « θ - θ ».

II.3.2. Analyse spectrale par FT-IR

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse chimique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. La spectroscopie IR est fondée sur le principe que les molécules absorbent des fréquences qui sont caractéristiques de leur structure. Ces absorptions sont des fréquences résonantes, c.à.d. la fréquence de la radiation absorbée correspond à l'énergie de transition de la liaison vibrante. Le spectre IR qui en résulte permet d'identifier les liaisons.

L'analyse est faite par l'appareil SHIMADZU FTIR – 8400 S qui est installé au laboratoire de chimie de l'université de Biskra.

Les échantillons à analyser sont préparés sous forme des pastilles. Il s'agit d'un mélange de 0,001g de $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$ préalablement broyée et 0,2g de bromure de potassium (KBr) dans la plage de balayage comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .



Figure II. 4. Spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S.

II.3.3. Analyse Spectrophotométrie UV-Vis

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique en milieu liquide à une longueur d'onde donnée généralement ce domaine est située dans l'UV - visible. Lorsqu'un rayon lumineux d'intensité I_0 travers une solution, une partie de ce rayonnement sera absorbée et une autre sera transmise avec une intensité I . La loi de Beer-Lambert est utilisée pour présenter la relation entre l'absorbance, la transmittance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes [10].

Où :

A= $\log(I_0/I)$: L'absorbance

I_0 : l'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I: l'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

T: la transmittance (%)

L : la distance traversée par la lumière (Epaisseur de la cuve en cm)

C: la concentration des espèces absorbantes (mol.L^{-1})

ϵ : le coefficient d'extinction molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Cette technique est utilisée pour suivre la cinétique de photodégradation de bleu de méthylène, en présence des nanoparticules, en mesurant à chaque fois la concentration durant la réaction photocatalytique.



Figure II.5. Appareil UV-visible

la valeur de bande interdite

La bande interdite optique (E_g) est un paramètre important pour décrire les matériaux semi-conducteurs. La bande interdite optique des céramiques a été calculée sur la base de leurs spectres de transmittance, pour comprendre leurs transitions induites optiquement. Le principe suivant à cette technique est qu'un photon d'énergie supérieure à l'énergie de bande interdite sera absorbé.

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \frac{1}{T}$$

Où :

α : est le coefficient d'absorbance (cm⁻¹)

e : est l'épaisseur de l'échantillon (cm)

T : est la transmittance optique.

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de semi-conducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique à partir de la relation de Bardeen, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente comme suit :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

Chapitre II: Méthode de synthèse et de caractérisation

Où :

E_g : est l'énergie du gap optique,

A : est une constante

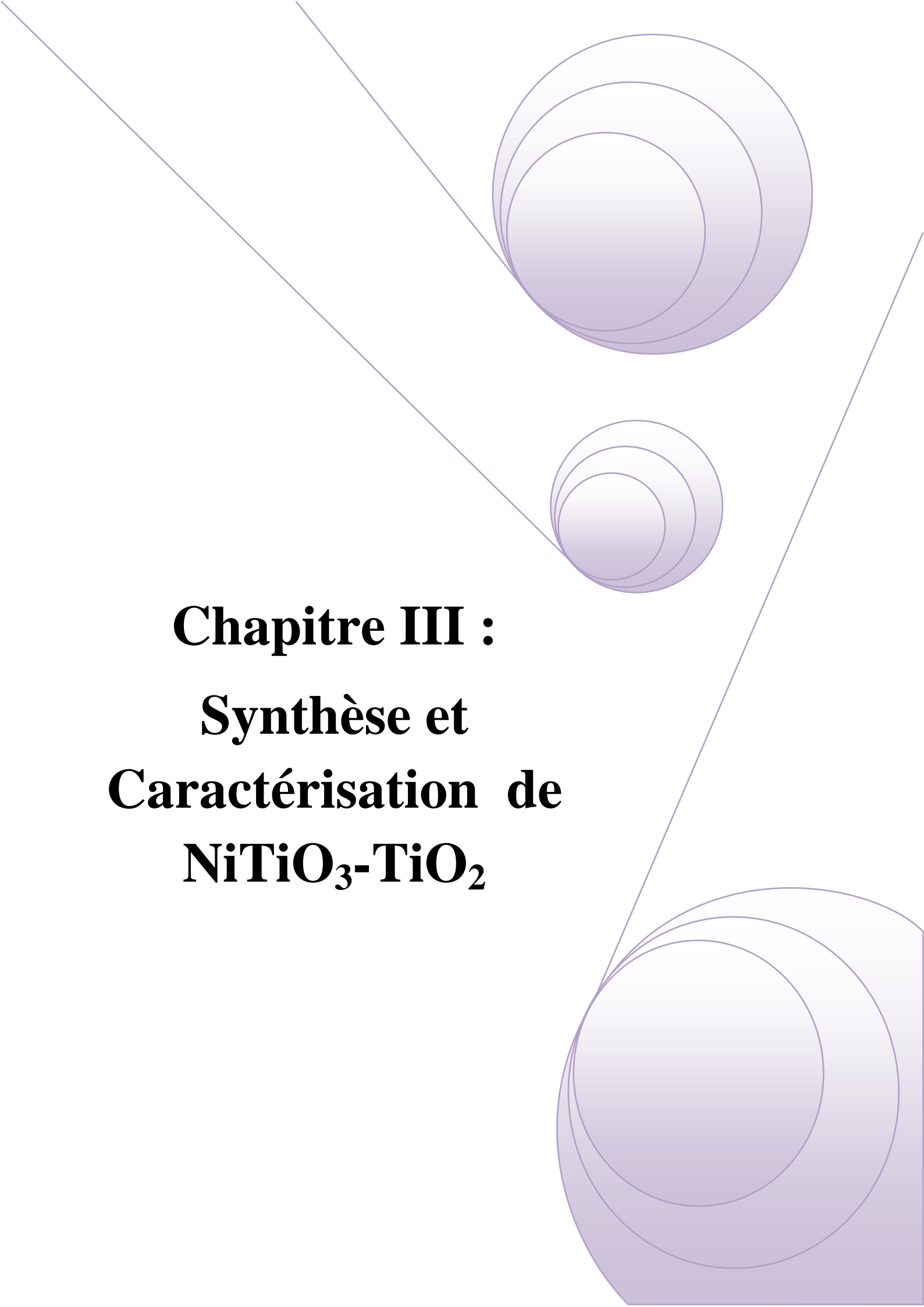
$n=2$ ou $1/2$ suivant une transition de gap directe ou indirecte.

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon ($h\nu$) et que l'on extrapole la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g .

[11]

Références

- [1] Mahmoud Lebid « Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 », Diplôme de magister en chimie, université de Biskra ;Algeria.
- [2] C. Viazzi, thèse de l'Université de Toulouse (2007)24-25.
- [3] J. Frenkel. Phys. Rev. 54 (1938), 647.
- [4] Lee, J. m. Xue, D. m. Wan and J. Wang, Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, No.9, (1999), 2633- 2639..
- [5] K. J. Murata and M. B. Norman, Am. J. Sci. **276**, 1120 (1976).
- [6] T. Liang *et al.*, Adv. Cem. Res. **9**, 55 (1997).
- [7] R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, (2019).
- [8] V. Uvarov and I. Popov, Mater. Charact. **58**, 883 (2007).
- [9] S. Sugapriya, R. Sriram, and S. Lakshmi, Optik **124**, 4971 (2013).
- [10] H. Mehlem, Nouvelles Électrodes Poreuses de TiO_2 à Base de Nanocristaux Synthétisés Par Pyrolyse Laser Pour Cellules Solaires Sensibilisées à Colorant à l'état Solide, PhD Thesis, Limoges, 2011
- [11] G. Kim, J. Bang, Y. Kim, S. K. Rout. S. I. Woo, J. Appl. Phys, 97 (2009) 821–828

A decorative graphic on the right side of the page. It features three purple circles of varying sizes, each with a gradient from light to dark purple. The circles are arranged vertically, with the largest at the top, a medium one in the middle, and the largest at the bottom. Thin purple lines extend from the top-left and bottom-right corners towards the circles, creating a funnel-like shape.

Chapitre III :
Synthèse et
Caractérisation de
NiTiO₃-TiO₂

Chapitre III : synthèse et caractérisation de NiTiO₃-TiO₂

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation du composite binaire NiTiO₃-TiO₂. Notre matériau est synthétisé par la méthode sol-gel. L'échantillon que nous avons obtenu a été analysé par diverses techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformation de fourrier (FT-IR), l'UV-visible et analyse pour étudier leurs propriétés.

III.2. Préparation des composite binaire NiTiO₃-TiO₂

III.2.1. Produits de départ

III.2.1. a. N₂NiO₆-6H₂O :

Le nitrate de Nickel utilisée a été produite par la société « BIOCHEM Chermopharma », ses caractéristiques sont représentées dans le tableau III.1.

Tableau .III. 1. Caractéristiques de nitrate de Nickel.

Formule chimique	Masse moléculaire	Pureté
N ₂ NiO ₆ -6H ₂ O	290.8 g/mol	98%

III.2.1.b. Titanate de tétra-n-butyle (TNBT):

Se présente sous la forme d'un liquide blanc à jaune pâle avec une odeur d'alcool .A peu près la même densité que l'eau .Point d'éclair 170°F. Le contact peut irriter ou causer des brulures.

Tableau .III. 2. Caractéristiques de TNBT.

Formule chimique	Masse moléculaire	Pureté
C ₁₆ H ₁₀ O ₄ Ti	344.35 g/mol	98%

III.2.c. 1-Octadécanol:

1-Octadécanol utilisée a été produite par la société « ALORICH », ses caractéristiques sont représentées dans le tableau III.3.

Tableau .III. 3. Caractéristiques de 1-Octadécanol.

Formule chimique	Masse moléculaire	Pureté
C ₁₈ H ₃₈ O	270 g/mol	99%

III.2.2. Méthode de synthèse

Le nitrate de nickel hexa-hydraté ,le titanate de tétra-n-butyle (TNBT) et l'alcool 1-Octadécanol utilisés dans les expériences étaient tous de qualité analytique et utilisés sans autre purification .Au début ,5g d'alcool 1-Octadécanol ont été fondus dans un bécher à 60°C ,puis 0.34g de nitrate de nickel ont été ajoutés à l'alcool 1-Octadécanol fondu et agités pour former une solution transparente .Ensuite , 5ml de TNBT ont été ajoutés à la solution ci-dessus ,agités pour former un sol homogène ,refroidis naturellement à température ambiante et séchés dans l'étuve pendant 12h pour obtenir un gel séché ,enfin ,le gel a été calciné à 700°C pendant 150min dans le four pour obtenir le NiTiO₃-TiO₂.

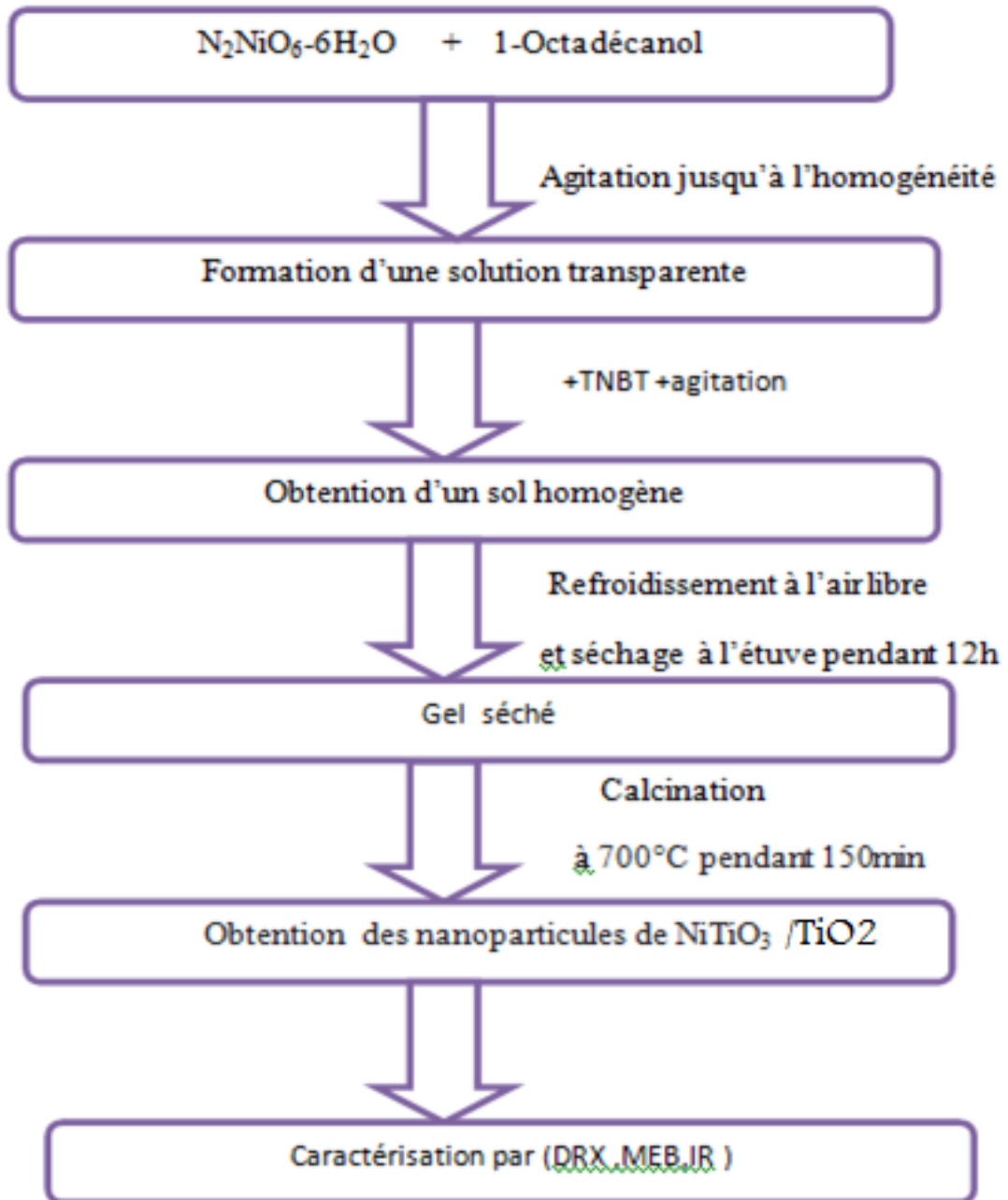


Figure .III.1. les différentes étapes de synthèse du NiTiO₃.TiO₂

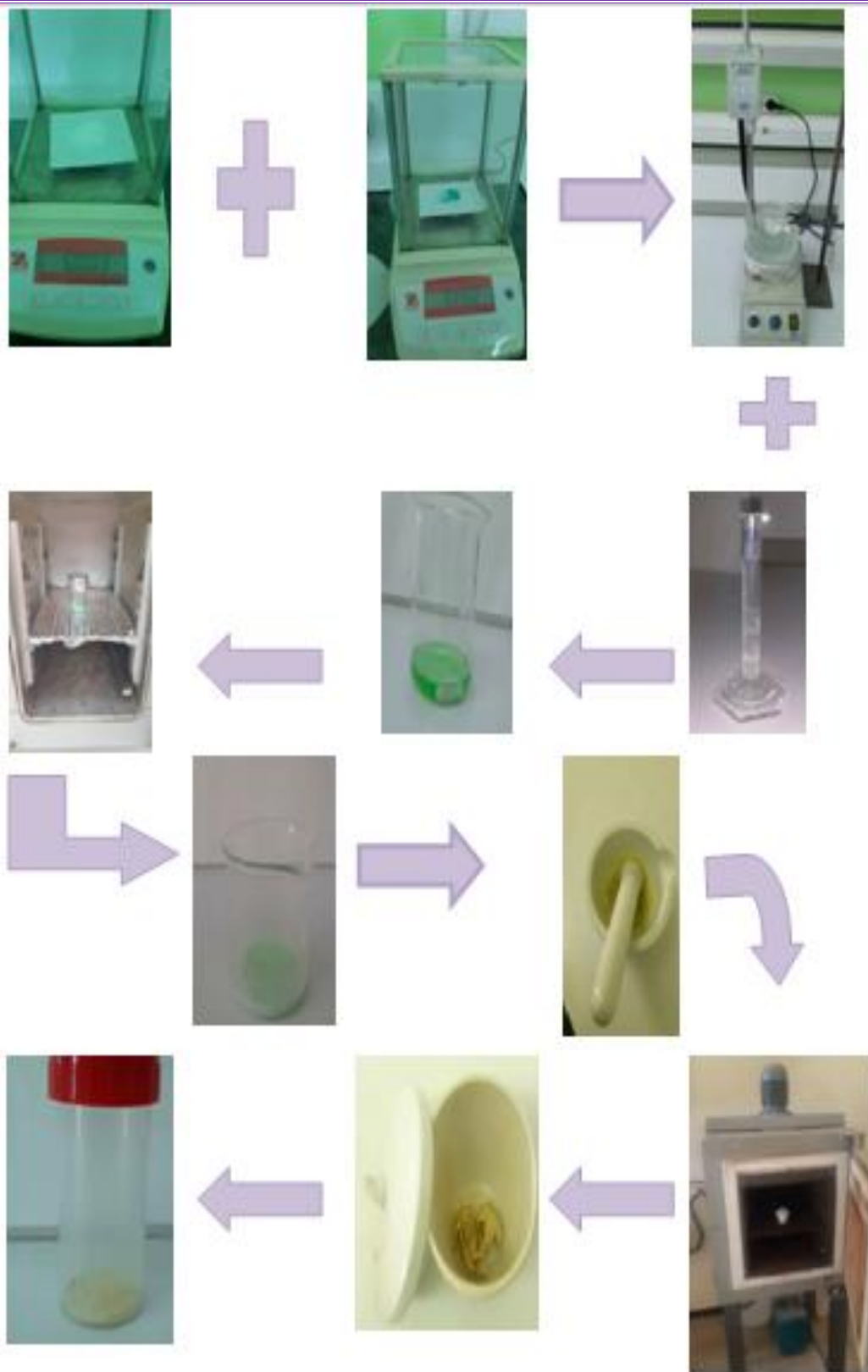


Figure .III.2. schéma qui représente Les étapes de préparation de $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$

III.3. Caractérisation des poudres de NiTiO₃-TiO₂.

III.3.1. Etude morphologique (Analyse par la diffraction des rayons X)

Dans le but d'étudier la structure cristalline des particules du composite NiTiO₃-TiO₂, ce matériau composite a été analysé par diffraction des rayons X (DRX). Le traitement des diffractogramme est réalisé à l'aide du logiciel (X'perthighscore). Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celles données par les fiches ASTM.

La figure suivante présente le diffractogramme du composite binaire étudié NiTiO₃-TiO₂.

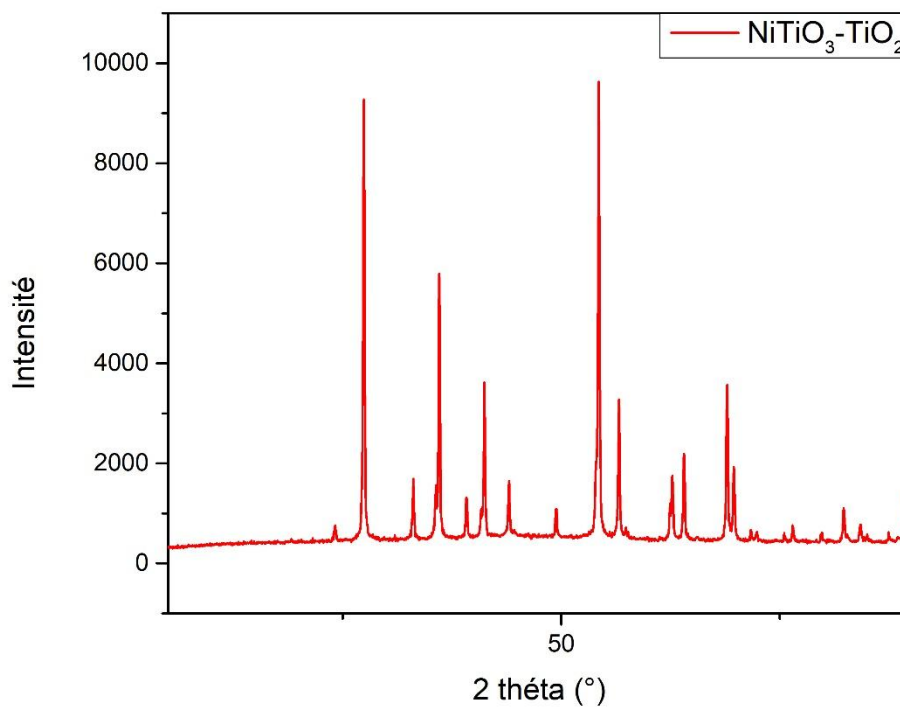


Figure .III.3. Diffractogramme du composite binaire étudié NiTiO₃-TiO₂.

L'étude structurale par DRX a permis de distinguer deux phases d'un composite binaire. L'identification des phases présentes ont été déterminées en comparant par les fichiers data ICDD dans la base de données dans le logiciel High Score. NiTiO₃ est indiqué par la présence des pics caractéristiques situés à 2-théta correspondants aux indices de Miller (hkl) :

Chapitre III: Synthèse et caractérisation de NiTiO₃-TiO₂

Tableau .III. 4. Les pics caractéristiques situés à 2 thêta correspondants aux indices de Miller (hkl) .

2θ	indices de Miller (hkl)
24.4009	(110)
33.0681	(104)
36.0381	(011)
39.1098	(006)
39.1612	(020)
41.2017	(111)
49.4321	(024)
54.2920	(1 2 1)
56.6067	(2 2 0)
62.4448	(3 -1 4)
64.0748	(300)
69.4491	(208)
69.4491	(208)
71.6808	(1 0 10).

Le TiO₂ est aussi présent par les pics qui se localisent à l'angle de Bragg relatifs aux indices de Miller (hkl) :

Tableau .III. 5. Les pics caractéristiques de TiO₂

l'angle de Bragg relatifs	indices de Miller (hkl) :
27.4009	(110)
36.0381	(011)
39.1612	(020)
41.2017	(111)
44.0186	(120)
54.2920	(121)
56.6067	(220)
62.7142	(002)
64.0327	(130)
68.9860	(031)
69.7638	(112).

Chapitre III: Synthèse et caractérisation de NiTiO₃-TiO₂

La phase NiTi_{0.99}O₃ du fichier data ICDD attribué au diffractogramme obtenue et présenté dans la figure suivante

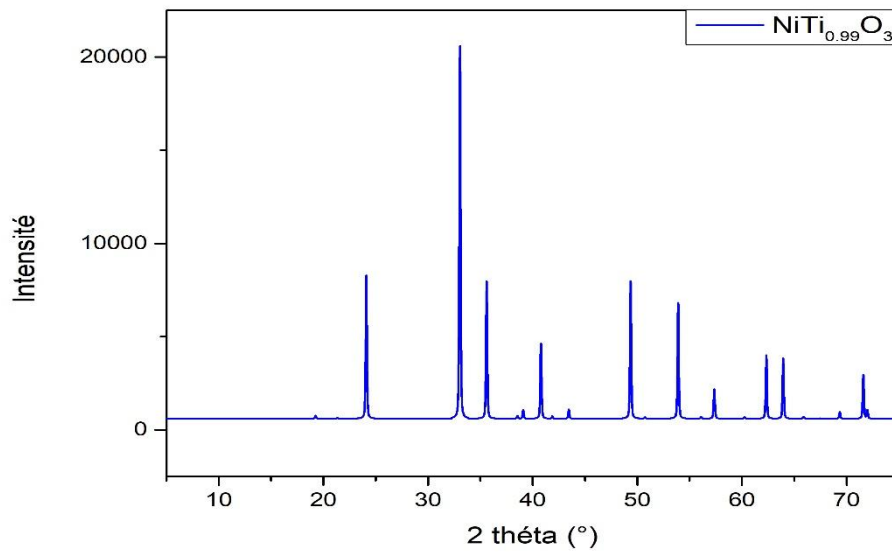


Figure .III.4.Diffractogramme de La phase NiTi_{0.99}O₃ du fichier data ICDD

Le fichier data ICDD La phase majoritaire TiO₂ est présenté dans la figure ci- dessous

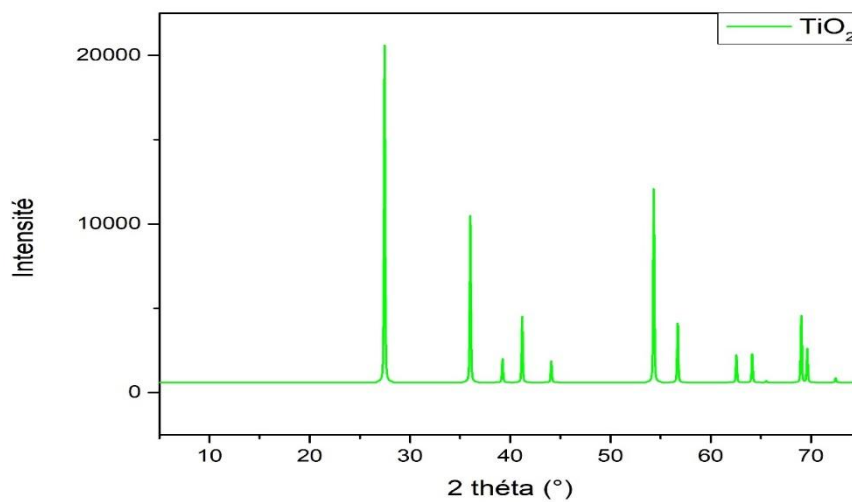


Figure .III.5. Diffractogramme du fichier data ICDD La phase majoritaire TiO₂.

La figure ci-dessous montre le diffractogramme du composite NiTiO₃-TiO₂ élaboré comparé avec celles des fichiers data ICDD

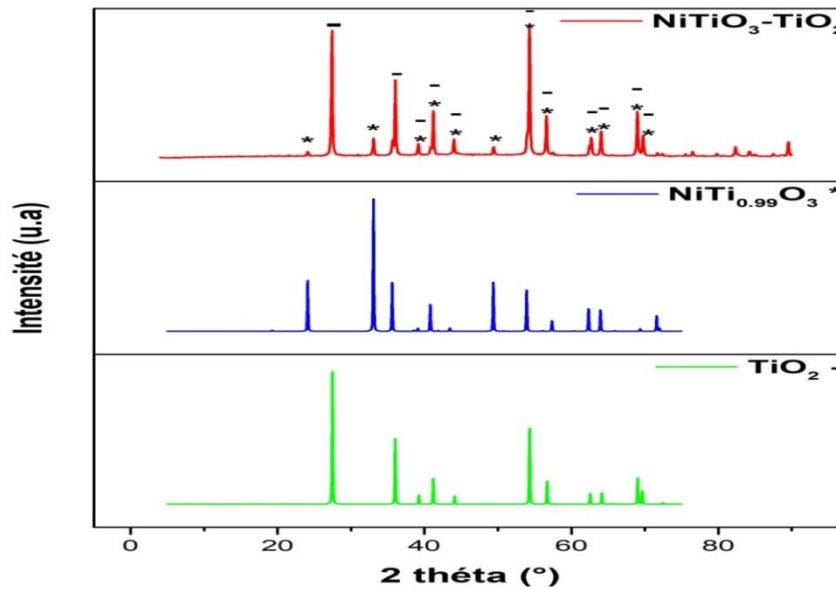


Figure .III.6 .le diffractogramme du composite NiTiO₃-TiO₂.

Pour l'échantillon préparé par sol gel, les diffractogrammes sont montrés dans la Figure III.6.

La comparaison de chacun des diffractogrammes DRX que nous avons obtenu avec la base des données par les fiches ASTM -par le logiciel High Score- montre l'apparition des deux phases en comparant avec les fichiers data ICDD NiTi_{0,99}O₃ et TiO₂, les paramètres des phases obtenus par l'affinement structural par le logiciel High Score sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau .III.6.les paramètres de NiTiO₃ et TiO₂

Oxyde	Paramètre de maille						Volume de la maille (Å ³)	Phase	Taille de cristallite (Å)	Taille de cristallite moyenne (Å)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)				
NiTiO ₃	5.02683	5.02683	13.79198	90	90	120	301.8188	Hexagonal	419	430.5
TiO ₂	4.59154	4.59154	2.95853	90	90	90	62.3726	Tetragonal	442	

L'analyse par DRX révèle que le composite synthétisé se compose essentiellement de 13.5% de NiTiO₃ et 86.5% de TiO₂.

III.2. Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR)

La figure ci-dessus montre le spectre IR-TF du composite NiTiO₃-TiO₂ non calciné.

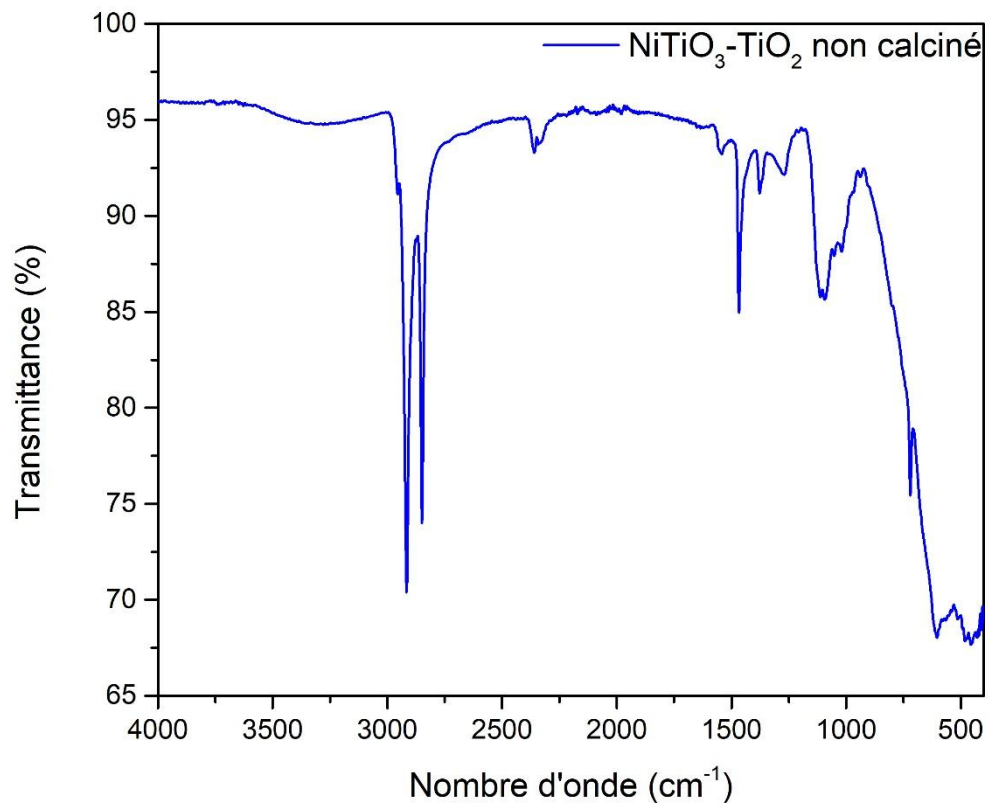


Figure .III.7. Spectre FT-IR du composite NiTiO₃-TiO₂ non Calciné

On observe la présence de quelques faibles bandes de transmission entre 3400 et 3600 cm⁻¹ et à 1631 cm⁻¹, Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyle (-OH) et aux vibrations de flexion des molécules d'eau adsorbées, respectivement [1–2]. Les bandes d'élongations centrées à 2929 cm⁻¹ sont attribuées à la liaison Ti – OH [3].

Une autre bande située à l'environ de 1294 cm⁻¹ est observée et elle est due à la vibration de flexion des liaisons H-O-H. On observe également la présence d'une bande à 1115 cm⁻¹ correspond à la liaison Ti-O-Ti [4]. La large bande située entre 500 et 900 cm⁻¹ est attribuée aux différents modes de vibration du TiO₂. Généralement, les phases Anatase et Rutile du TiO₂ présentent de fortes bandes d'absorption IR-TF dans les régions de 850-650 et

Chapitre III: Synthèse et caractérisation de NiTiO₃-TiO₂

800- 650 cm⁻¹, respectivement [5.6]. Et l'observation d'une bande de faible intensité à 459 cm⁻¹ qui définit la bande métal-titane Ti-O-Ni.

Le spectre infrarouge suivant est celui du composite calciné à 700 °C.

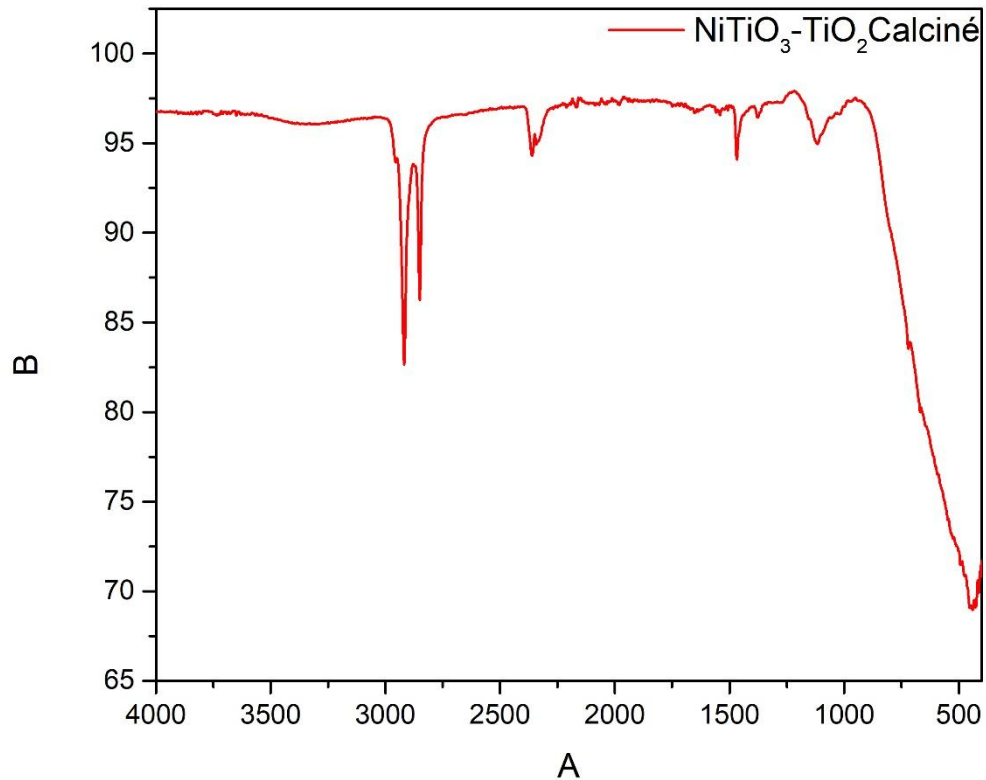


Figure .III.8. Spectre FT-IR du composite NiTiO₃-TiO₂ Calciné à 700°C

Cette figure indique le spectre FT-IR des du composite NiTiO₃-TiO₂ obtenues. Les pics apparus autour de 400-800 cm⁻¹ appartiennent aux fréquences de vibration du métal-oxygène. Les pics observés à 435 et 559 cm⁻¹ peuvent être liés aux fréquences de vibrations d'étirement des liaisons Ni-O et Ti-O, respectivement. Le pic assez large à environ 734 cm⁻¹ peut être assigné aux fréquences de vibration de flexion des liaisons O-Ti-O. Le faible pic autour de 2352 cm⁻¹ peut être lié aux vibrations du CO₂ adsorbé. Sur la base des données FT-IR, il est conclu que toutes les sections organiques ont été complètement éliminées et que seules les bandes métal-oxygène ont été éliminées et que seules les bandes métal-oxygène sont restées.[12]

III.3. Etude des propriétés optiques

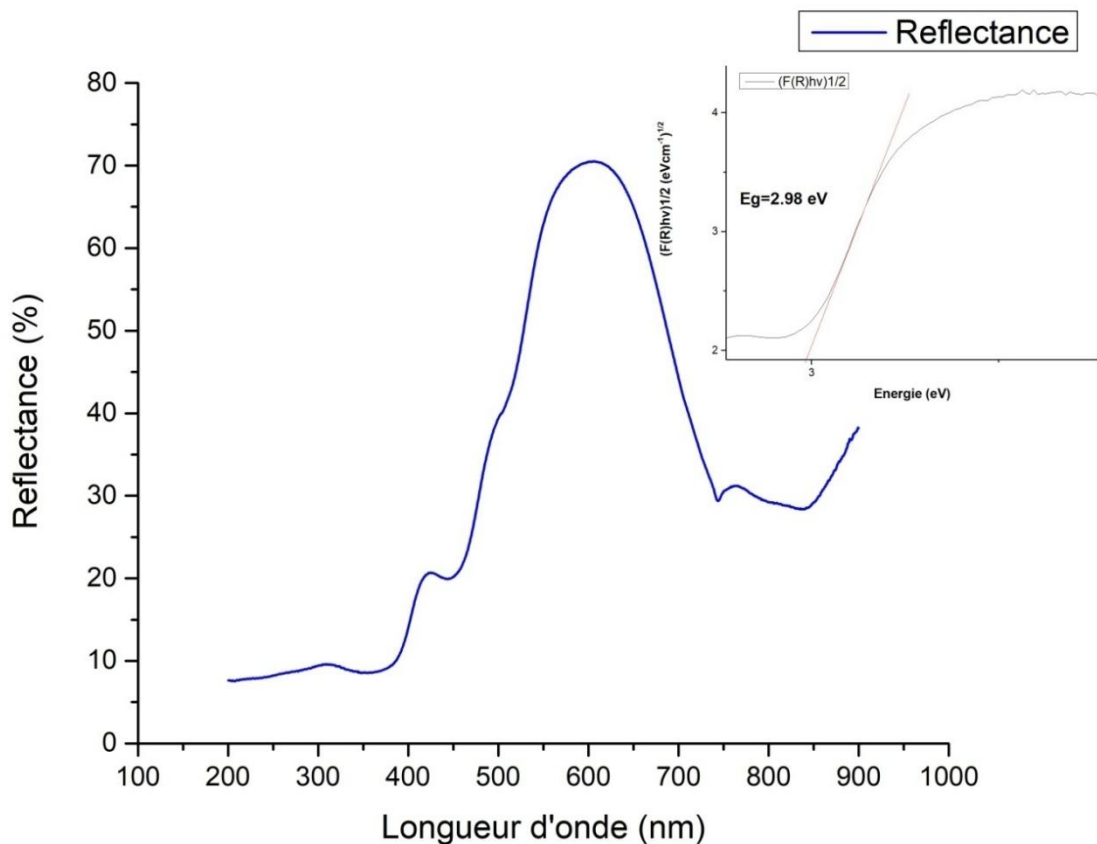


Figure .III.9. Spectre de réflectance et de E_g des particules NiTiO₃-TiO₂

Calciné à 700°C.

Les mesures de la réflectance permettent de calculer le gap énergétique du composite synthétisé. L'approximation utilisée dans ce cas est dite approximation de Kubelka-Munk qui décrit l'absorption lumineuse et la réflexion diffuse de milieux hétérogènes. La Figure III.9. montre le spectre d'absorption UV-visible à réflectance des particules de NiTiO₃-TiO₂, calcinées à 700°C, mesurées dans la gamme de 200-900 nm, on observe que $\lambda^{\max}=606\text{nm}$ avec une réflectance égale 70.51%. Ce résultat montre l'influence de l'intégration du NiTiO₃ dans le composite en comparant avec la réflectance maximale du TiO₂ seul (87.5%).

Généralement, ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour les poudres de TiO₂ dopé au Ni et NiTiO₃ [9–8]. Cela suggère que les poudres Ni/TiO₂ ont la capacité de répondre à la longueur d'onde de la lumière visible.

La valeur de la bande interdite de particules de NiTiO₃-TiO₂, calciné à température 700 °C, est estimée en utilisant le diagramme de Kubelka Munk illustré sur la Figure III.9.

Chapitre III: Synthèse et caractérisation de NiTiO₃-TiO₂

La bande interdite de l'échantillon est calculé à 2.98 eV, avec traitement thermique à 700 °C. En cas du composite, cela peut être attribué à l'introduction de nouveaux états électroniques dans la structure de la bande du TiO₂ [7]. Cette tendance est compatible avec les résultats de la DRX, où l'on observe l'augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation de la quantité de Nickel et les spectres d'absorption (Figure III.9)

Références

- [1] Y.-J. Lin *et al.*, J. Non-Cryst. Solids 352, 789 (2006).
- [2] K. P. Lopes *et al.*, J. AlloysCompd. 468, 327 (2009)
- [3] Y. Wang *et al.*, J. Hazard. Mater. 169, 77 (2009).
- [4] K. Karthik, S. K. Pandian, and N. V. Jaya, Appl. Surf. Sci. 256, 6829 (2010).
- [5] B. M. Reddy *et al.*, J. Phys. Chem. B 105, 6227 (2001)./
- [6] B. M. Reddy and I. Ganesh, J. Mol. Catal. Chem. 169, 207 (2001)..
- [7] Imani M., Radmanesh, L., & Tadjarodi, A. (2019). Synthesis of perovskite-like NiTiO₃ nanoparticles as an electrode material by a rapid solid combustion technique induced by microwave irradiation. *Ceramics International*, 45(15), 18772-18777
- [8] J. Hu *et al.*, Inorg. Chem. 55, 8493 (2016)..
- [9] K. P. Lopes *et al.*, J. AlloysCompd. 468, 327 (2009).
- [10] A. K. Tripathi *et al.*, Adv Mater Lett 6, 201 (2015).
- [11] J. C.-S. Wu and C.-H. Chen, J. Photochem. Photobiol. Chem. 163, 509 (2004).
- [12] Y. Quet *et al.*, Rsc Adv. 3, 18305 (2013)..

The page features a decorative design with three purple circles of varying sizes, each composed of multiple overlapping layers. These circles are positioned in the upper right and lower right areas. Two thin purple lines originate from the top left and extend towards the circles, creating a sense of movement or connection.

CONCLUSION GENERALE

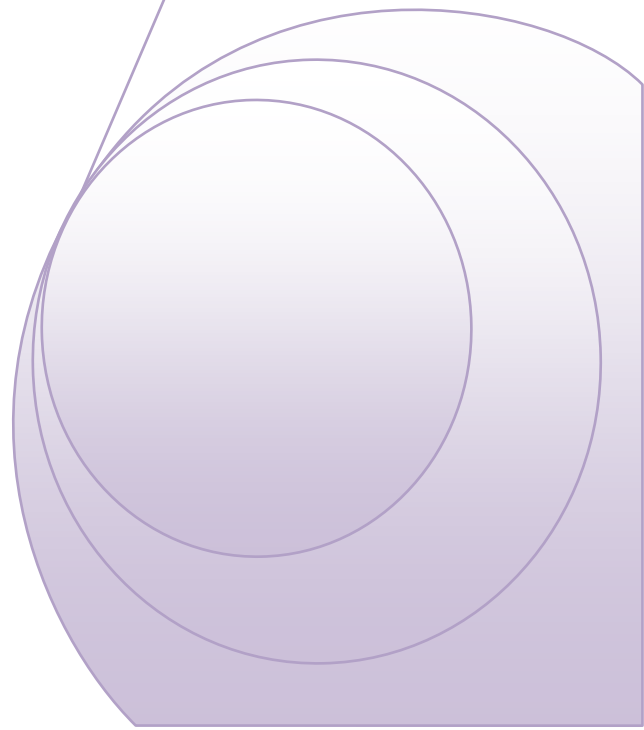
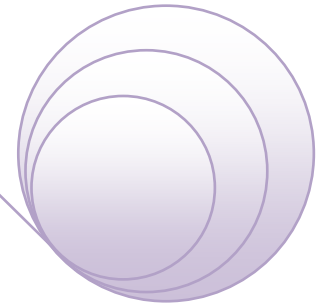
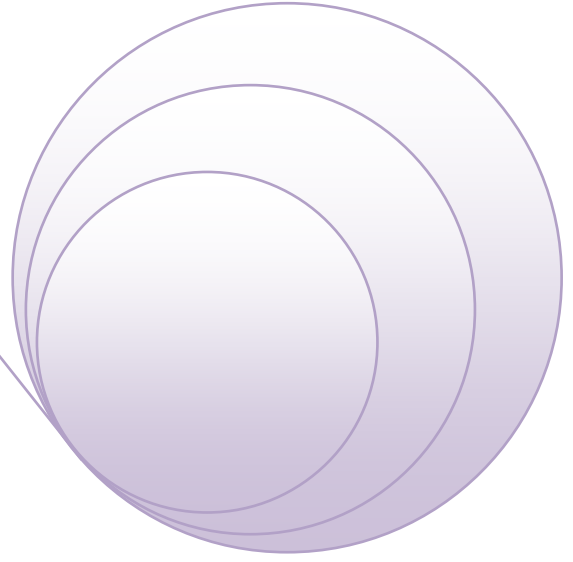
CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail, l'élaboration de matériau $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$ a été effectuée par La méthode de synthèse dite: sol-gel, à une seule température de calcination, ensuite le système $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$ a subi une caractérisation physicochimique par de multiples techniques telles que : DRX, IR, et UV-visible Afin de déterminer les propriétés optiques et structurels du composé synthétisé. Les résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- L'analyse par DRX confirme :
 - La formation d'un composite binaire des deux oxydes simples et mixtes pour l'échantillon synthétisé
 - L'analyse par DRX révèle que le composite synthétisé se compose essentiellement de 13.5% de NiTiO_3 et 86.5% de TiO_2 .
- L'analyse par IR des échantillons montre :
 - la présence d'une bande à 1115 cm^{-1} correspond à la liaison Ti-O-Ti
 - les phases Anatase et Rutile du TiO_2 présentent de fortes bandes d'absorption IR-TF dans les régions de $850\text{-}650$ et $800\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ respectivement.
 - l'observation d'une bande de faible intensité à 459 cm^{-1} qui définit la bande métal-titane Ti-O-Ni.
- .L'analyse UV-Vis
 - on observe que $\lambda^{\text{max}}=606\text{nm}$ avec une réflectance égale 70.51%. Ce résultat montre l'influence de l'intégration du NiTiO_3 dans le composite en comparant avec la reflctrance maximale du TiO_2 seul (87.5%).
 - La bande interdite de l'échantillon est calculé à 2.98 Ev.

Résumé



Résumé

Dans cette recherche, un composite oxyde binaire $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$ a été synthétisé par la méthode : sol gel, et l'étude caractérisation par diverses techniques a été faite: DRX, FTIR et UV-Vis. Les résultats obtenus confirment la formation d'un mélange composite $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$. Et l'amélioration de propriétés optiques et structurelles du TiO_2 .

Mots clés : $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$, sol -gel , DRX, UV-Vis.composite.

ملخص

في هذا البحث تم تحضير أكسيد ثنائي مركب $\text{NiTiO}_3 - \text{TiO}_2$ بالطريقة: صول جل محلول وتم بتراسة وتوصيف المركبات المصنعة منها: XRD و FTIR و UV-Vis. تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها تكوين خليط مركب $\text{NiTiO}_3 - \text{TiO}_2$. وتحسين الخواص البصرية والهيكلية لـ TiO_2 .

الكلمات المفتاحية: $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$ ،sol-gel ،XRD ،UV-Vis.composite

Abstract

In this research, a composite oxide binary $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$ synthesized by the method: sol gel and the study and characterization by various techniques were done including: XRD, FTIR and UV-Vis. The obtained results confirm the formation of a composite $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$ mixture. And the improvement of the optical and structural properties of the TiO_2 .

Keywords : $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$, sol-gel, XRD, UV-Vis, composite.