



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

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

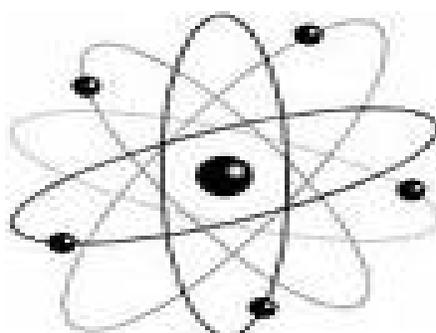


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de chimie

Spécialité chimie des matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

**synthèse solvothermale et caractérisation
physicochimique de l'oxyde d'Antimoine Sb_2O_3**

Présenté par : ZEKRI Zina

Mr. DJANI Fayssal

Président

Mr. KENOUCHE Samir

Examineur

Mr. MAKHLOUFI Rachid

Rapporteur

Année Universitaire

2017-2018

Liste des tableaux

TABLEAU	PAGE
Tableau I.1: Principales caractéristiques de l'antimoine.....	4
Tableau I.2: Propriétés de transports : Cu, Sb, Bi et Si à 300 K. Les données proviennent soient du Kittel, soient de calculs effectués pour une masse des électrons au repos.....	5
Tableau I.3: Caractéristiques des minerais les plus communément rencontrés de l'antimoine.....	7
Tableau III. 1: Les masses des précurseurs et la volume du solvant nécessaires pour la préparation de la phase.....	39
Tableau III. 2: Caractéristiques des précurseurs de synthèse.....	39
Tableau III. 3: Caractéristiques physico-chimiques d'Ethylène glycol ; Glycérol éthanol.....	40
Tableau III.4: Les conditions de synthèse de poudre Sb_2O_3 par vois solvothermal.....	41
Tableau IV.1 : Les valeurs des absorbances du BM sous la lampe VIS.....	56
Tableau IV.2: Les valeurs des absorbances du BM sous la lampe UV.....	57
Tableau IV.3: Les valeurs des absorbances du OM sous la lampe VIS.....	58
Tableau IV.4: Résumé les valeurs des absorbances du OM sous la lampe UV.....	59
Tableau IV.5: Résumé toutes les valeurs des absorbances du GV sous la lampe VIS.....	60
Tableau IV.6: Les valeurs des absorbances du GV sous la lampe UV.....	61

Liste des figures

FIGURE	PAGE
Figure I.1: Structure rhomboédrique.....	06
Figure I.2: Maille multiple de l'antimoine.....	07
Figure I.3: La poudre d'antimoine Sb ₂ O ₃	08
Figure I.4: Diagramme de phases du système binaire Sb-O.....	09
Figure I.5 : Maille cristalline des deux formes de Sb ₂ O ₃ ; (a) Sénarmontite et (b) Valentinite.10	
Figure I.6: Spectres infrarouges de Sb ₂ O ₃ sénarmontite et valentinite.....	11
Figure I.7 : A. Spectre UV de BM B. Molécule du BM C. la colure de BM.....	14
Figure I.8 : A. Spectre UV de BM B. Molécule du BM C. la colure de BM.....	15
Figure I.9 : A. Spectre UV de GV B. Molécule du GV C. la colure de GV	15
Figure II.1: Photo et Schéma d'un autoclave.....	21
Figure II.2: Conditions de température et de pression hydrothermale.....	22
Figure II.3 : Principe du diffractomètre à poudre.....	26
Figure II.4: Diffractomètre de marque BRUKER –AXS type D8.....	27
Figure II.5 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	28
Figure II.6 : Préparation de la pastille (kbr + échantillon) pour analyse infrarouge.....	29
Figure II.7: Spectrophotomètre FTIR Shimadzu IR- 8400S.....	30
Figure II.8 : Microscopie Electronique à Balayage MEB.....	31
Figure II.9 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau.....	32
Figure II.10 : Spectromètre UV-visible de type "perkinelmer UV Lambda 25".....	34
Figure III.1: Représentation schématique des étapes d'élaboration solvothermale de Sb ₂ O ₃ ...38	
Figure III.2: Diffractogramme de poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% H ₂ O.....	43
Figure III.3: Diffractogramme de poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% EG.....	43
Figure III.4: Diffractogramme de poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% Glycérol 2h.....	44
Figure III.5: Diffractogramme de poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% Glycérol 3j.....	44
Figure III.6: Diffractogramme de poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% Ethanol.....	45
Figure III.7: Diffractogramme de poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec changement la source de l'oxygène(naoh) par l'agitation.....	45
Figure III.8: Diffractogramme de poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec changement la source de l'oxygène (naoh).....	46
Figure III.9: Spectre IR de poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% H ₂ O.....	47
Figure III.10: Spectre IR de poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% EG.....	47

LISTE DES FIGURES

Figure III.11: Spectre IR de poudre Sb_2O_3 synthétisée avec 100% Glycérol 2h.....	48
Figure III.12: Spectre IR de poudre Sb_2O_3 synthétisée avec 100% Glycérol 3j.....	48
Figure III.13: Spectre IR de poudre Sb_2O_3 synthétisée avec 100% Ethanol.....	48
Figure III.14: Spectre IR de poudre Sb_2O_3 synthétisée avec changement la source de l'oxygène (naoh) par l'agitation.....	49
Figure III.15: Spectre IR de poudre Sb_2O_3 synthétisée avec changement la source De l'oxygène (naoh).....	49
Figure III.16 : Micrographes du MEB et ESDS pour la composition de Sb_2O_3 avec 100% eau.....	50
Figure III.17 : Micrographes du MEB pour la composition Sb_2O_3 avec 100%EG.....	51
Figure III.18 : Micrographes du MEB pour la composition Sb_2O_3 avec 100% GLY en 2h.....	51
Figure III.19 : Micrographes du MEB pour la composition Sb_2O_3 avec 100% GLY en 3j.....	51
Figure III.20 : Micrographes du MEB pour la composition Sb_2O_3 avec changement la source de l'oxygène (naoh).....	51
Figure IV.1: Photoréacteur a lump UV.....	54
Figure IV.2 : Pyranomètre à main.....	54
Figure IV.3: Montage a lump VIS de Sb_2O_3	55
Figure IV.4: Spectres uv-vis du BM photodégradé sous l'effet des poudres Sb_2O_3 à lampe VI.....	56
Figure IV.5 : dégradation de BM sous l'effet de Sb_2O_3 à lampe VIS.....	56
Figure IV.6 : Spectres uv-vis du BM photodégradé sous l'effet des poudres Sb_2O_3 à lampe UV.....	57
Figure IV.7 : dégradation de BM sous l'effet de Sb_2O_3 à lampe UV	57
Figure IV.8 : Spectres uv-vis du OM photodégradé sous l'effet des poudres Sb_2O_3 à lampe VIS.....	58
Figure IV.9 : Dégradation de OM sous l'effet de Sb_2O_3 à lampe VIS.....	58
Figure IV.10 : Spectres uv-vis du OM photodégradé sous l'effet des poudres Sb_2O_3 à lampe UV.....	59
Figure IV.11: Dégradation de OM sous l'effet de Sb_2O_3 à lampe UV	59
Figureiv.12: Spectres uv-vis du GV photodégradé sous l'effet des poudres Sb_2O_3 à lampe VIS.....	60
Figure IV.13 : Dégradation de GV sous l'effet de Sb_2O_3 à lampe VIS.....	60
Figure IV.14: Spectres uv-vis du GV photodégradé sous l'effet des poudres Sb_2O_3 à lampe UV.....	61
Figure IV.15: Dégradation de GV sous l'effet de Sb_2O_3 à lampe UV	61

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale :.....	Erreur ! Signet non défini.
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1.GENERALITE SUR L'OXYDE D'ANTIMOINE Sb_2O_3	4
I.1.1. L'ANTIMOINE	4
I.1.1.A. Propriétés physiques	4
I.1.1.B. Structure cristallographique	6
I.1.2. L'OXYDE D'ANTIMOINE	7
I.1.2.A. Sb_2O_3 cristallin	8
I.1.2.B. Structure d'oxyde d'antimoine	9
I.1.2.C. La transition sénarmontite valentinite	10
I.1.2.D. L'oxydation	11
I.1.2.E. Propriétés physiques de Sb_2O_3	11
I.1.2.F. propriété chimique	12
I.1.2.G. Principales utilisations	12
I.2. PHOTODIGRADATION	13
I.2.1.Définition	13
I.2.2. Les photocatalyseurs	13
I.2.3. Paramètre influençant l'activité catalytique	13
I.2.4. Les colorants	14
I.2.3.A. Bleu de méthylène (BM)	14

SOMMAIRE

I.2.3.B. L'orange de méthyle (MO)	15
I.2.3.C. Le violet de gentiane (GV)	15
Références bibliographiques.....	16

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

II.1.Introduction	18
II.2. la méthode de synthèse hydro/solvothermale	18
II.2.1. Historique.....	18
II.2.2. Définition.....	19
II.2.3. Equipement	20
II.2.4. Principe.....	21
II.2.5. Conditions de synthèse solvothermale.....	22
II.2.6. Avantages et Inconvénients de la méthode hydro/solvothermale	23
II.2.6.A. Avantages	23
II.2.6.B. Inconvénients.....	24
II.3. Techniques expérimentales de caractérisation	24
II.3.1. Diffraction des rayons X(DRX).....	24
II.3.1.A. Principe de fonctionnement.....	25
II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)	27
II.3.2.A. Principe d'analyse	29
II.3.3. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	30
II.3.3.A. Principe.....	30
II.3.3.B. Appareillage	31

SOMMAIRE

II.3.4. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible.....	31
II.3.4.A. Domaine spectral	32
II.3.4.B. Principe.....	32
II.3.4.C. Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT	32
Références bibliographiques.....	35

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de Sb_2O_3

III.1. Introduction.....	37
III.2. Synthèse solvothermale de l'oxyde Sb_2O_3	37
III.2.1. Protocole expérimental de synthèse.....	37
III.3. Résultats et discussion.....	42
III.3.1. Caractérisation de poudre par diffraction des rayons X.....	42
III.3.2. Caractérisation de poudre Sb_2O_3 par spectroscopie Infrarouge à transformé de fourier	47
III.3.3. Caractérisation de poudre Sb_2O_3 par La microscopie électronique à balayage (MEB)	50

Chapitre IV : Etude de l'activité photocatalytique de Sb_2O_3

IV.1. Introduction.....	53
IV.2. Protocole expérimental de synthèse.....	53
IV.3. Résultats et discussion.....	56

SOMMAIRE

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale

Le développement de la technologie demande l'utilisation des matériaux sous forme de nano-poudre, car ce type de matériaux possède des propriétés physico-chimiques spécifiques et particulières à cause de leur taille, de leur composition ou de leur ordre structural permet de les utiliser dans des applications très diverses dans des domaines tout aussi variés par exemple : la médecine, l'électroniques, la biologieetc [1].

Les propriétés des nano objets dépendent fortement des méthodes d'élaboration, qui varient selon la technique utilisée. Pratiquement on peut distinguer trois grandes familles de techniques, celles qui font appel à des procédures mécaniques, et celles qui font appel à des procédures physiques, et celles qui font appel à des procédures chimiques [2].

La méthode solvothermal est une de ces méthodes, peut être défini comme "une réaction chimique dans un système fermé en présence d'un solvant (solution aqueuse et non aqueuse) à une température supérieure à celle du point d'ébullition du solvant". Par conséquent, un processus solvothermal qui implique des pressions élevées. La température sélectionnée (domaines subcritique ou supercritique) dépend des réactions requises pour obtenir le matériau cible à travers le processus impliqué

L'objectif de notre étude porte sur la préparation et la caractérisation des oxydes métalliques sous forme de poudre de type Sb_2O_3 par le procédé solvothermal, l'étude l'influence de la composition du milieu réactionnel (eau, éthylène glycol, glycérol, éthanol) sur de la formation de la phase Sb_2O_3 d'une part, et sur la morphologie des poudres (taille des grains et sa distribution, la cristallinité et la morphologie). en utilisant l'étuve comme source de chauffage et d'activation réactionnelle.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre : est consacré à une étude bibliographique sur l'antimoine, l'oxyde d'antimoine et sur photodégradation.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

- Le deuxième chapitre est consacré à description générale de notre technique solvothermale , et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des poudres synthétisées.
- Le troisième chapitre est divisé en deux parties :
 - _ Dans la première partie nous décrivons le mode opératoire de synthèse solvothermale de poudre Sb_2O_3 .
 - _ Dans une seconde partie on fait la présentation des résultats obtenus et leur interprétation.
- Le dernier chapitre porte sur l'activité photocatalytique de Sb_2O_3 sur les colorants

Références bibliographiques:

- [1] C. Slostowski, "Synthèse solvothermale supercritique de nanostructures d'oxyde de cérium" 2012.
- [2] B. Nassima, "Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO_2) " 2012.
- [3] M. L. E. A. Nouara, "Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques a structures pérovskite complexe de type $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ (A=Sr, B=Zr, ...)" 2011.

I.1. GENERALITE SUR L'OXYDE D'ANTIMOINE Sb_2O_3

I.1.1. L'ANTIMOINE :

L'antimoine possède un teint gris argenté d'un éclat métallique. Il fut découvert probablement par l'alchimiste allemand Basil Valentine en 1450. On le trouve à l'état naturel sous forme de minerai, la stibine Sb_2S_3 et sous forme d'oxyde Sb_2O_3 . Au moyen âge, l'antimoine était apprécié comme remède miracle. Une série de techniques de préparations de l'antimoine et de ses composés est décrit dans « Cirrus triumphais antimonié » (le triomphe de l'antimoine) un manuel publié vers 1470 par ce même Basil Valentine.. Le **tableau I-1** résume les principales caractéristiques de l'antimoine .

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

I.1.1.A. Propriétés physiques :

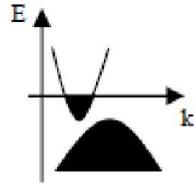
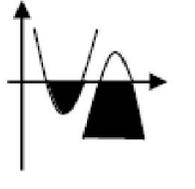
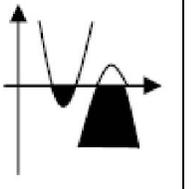
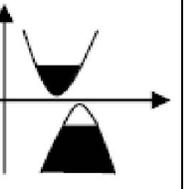
Les éléments semi-métalliques avec un très petit nombre de charges libres, tels que le bismuth (Bi) et l'antimoine (Sb), possèdent des propriétés physiques particulières qui les distinguent des métaux et des semi-conducteurs. Ceci provient du fait que la bande de conduction et la bande de valence de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

Les semi-métaux à faible dimensionnalité sous forme de couche mince (2D), ou de nanofil (1D) ou encore de particule (0D) présentent des effets de taille très intéressants. Par

Chapitre I : Etude bibliographique

exemple, lorsque l'une des dimensions d'un semi-métal est inférieure ou compatible à la longueur d'onde de De Broglie, des propriétés de transport liées à l'effet quantiques pourraient se manifester. Dans le cas de Sb, cette longueur est environ 40 nm. Quand la dimension est réduite à 5~10 nm, l'antimoine semi-métal pourrait se transformer en antimoine semi-conducteur, selon les calculs théoriques . [1,2]

Tableau I-2. Propriétés de transports : Cu, Sb, Bi et Si à 300 K. Les données proviennent soit du Kittel [3] , soient de calculs effectués pour une masse des électrons au repos

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

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.1.B. Structure cristallographique :

L'antimoine possède, sous des conditions normales de température et de pression, une structure cristalline de symétrie rhomboédrique simple [4] (figure I-1). Par contre, au delà de pressions de 80 et 200 kbar, il cristallise respectivement dans les systèmes monocliniques [5] et cubiques. [6]

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

Les paramètres de maille sont définis de la façon suivante :

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

Les éléments de symétrie de la structure sont :

- un axe d'ordre 3 (axe ternaire).
- trois axes binaires.
- trois plans miroirs perpendiculaires .

aux axes binaires et contenant l'axe ternaire.

- un centre d'inversion.

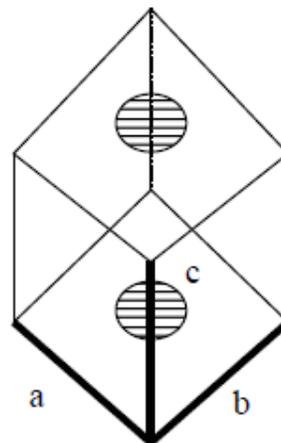


Figure I-1. Structure rhomboédrique.

Il est souvent préférable de décrire cette structure à l'aide d'une maille multiple d'ordre trois, plus précisément la maille hexagonale. Celle-ci permet alors de mettre en évidence des empilements de couches d'atomes (figure I-2). La maille hexagonale contient six atomes en propre dont les paramètres sont [7]:

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

Certains groupes [8] travaillant sur l'antimoine définissent un repère dont les axes principaux sont :

Chapitre I : Etude bibliographique

- un axe trigonal de direction $[001]_h$
- un axe binaire de direction $[110]_h$
- un axe bissecteur de direction $[\bar{1}10]_h$

○ Atomes appartenant en propre à la maille.

⊖ Atomes appartenant à une arête.

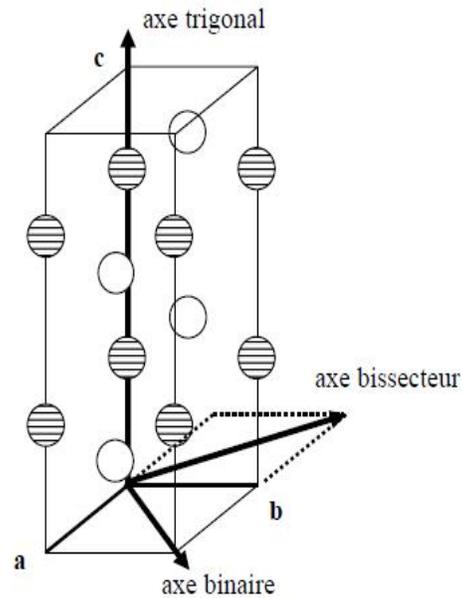


Figure I-2. Maille multiple de l'antimoine.

I.1.2. L'OXYDE D'ANTIMOINE :

Dans la nature, on trouve l'antimoine en combinaison avec de nombreux éléments, les minerais les plus communément rencontrés étant la stibnite (Sb_2S_3), la kermésite (Sb_2S_2O), la sénarmontite ($\alpha-Sb_2O_3$) et la valentinite ($\beta-Sb_2O_3$). Le **tableau I.3** rassemble quelques caractéristiques des minerais les plus communément rencontrés de l'antimoine.

Tableau I.3 :Caractéristiques des minerais les plus communément rencontrés de l'antimoine[9, 10].

Composé	T_f (°C)	$T_{éb}$ (°C)	Densité	ΔG°_f (kJ/mol)	Dureté "Mohs"
$\alpha-Sb_2O_3$	656	1550	5,50	-633	2 à 2,5
$\beta-Sb_2O_3$	-	-	5,76	-626	2,5 à 3
Sb_2S_2O	517	-	4,8	-406	1 à 1,5
Sb_2S_3	550	1150	4,63	-150	2

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.2.A. Sb_2O_3 cristallin :

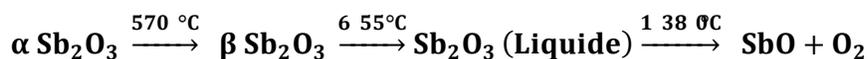
Le trioxyde de di-antimoine (Sb_2O_3) se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau. Il se retrouve en faible quantité dans l'écorce terrestre. Le trioxyde de di-antimoine est également appelé « trioxyde de di-antimoine » ou « oxyde d'antimoine » et dans l'industrie, on parle de « blanc d'antimoine ».



Figure I.3: La poudre de trioxyde d'antimoine Sb_2O_3

Il existe plusieurs variantes d'oxydes d'antimoine en fonction de la teneur d'oxygène, le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 , le tétraoxyde d'antimoine Sb_2O_4 et le pentaoxyde d'antimoine Sb_2O_5 . [11]

Dont quatre sont stables en dessous de 525 °C. Comme le montre le diagramme de phases du système binaire Sb-O (figure I.4), l'oxyde Sb_2O_3 ayant deux formes allotropiques : $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ de la variété sénarmontite stable à basse température, et $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ de la variété valentinite stable à haute température, subit une transformation de phase à 570 °C et fond à une température de 655 °C [12]. Au-delà de 1380 °C sa forme liquide se décompose en SbO et O_2 .



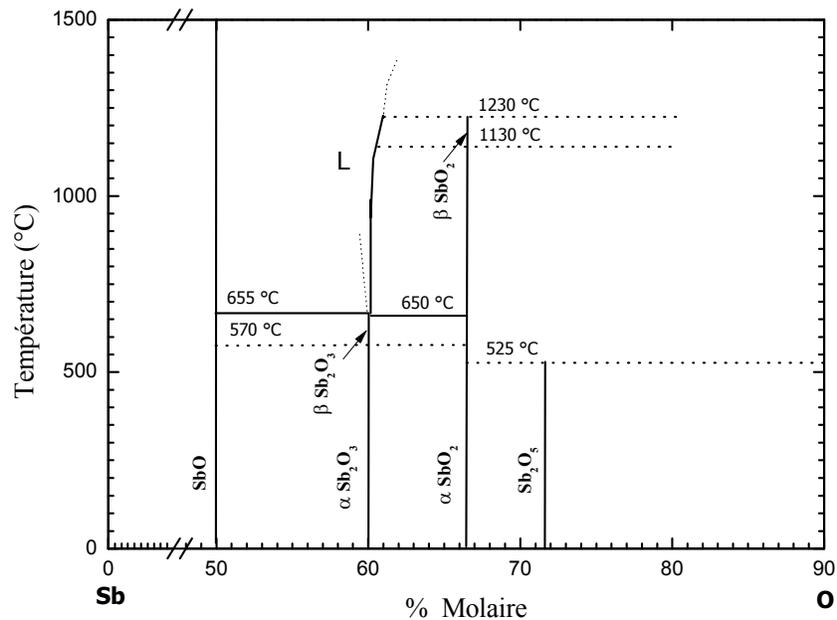


Figure I.4: Diagramme de phases du système binaire Sb-O [12].

I.1.2.B. Structure d'oxyde d'antimoine :

L'étude cristallographique montre que l'oxyde d'antimoine apparaît soit sous forme cubique ou bien orthorhombique, lesquels on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que Sb_2O_4 peut être monoclinique (clinocérvantite) ou souvent orthorhombique (cérvantite); le tétraoxyde d'antimoine est un mélange de composants d'enter-valence contenant les ions: Sb^{+3} , Sb^{+5} dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à 1000 °C [13].

- **La sénarmontite:** La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans le quel les groupes Sb_4O_6 occupent les positions habituelles des atomes de carbones [14].
- **La valentinite:** La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine. Ces deux structures sont schématisées sur la figure I.5 [14].

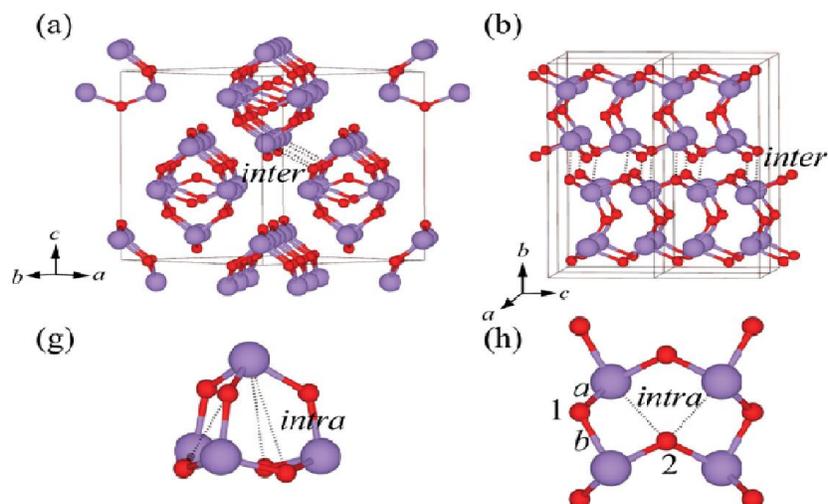


Figure I.5 : Maille cristalline des deux formes de Sb₂O₃ ;

(a) Sénarmontite et (b) Valentinite

I.1.2.C. La transition sénarmontite valentinite :

Malgré que la valentinite orthorhombique est généralement considéré comme la plus stable polymorphe du trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique "sénarmontite" (la forme plus stable à basse température a été le sujet de plusieurs recherches. Jönset al ont calculé une valeur de $T=650^{\circ}\text{C}$ à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarquée à ou avant ce point et que le chauffage de valentinite au dessus de 600°C peut donner la sénarmontite [14].

Les spectres FTIR des deux variétés de l'oxyde d'antimoine Sb₂O₃ sont représentés dans la **figure I.6**. Les deux spectres sont vraisemblablement différents. La variété de Sb₂O₃ sénarmontite (qui est la poudre de Sb₂O₃ de départ) présente les modes de vibration ν_1 (952cm^{-1}), ν_2 (600cm^{-1}), ν_3 (710cm^{-1}) et ν_4 (485cm^{-1}). Alors que le spectre de la variété valentinite (qui représente la forme cristalline de la poudre après fusion) présente un changement vers les petites longueurs d'ondes ν_1 (690cm^{-1}), ν_2 (539cm^{-1}), ν_3 (590cm^{-1}) et ν_4 (463cm^{-1}) correspond au spectre de Sb₂O₃ valentinite.

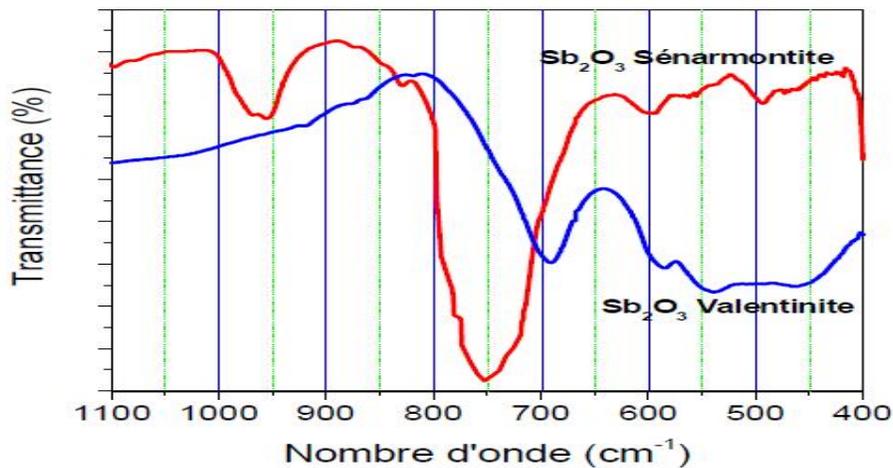
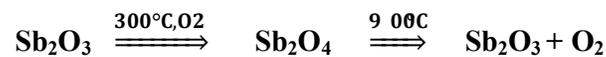


Figure I.6: Spectres infrarouges de Sb₂O₃ sénarmontite et valentinite.

I.1.2.D. L'oxydation :

Par chauffage à l'air, l'oxyde d'antimoine Sb₂O₃ est partiellement oxydé on donnant un oxyde mixte Sb₂O₄ qui peut être considéré comme un composé classique d'inter valence Sb⁺³, Sb⁺⁵. Sb₂O₄ se décompose au delà de 900°C en redonnant Sb₂O₃ plus de l'oxygène. Cet oxygène sert d'agitation gazeuse permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu [15].



I.1.2.E. Propriétés physiques de Sb₂O₃ :

Le trioxyde d'antimoine se présente sous forme d'une poudre blanche très fine sans odeur, qui, lorsqu'on la chauffe prend une couleur jaune mais redevient blanche en se refroidissement. L'oxyde d'antimoine est vénéneux surtout à l'état de vapeurs [16]. Le produit commercial contient des traces d'arsenic comme des impuretés (moins de 1%, pouvant être ramené à moins de 0,1% dans certaines poudres) [16].

Chapitre I : Etude bibliographique

L'oxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau; il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et les alcalis caustiques [17].

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivants :

- **Point de fusion** :[13]

Le point de fusion est situé après la transition de phase sénarmontite valentinite. Dans la littérature a été estimé de la valeur (655 ± 2) °C. Cependant Golemski et al ont rapporté une température de (643 ± 2) °C dans leur travail, tandis que d'autres auteurs ont mentionné que la fusion peut s'effectuer entre 640°C et 655°C en dépendance avec le taux de chauffage.

- **Masse molaire**: 291.52g/mol .
- **Point d'ébullition**: 1425°C(il se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).
- **Densité**: 5,2(cubique); 5,67(orthorhombique).
- **Tension de vapeur**: 133Pa à 574 °C.
- **Densité de vapeur**(air=1): 19,8 à 1560°C°. [15]

I.1.2.F. propriété chimique :

Le trioxyde d'antimoine est amphotère; dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides poly-antimoniates complexes, dans les solutions basiques il se dissout avec la formation d'antimoniates. Il est cependant facilement réductible en antimoine et en tri-hydrure d'antimoine SbH_3 , gaz trop toxique [17].

I.1.2.G. Principales utilisations:

✓ Le trioxyde de di-antimoine est employé comme synergiste pour d'autres ignifugeants (comme ceux qui contiennent du chlorure ou du bromure) et permet ainsi d'en diminuer la quantité . Il sert également d'ignifugeant pour les textiles, les matières plastiques, le caoutchouc et la peinture .

✓ Le trioxyde de di-antimoine est le principal catalyseur utilisé dans la production des bouteilles en plastique (notamment celles en poly téréphtalate d'éthylène) ou PET et en fibres de polyester) .

✓ Le trioxyde de di-antimoine est produit par combustion et/ou oxydation de l'antimoine métal, il est important de préciser ici l'usage que l'on fait de ce métal et les secteurs dans lesquels il est utilisé. L'antimoine est allié au plomb pour accroître sa résistance et sa dureté et utilisé dans la fabrication des batteries d'accumulateurs au plomb, des brasures, de tôles, de tuyaux métalliques, des roulements, des produits moulés et de l'étain.

✓ L'antimoine utilisé de grande pureté dans l'industrie des semi-conducteurs.

I.2. PHOTODIGRADATION

I.2.1. Définition :

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, le photocatalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même. Son principe est simple : il réside dans la décomposition et la dégradation de la matière sous l'action des rayons lumineux principalement ultraviolets.

[18] La photocatalyse est également utilisée en chimie fine dans le but de synthétiser certaines molécules cibles en solution dans un solvant inerte. [19] Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées

I.2.2. Les photocatalyseurs :

Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction, alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont (OH^\cdot) au fort pouvoir oxydant.

I.2.3. Paramètre influençant l'activité catalytique :

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

1. La concentration en catalyseur.
2. La concentration initiale du polluant.
3. Le pH.
4. Le flux lumineux.

Chapitre I : Etude bibliographique

5. La structure cristalline.
6. La taille des particules.
7. La composition aqueuse.
8. L'oxygène dissous.
9. La température.
10. Le débit [20].

I.2.4. Les colorants :

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

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

I.2.3.A. Bleu de méthylène (BM) :

Le Bleu de méthylène est un colorant couramment utilisé en biologie et en médecine. Entre autres, il est utilisé pour des tests de viabilité cellulaire: après application du colorant, les cellules vivantes restent incolores, alors que les cellules mortes deviennent bleues. Ceci est lié au fait que la couleur du Bleu de méthylène est déterminée par son état redox: quand il est sous sa forme oxydée, il est bleu, mais sous sa forme réduite, il est incolore [21] **Figure I.7** .

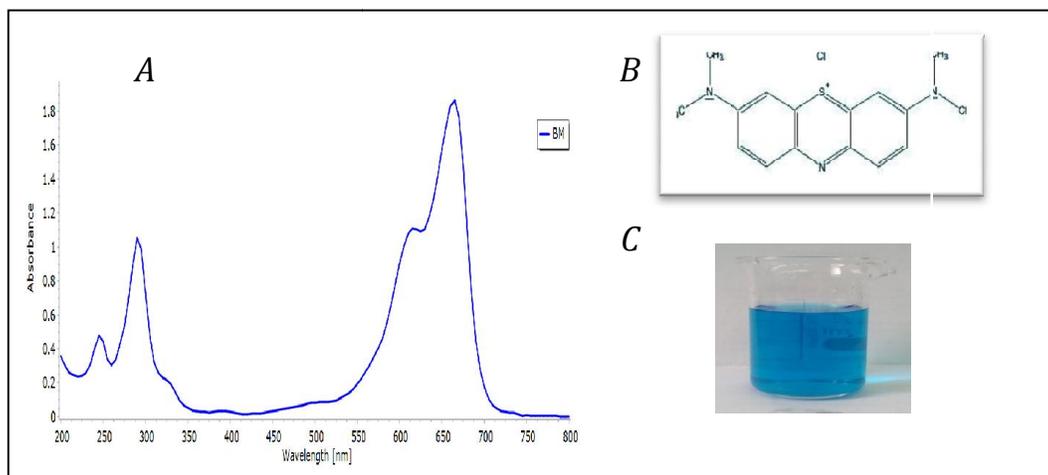


Figure I.7 : A. Spectre UV de BM B. Molécule du BM C. la colure de BM

Chapitre I : Etude bibliographique

I.2.3.B. L'orange de méthyle (MO) :

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

Figure I.8.[22]

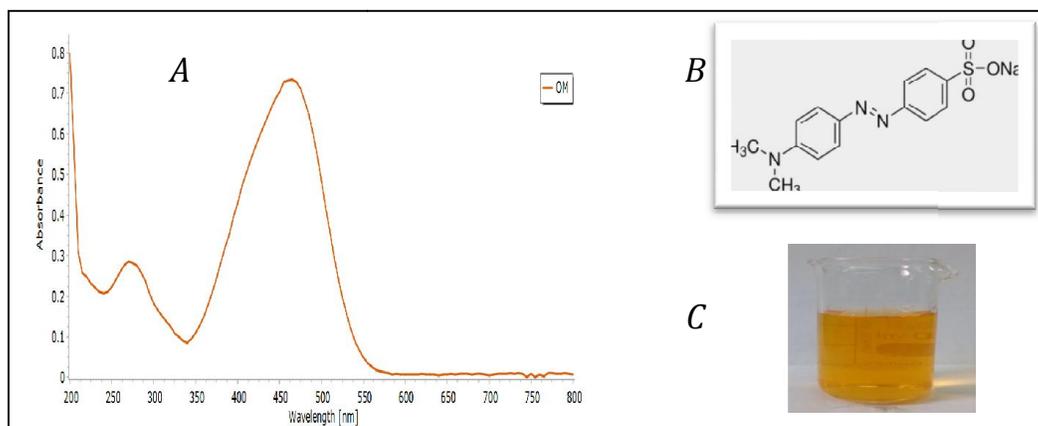


Figure I.8 : A. Spectre UV de BM B. Molécule du BM C. la colure de BM

I.2.3.C. 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. [23]

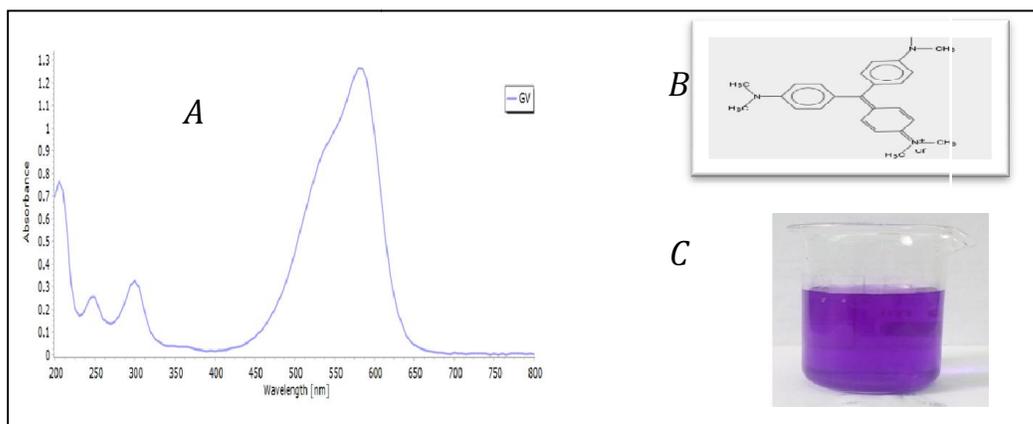


Figure I.9 : A. Spectre UV de GV B. Molécule du GV C. la colure de GV .

Références bibliographiques

- [1] : J. Heremans, C.M. Trush, Y.M. Lin, S.B. Cronin, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B., **63** (2001) p85406.
- [2] : J.H. Xu, C.S. Ting, Appl. Phys. Lett., **63** (1993) p129.
- [3] : C. Kittel, "Physique de l'état solide", 5eme édition, Dunod, Paris (1983).
- [4] : International tables for X-ray Cristallography, I, (1969) p273.
- [5] : H. Iwasaki, T. Kikegawa, Physica, 139 (1986) p259.
- [6] : K. Aoki, S. Fujiwara, M. Kusakabe, Solid state comm., 45 (1983) p161.
- [7] : W.B. Pearson, "Handbook of lattice spacing and structure of metals and alloys", **4**, Pergamon Press, Oxford (1998).
- [8] : "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th edition, **A3**, Editor : W. Gerhartz (1987).
- [9] : R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer, CRC handbook of chemistry and physics, CRC press, Boca raton FL, 1989.
- [10] : H.S. Nalwa, Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices: semiconductors. Vol. 1, Academic Press, 2001
- [11] : M. Samiha Thèse Master de l'université de Biskra .(2014)
- [12] : N. Asryan, A. Alikhanyan, G. Nipan, p-T-x Phase Diagram of the Sb-O System, Inorganic materials, 40 (2004) 626-631.
- [13] : R. G. Orman, Thèse Master de l'université de Warwick. (2005).
- [14] : M. P. Glénot, Thèse doctorat de l'université de Rennes, (1999).
- [15] : L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010)
- [16] : KIRK-OTHMER- Encyclopedia of chemical technology, 3e éd. Vol. 3. New York, John Willey, pp. 107-108.
- [17] : P. PACAL, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, 1958, pp.592-597.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [18] : H.CARRE, (2008).La Photocatalyse : technologie de dépollution pour améliorer le cadre de vie, respirer, bâtir, et rénover dans le respect de l'environnement, Fédération Française de la Photocatalyse.
- [19] : Cazoir, D. A. (2011). Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application à la dépollution des eaux de cales (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [20] : Helali, S. (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [21] : Hammami, S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- [22] : Qaradawi, S. A.; Salman, S. R. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2002, 148, 161–168.
- [23] : <https://sante-medecine.journaldesfemmes.fr>

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

II.1 Introduction

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

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

II.2. la méthode de synthèse hydro/solvothermale :

II.2.1. Historique :

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

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

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

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

- **Von Chrustschoff(1873)** : Introduction de métaux nobles contre la corrosion
- **Morey(1914), Tuttle(1949)** : Prototypes «standard» de l'autoclave
- **Smith et Adams(1923)** : hautes pressions (> 10 Kbar) et hautes températures ($>1400^\circ\text{C}$).

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

- **Capponi (1973)** : Très hautes pressions (> 100 Kbar) et hautes températures ($>1500^{\circ}\text{C}$).
- **SCHAFHÄULT (1845) et SENARMONT (1851)** : Premières tentatives de croissance de petits cristaux de SiO_2 .
- **SPEZIA (1842-1912)** : Premiers cristaux utilisant des germes naturels et une solution de silicate de sodium dans une enceinte chemisée en argent. Paramètres: $T = 320 - 350^{\circ}\text{C}$ et $T - \Delta T = 165 - 180^{\circ}\text{C}$ pendant 200 jours [2].

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

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

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

II.2.2. Définition :

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

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

Le système se trouve donc :

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

➤ **La voie hydro/Solvothermale classique** : correspond à des réactions réalisées pour des températures supérieures au point d'ébullition du solvant mais inférieure à sa température critique ($T_e < T < T_c$) dans un domaine de pression inférieur à la pression critique du solvant ($p < p_c$) et proche de la pression de vapeur saturante (légèrement au-dessus). Ainsi, les synthèses hydrothermales classiques dans l'eau se déroulent généralement dans les conditions $\{150\text{ °C} < T < 325\text{ °C} \text{ et } p < 20\text{ MPA}\}$. En règle générale, la pression n'est pas contrôlée avec précision dans ce type de synthèse.

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

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

II.2.3. Equipement :

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

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

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

de 500 bar et une température de 500°C [7].

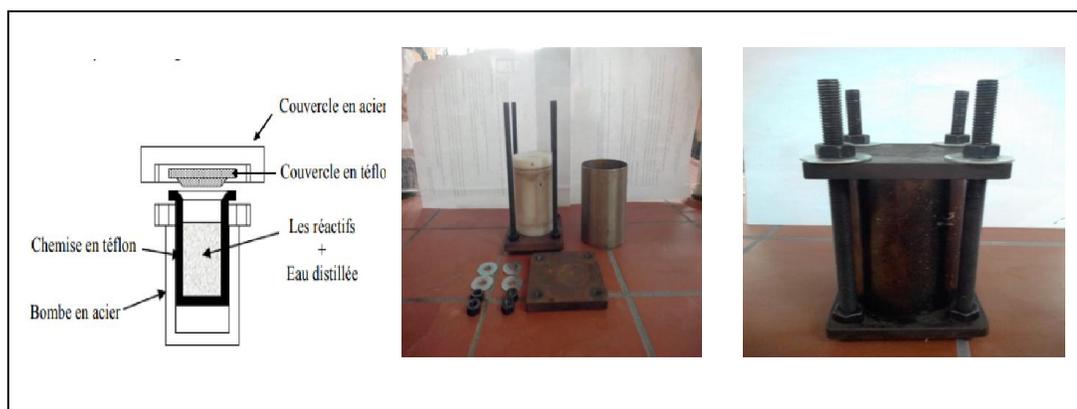


Figure II.1: Photo et Schéma d'un autoclave .

II.2.4. Principe :

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

Le but des chercheurs reste toujours choisir la bonne méthode qui conduit à la production des produits (nano matériaux) purs avec des propriétés physico-chimique spécifique et avec des rendements élevés que possible. La méthode solvothermale considérée comme une méthode respecte ce but car le produit qui obtenue par ce procédé est très pur et bien cristallisé et stoechiométrie avec une distribution très homogène des grains et on peut aussi de contrôler la taille et la forme de distribution des nanoparticules. Et cette méthode minimiser plusieurs étapes (calcination et broyage) [8] et nécessite pas

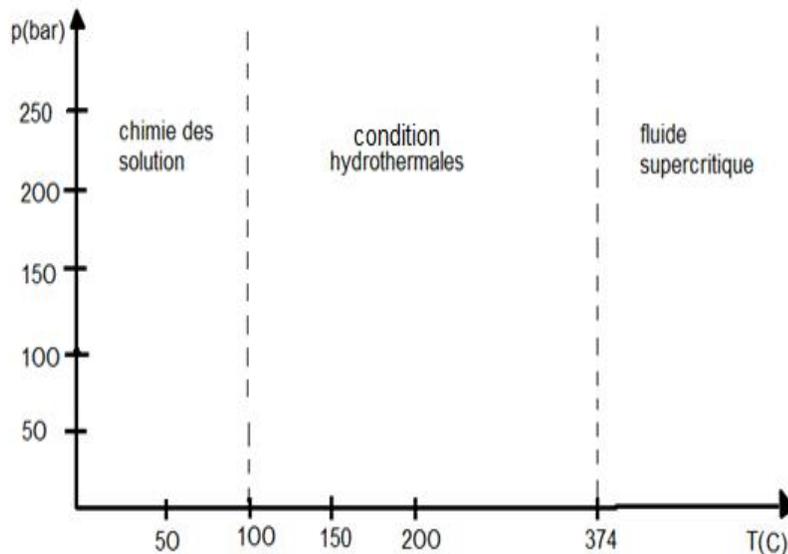
Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

des conditions de chauffage élevée si on les compare avec celle employées en chimie du solide (méthode céramique).

II.2.5. Conditions de synthèse solvothermale :

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

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



FigureII.2: Conditions de température et de pression hydrothermale

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

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

Tous ces paramètres sont résumés dans le tableau suivant :

Paramètres thermodynamiques	- la température - la pression
Paramètres physico-chimiques	- la nature des solvants - la nature du précurseur - le pH du milieu réactionnel - la solubilité du soluté dans le solvant
Paramètres Cinétiques	- la durée de synthèse - la cinétique de solution

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

II.2.6.A. Avantages :

- ✓ réactions rapides, temps de synthèse abaissés Augmentation de la vitesse de réaction grâce à une mobilité accrue importante sursaturation qui abaisse la solubilité des produits
- ✓ permet choix de la **morphologie et taille des** particules
- ✓ faible dispersion de taille des particules

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

- ✓ la poudre obtenue par cette méthode est très pure
- ✓ possibilité d'obtenir des monocristaux
- ✓ facilement transposable vers de grandes échelles (industrie)
- ✓ elle permette à minimiser plusieurs étapes (la durée de synthèse par voie liquide)[9]

II.2.6.B. Inconvénients

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

II.3. Techniques expérimentales de caractérisation :

Les poudres obtenues ont été caractérisé par différentes techniques tels que : la diffraction de rayon x (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), la granulométrie laser.et UV-VIS

II.3.1. Diffraction des rayons X(DRX)

La découverte des rayons X a été faire par W. C. RONTGEN en 1895 [6]. La diffraction des rayons X par des échantillons poly cristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou poly cristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux. Cette méthode nous permet de vérifier l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos échantillons.

L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline [11].

Cette technique a été largement utilisée pour l'identification des produits, et aussi permet d'obtenir des informations suivantes :

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies.

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

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

II.3.1.A. Principe de fonctionnement

Cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

- structure périodique du cristal.
- nature électromagnétique des rayons X.

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue produit par une anticathode de cuivre. L'échantillon est placé au centre d'un dispositif rotatif et tourne lui-même d'un mouvement uniforme autour de l'axe situé dans son plan (cercle goniométrique). Le faisceau incident qui se diffracte sur la structure cristalline du matériau vérifie la loi de Bragg :

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

λ : longueur d'onde du faisceau incident.

n : nombre entier.

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

θ : L'angle de Bragg.

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

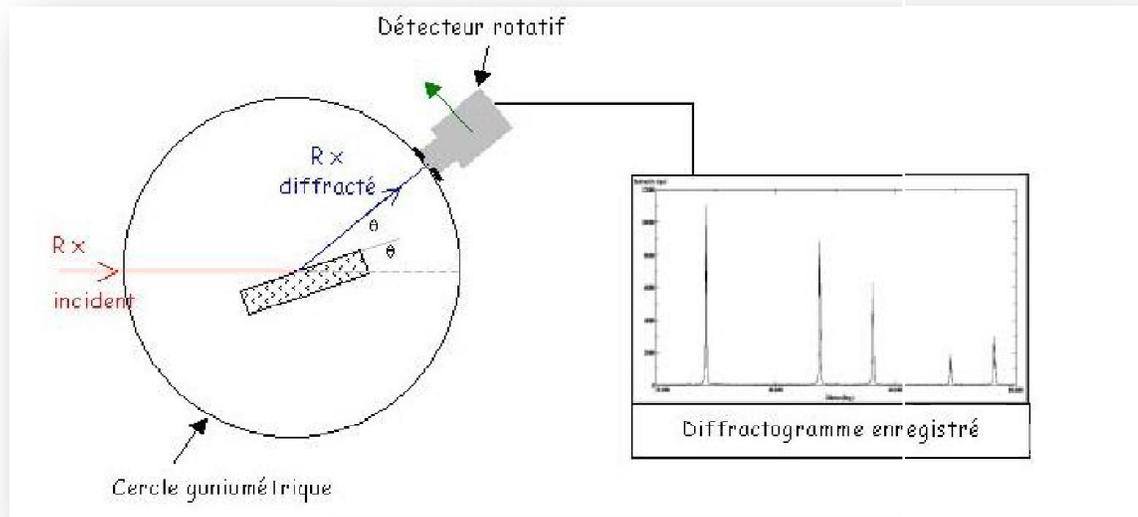


Figure II.3 : Principe du diffractomètre à poudre.

Le cercle goniométrique mesure l'intensité du rayonnement X diffracté sur le matériau. L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

Un détecteur tourne autour du même axe de l'échantillon. L'angle mesuré par le déplacement du compteur sera (2θ). Le rayon diffracté sera transmis sous forme de signal qui est enregistré sous forme de diagramme (Figure II.3). [12]

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

La largeur du pic obtenu est tributaire de la taille et de la perfection des cristaux.

L'intensité des pics est liée au nombre d'électrons se trouvant sur un plan cristallin [12].

Les diffractogrammes des matériaux existants sont répertoriés dans le **fichier JCPDF**. Le logiciel de dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est Crystal impact match [13].

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

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



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

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

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

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

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

Les éléments principaux d'un spectromètre IR sont :

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

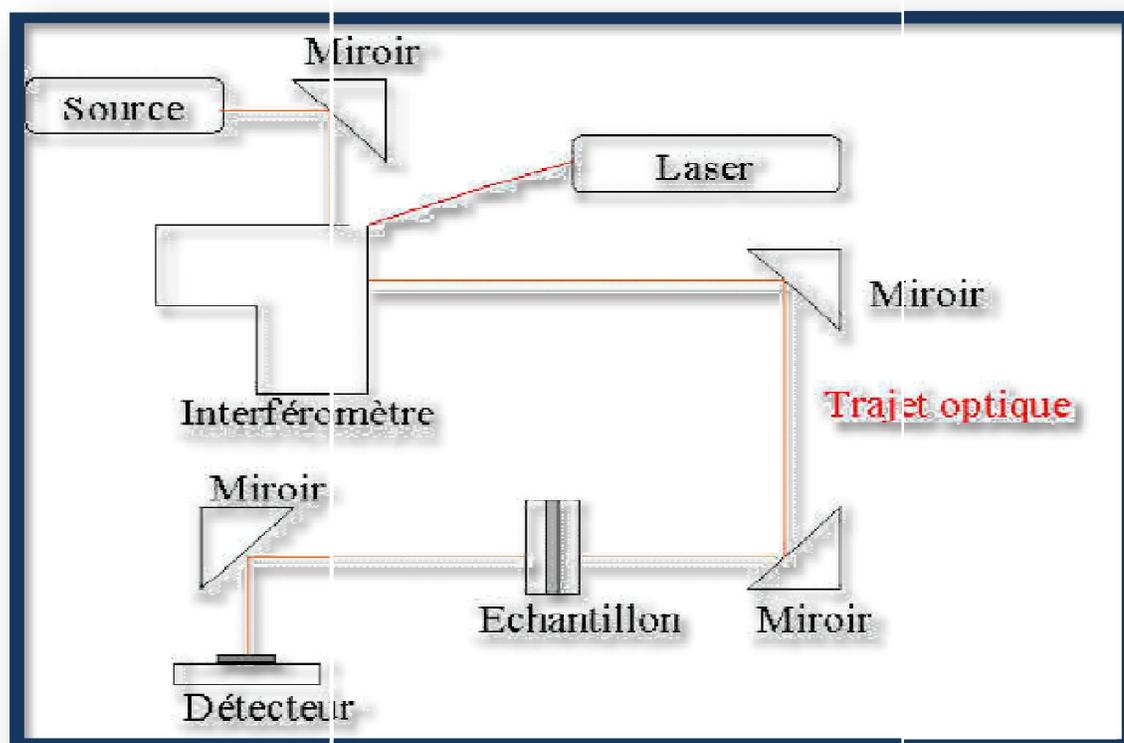


Figure II.5 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

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

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

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

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

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

II.3.2.A. Principe d'analyse :

Si :

- le composé est liquide, on dépose une goutte entre les fenêtres de cellule pour constituer un film de liquide.
- Les composés gazeux sont étudiés dans des cellules à gaz de grands volumes.
- Mais nôtres échantillon sous forme des poudres solides, les étapes d'échantillonnage se fait comme suivant :

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C , car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. Tous les échantillons ont été analysées par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier FTIR- Shimadgu 8400s (Figure II .6), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



Figure II.6 : Préparation de la pastille (KBr + échantillon) pour analyse infrarouge.



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

II.3.3. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

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

II.3.3.A. Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. [14]

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produit par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiation émises électrons avec. [15]

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

II.3.3.B. Appareillage

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau électronique très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène et accéléré par un système de lentilles de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire E_p variant entre 0 et 100 keV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif). Avant de parvenir à la surface de l'échantillon sous forme d'une sonde électronique de taille Φ très réduite, le paramètre Φ est très important dans la mesure où il permet la définition de la résolution spatiale du microscope. Dans des conditions optimales de fonctionnement de l'appareil il peut atteindre quelques nanomètres [16]. (figure II.8).



Figure II.8 : Microscopie Electronique à Balayage MEB

II.3.4. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [17].

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

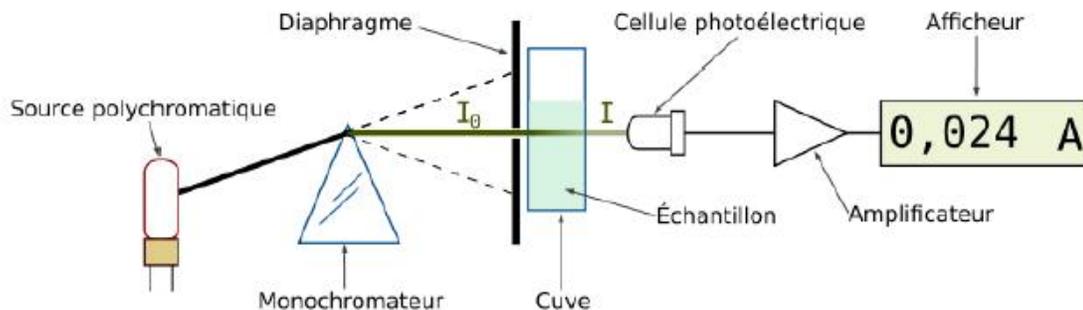


Figure II.9 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau.

II.3.4.A. Domaine spectral :

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

[16] :

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

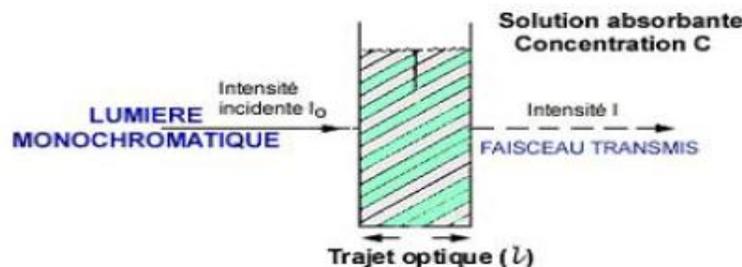
II.3.4.B. Principe :

Dans une molécule, les transitions électroniques UV- visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules [17].

II.3.4.C. Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT :

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

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation



Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-klc}$$

- * I_0 est l'intensité de la lumière incidente.
- * I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).
- * l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm).
- * C est la concentration des espèces absorbantes.
- * k est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire :

$$\log(I_0/I) = klC/2.3 = \epsilon l C$$

- * $\log(I_0/I)$ est appelé **absorbance (A)**
 - * $I/I_0 = T$ est la **transmission**
 - * % T est la **transmittance**
 - * ϵ est le **coefficient d'extinction molaire** ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.
- On obtient alors la relation connue sous le nom de **loi de Beer-Lambert [17]**:

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

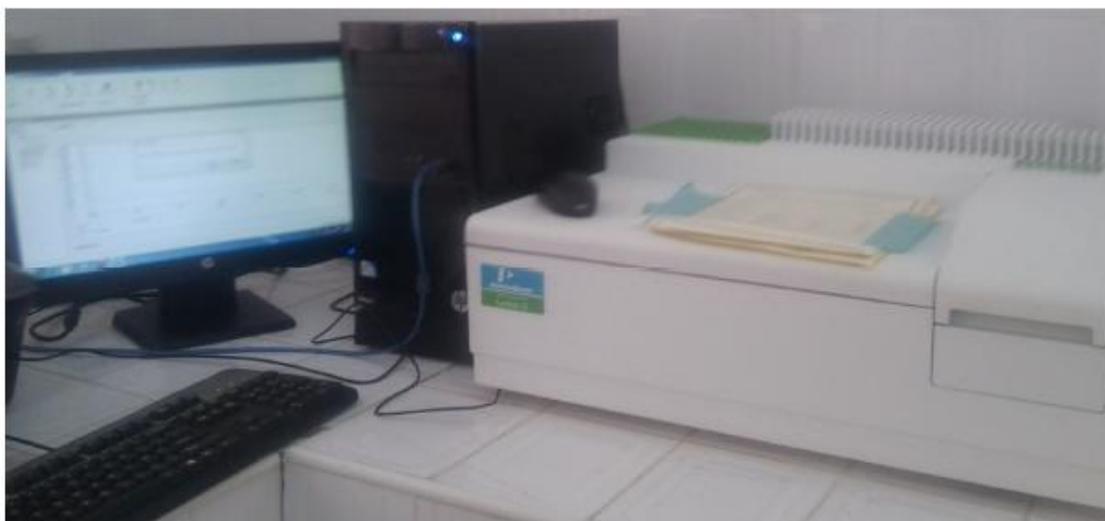


Figure II.10 : Spectromètre UV-visible de type "PerkinElmer UV Lambda 25".

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

Références bibliographiques

- [1] : A. Benhaoud, "Synthèse des matériaux magnétiques," 2010/2011.
- [2] : <http://www.ilv.uvsq.fr/perso/millage/index.html>
- [3] : B. Nassima, "Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂) " 2012.
- [4] : G. D. Alain Largeteau Stéphane Darracq, "Cristallogenèse Hydrothermale et Solvothermale " 2008.
- [5] : C. Slostowski, "Synthèse solvothermale supercritique de nanostructures d'oxyde de cérium" 2012.
- [6] : H. Bouchareb, "Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes des métaux à valence I et II," 2010.
- [7] : M. Wassim, "Synthèse, caractérisations physicochimiques et structurales, propriétés et structures magnétiques des énétiates et molybdates basiques de métaux de transition.," 2011.
- [8] : M. L. E. A. Nouara, "Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques a structures pérovskite complexe de type $Ca_{1-x}A_xTi_{1-y}ByO_3$ (A=Sr, B=Zr, ...)" 2011.
- [9] : Fasquelle Didier, Carru Jean-Claude, Euphrasle Sébastien, Pernod Philippe and Davierr Mlinaud Sylvie, *Caractérisations physico-chimiques et électriques de films ferroélectriques synthétisés par voie hydrothermale*
- [10] : L. B. Kong a, J. Maa, W. Zhub and O. K. Tanb, *Reaction Sintering Of Partially Reacted System For PZT Ceramic Via a High-Energie Ball Milling .Scripta mater, 44, (2001), 345-350.*
- [11] : K.Rida, *Synthèse et caractérisation et propriétés catalytique des oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ (M = Sr et Ce), Thèse doctorat, université Mentori de Constantine, 2008.*
- [12] : GH. Amina "Synthèse et caractérisation d'oxydes de structure barytine($Ba_{1-x}BixSO_4$)" mémoire de magister, université Mohamed kheider-Biskra, 2016-2017
- [13] : S. Ringuette, "études des triglycérides et de leurs mélanges par calorimétrie et diffraction des rayons X," 1999.

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

- [14] : H .Lidjici , " Étude élaboration caractérisation de céramiques piézoélectriques", thèse de doctorat , Université Mentouri-Constantine , 2011.
- [15] : A. Haliouche, "Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ", mémoire de magister, université Mohamed kheider-Biskra, 2015.
- [16] : HENDRIX (W.P.) ORR (C), 1972. Automaticsedimentationjizeanalysis instrument. In: particle Size Analysis, M.J. Graves and SL. Wyatt-Sargent Eds. London.
- [17] : R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1996) 940.

III.1 Introduction :

Ce chapitre est divisé en deux parties, dans la première partie, nous exposerons le mode opératoire de synthèse l'oxyde d'antimoine par technique solvothermale avec changement de la de :- solvant (l'eau , éthylène glycol , glycérol , éthanol) utilisé comme milieu réactionnel

- source de l'oxygène (CH₄N₂O, NaOH, H₂O)

La deuxième partie nous exposerons les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation: les diffractogramme de diffraction des rayons x, les spectres d'infrarouge et microscopie électronique à balayage .Ces résultats permettent de démontrer l'influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des poudres obtenues (structure cristalline, taille des grains et la distribution des particules

III.2 Synthèse solvothermale de l'oxyde Sb₂O₃

III.2.1 Protocole expérimental de synthèse :

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

La synthèse solvothermale de poudre Sb₂O₃ est réalisée par réaction des précurseurs en proportions stœchiométriques selon l'équation suivante :



On dissous les précurseurs (SbCl₃ ; Source de l'oxygène) dans le solvant (l'eau ; EG ; GLY et éthanol) avec bien mélangée . Placée le mélange dans une enceint de téflon de capacité ml , ensuite l'autoclave est placée dans l'étuve à température liée au solvant utilisé pondent 3 jours . Après le traitement thermique le mélange est refroidie à température ambiante, on fait le filtration de précipite et lavé avec l'eau distillé plusieurs fois . Enfin l'échantillon obtenu est séché dans l'étuve à température 80 c° est utilisé pour les caractérisations. Toutes ces étapes sont résumé dans le diagramme **Figure III.1** suivant

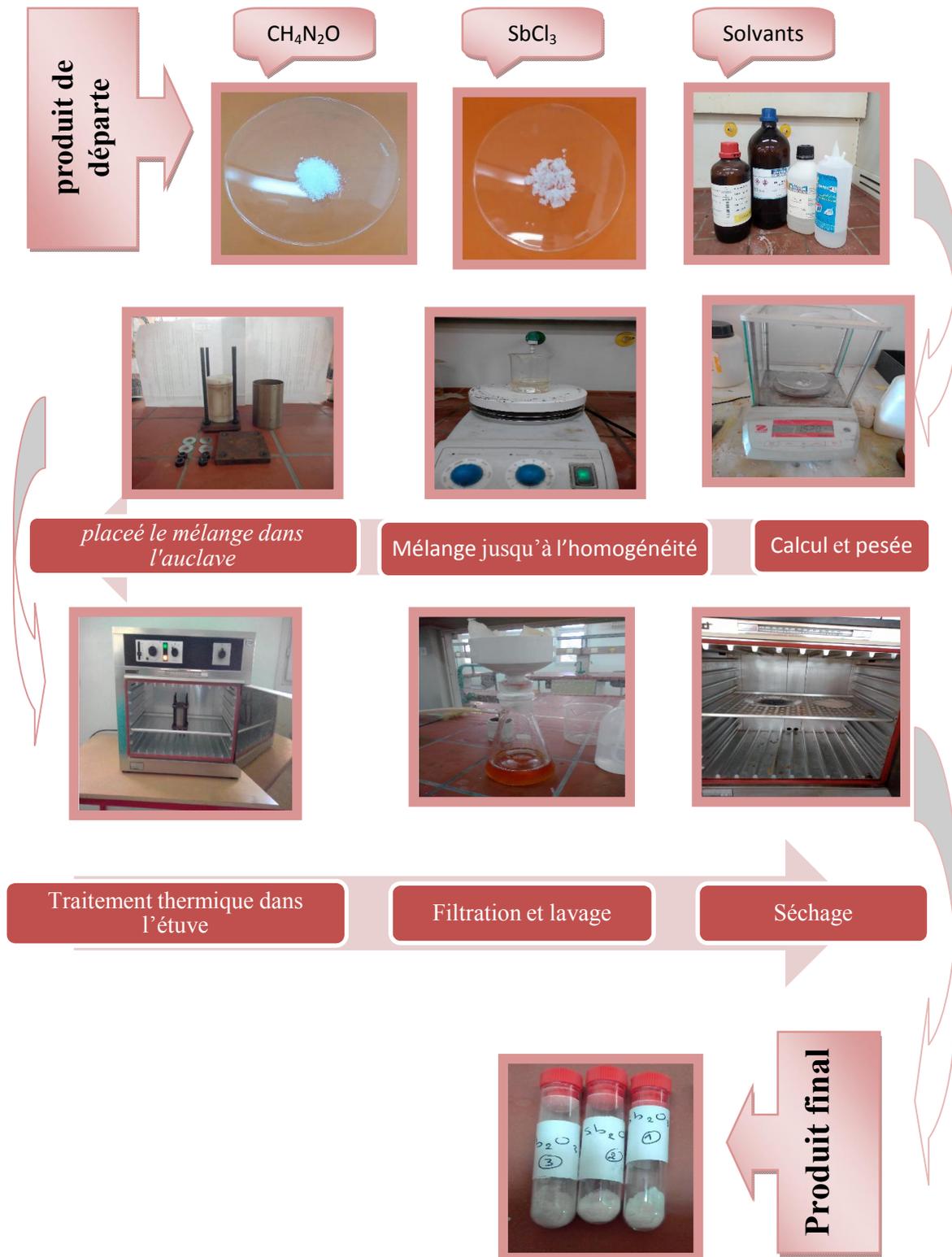


Figure III.1: Représentation schématique des étapes d'élaboration solvothermale de Sb₂O₃

Le **tableau III. 1** ci-dessous résume les masses des précurseurs et la composition du solvant nécessaires pour la préparation de la phase

Précurseurs / solvants	Masse (g)		Volume (ml)		Pureté
SbCl ₃	1.5206	3.04	–		99.0
CH ₄ N ₂ O	0.7006	1.4	–		99.0
NaOH	–		–		97.0
H ₂ O	–		59		
EG	–		37		98.0
GLY	–		37	44.4	99.0
Éthanol	–		44.4		96.0

Tableau III. 2: Caractéristiques des précurseurs de synthèse

Produit	Masse molaire (g/mole)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Densité	Solubilité dans l'eau (g/L)
SbCl ₃	228,13	73,4	220,3	3,14	100
CH ₄ N ₂ O	60,06	132,7 à 135	décomposition	1,32	1 080
NaOH	39,9971	318	1 390	2,13	1 090

Tableau III. 3: Caractéristiques physico-chimiques d’Ethylène glycol ; Glycérol éthanol

	Ethylène glycol
Synonyme	1,2-Dihydroxyéthane
Formule brute	$C_2H_6O_2$
Masse molaire	62,0678 g /mol
T° de fusion	-12,69 °C
T°d’ébullition	197,3 °C
Couleur	Incolore
Solubilité	miscible avec l’eau, l’alcool, éthylique, l’acétone, l’acide acétique, Glycérol, pyridine, les aldéhydes. Peu soluble dans l’éther. Insoluble dans les huiles, les graisses, les hydrocarbures, les halogènes
	Glycérol
Synonyme	1,2,3-propanetriol
Formule brute	$C_3H_8O_3$
Masse molaire	92,0938
T° de fusion	18,2 °C
T°d’ébullition	290 °C
Couleur	Incolore
Solubilité	miscible avec l’eau, l’alcool, l’Ethylène Glycol Insoluble dans le benzène, le chloroforme, les huiles, CCl_4 , CS_2 , l’éther de pétrole
	Ethanol
Synonyme	alcool éthylique
Formule brute	C_2H_6O
Masse molaire	46,0684
T° de fusion	-114 °C
T°d’ébullition	79 °C
Couleur	Incolore
Solubilité	miscible avec l’eau, l’alcool, l’Ethylène Glycol Insoluble dans le benzène, le chloroforme, les huiles, CCl_4 , CS_2 , l’éther de pétrole

Tableau III.4: . Les conditions de synthèse de poudre Sb₂O₃ par vois solvothermal

Acronyme	Produits de départ		solvant	Tempe de synthèse	Température (°C)	phase
	a	b				
S2	Urée	SbCl ₃	Eau	3 j	110	Sb ₂ O ₃ Valentinite.
S3	Urée	SbCl ₃	EG	3 j	170	Sb ₂ O ₃ Valentinite/ Sénarmonite.
S4	Urée	SbCl ₃	GLY	2h	250	Sb ₂ O ₃ Valentinite.
S5	Urée	SbCl ₃	Ethanol	3j	70	Sb ₄ O ₅ Cl ₂
S7	Urée	SbCl ₃	GLY	3j	160	Sb ₂ O ₃ Valentinite.
S8	NaOH	SbCl ₃	H ₂ O	10H	90 Agitation	Sb ₂ O ₃ Valentinite.
S9	NaOH	SbCl ₃	H ₂ O	3j	110	Sb ₂ O ₃ Valentinite.

III.3 Résultats et discussion

Nous exposerons, dans ce chapitre, les résultats obtenus après la caractérisation des composés synthétisés de l'oxyde d'antimoine Sb₂O₃ par diffraction des rayons X (DRX), analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) et, Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂O₃, une discussion brève des résultats obtenus a été faite.

III.3.1 Caractérisation de poudre par diffraction des rayons X

L'analyse radio cristallographique sur poudre est une méthode très commode pour connaître les diverses phases d'un mélange, leur proportion, leur structure cristalline, et pour déterminer leur domaine d'existence. La synthèse de poudre a été également suivie par diffraction des rayons X (**DRX**). Les diagrammes de diffraction sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre bruker D8 qu'est installé à l'Université de Mohamed Khider Biskra. Le Rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode de cuivre (longueur d'onde de la raie CuK α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) et les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante, l'angle de diffraction 2θ varie entre 10° et 90° .

Les figures III.2 , III.3 , III.4 , III.5 , III.6 , III.7et III.8 donnent les diffractogramme des poudres de la phase Sb₂O₃ synthétisée par vois solvothérmal à partir de trichlorure d'antimoine et source de l'oxygène (urée / NaOH) en proportions stœchiométriques et les solvants eau , EG ,GLY et éthanol en compositions différentes.

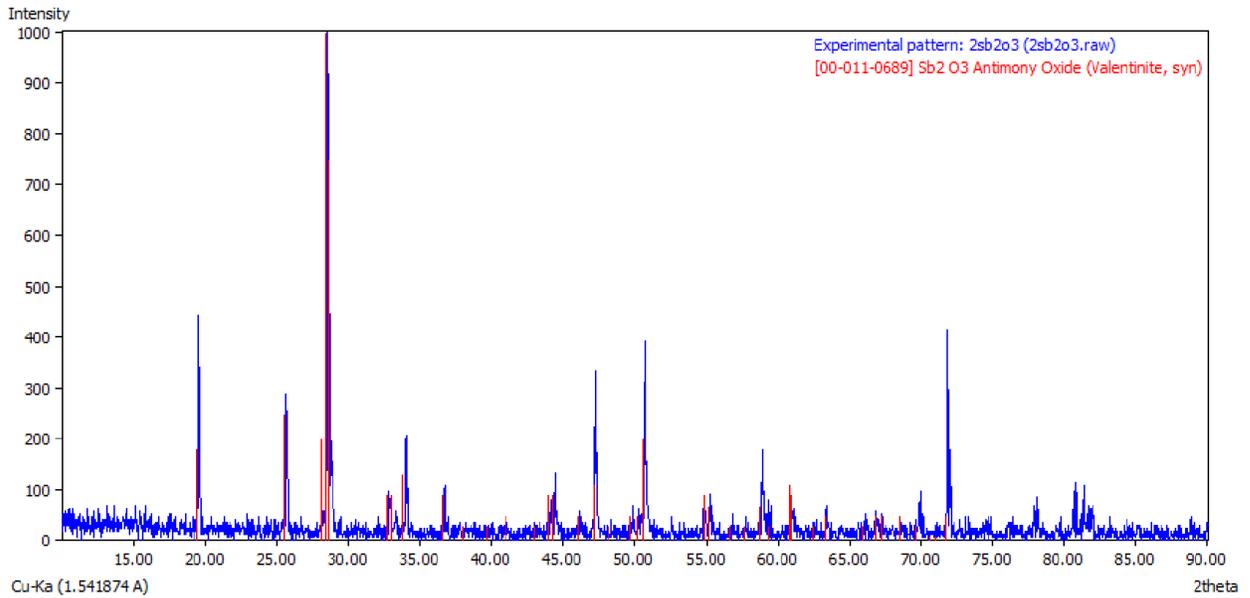


Figure III.2: Diffractogramme de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec 100% H₂O.

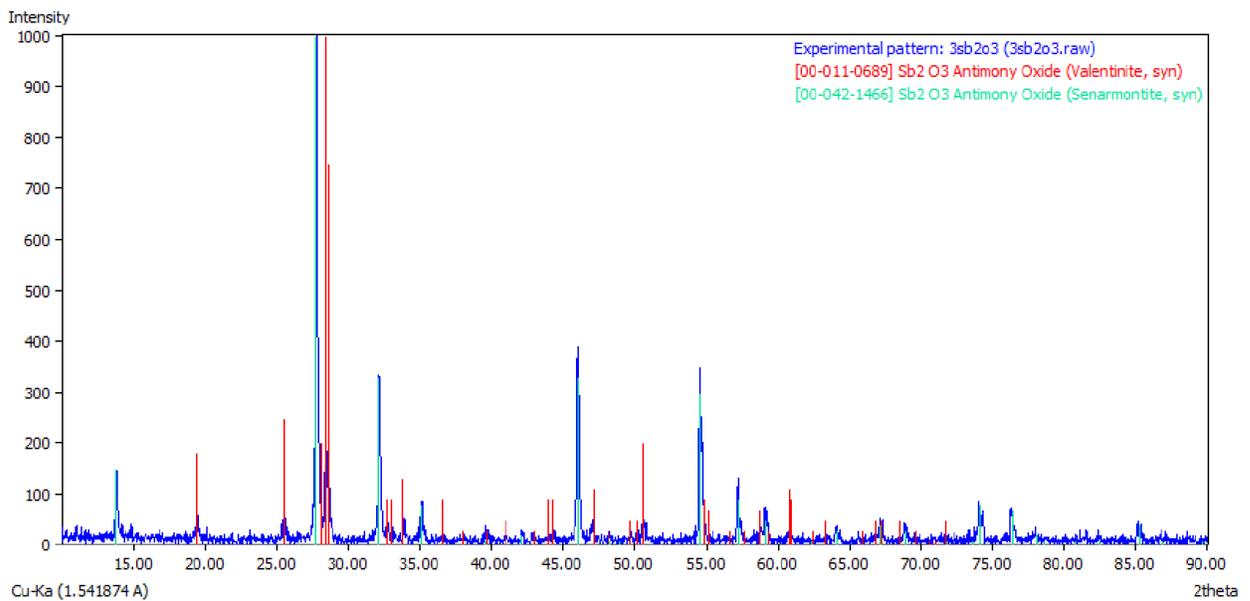


Figure III.3: Diffractogramme de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec 100% EG.

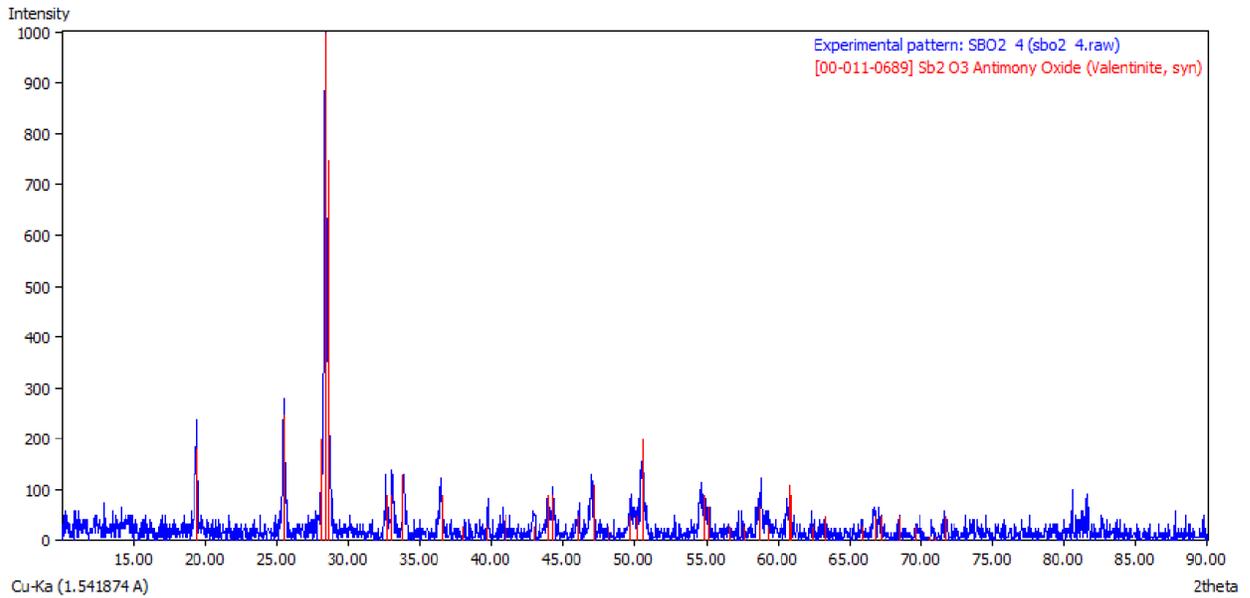


Figure III.4: Diffractogramme de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec 100% Glycérol 2h.

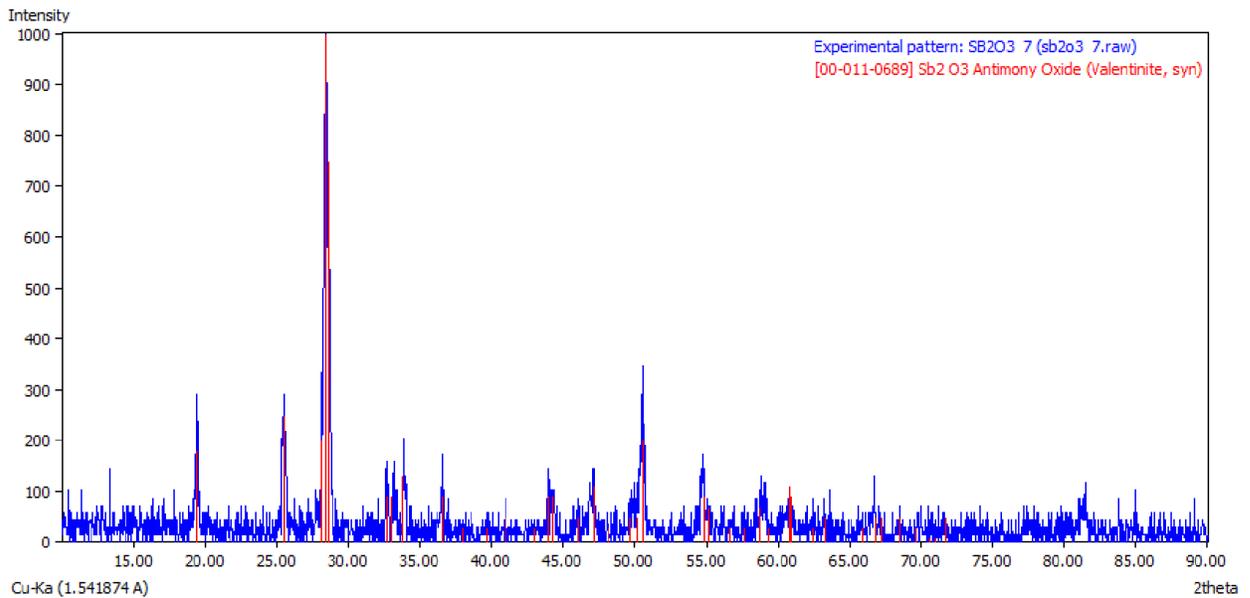


Figure III.5: Diffractogramme de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec 100% Glycérol 3j.

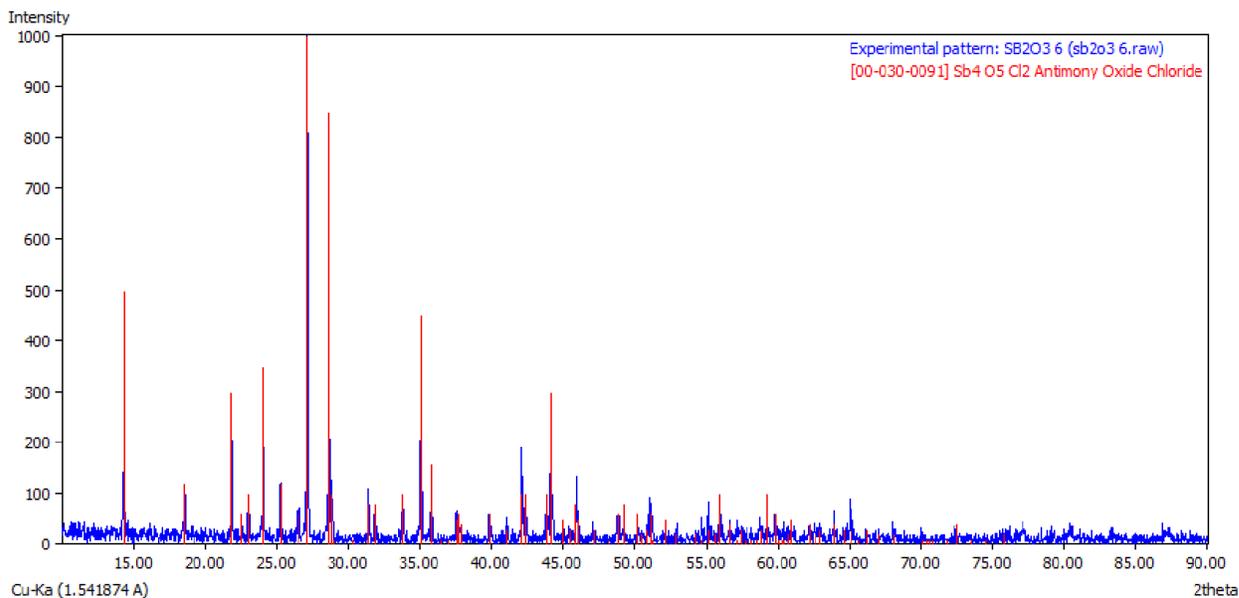


Figure III.6: Diffractogramme de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec 100% Ethanol.

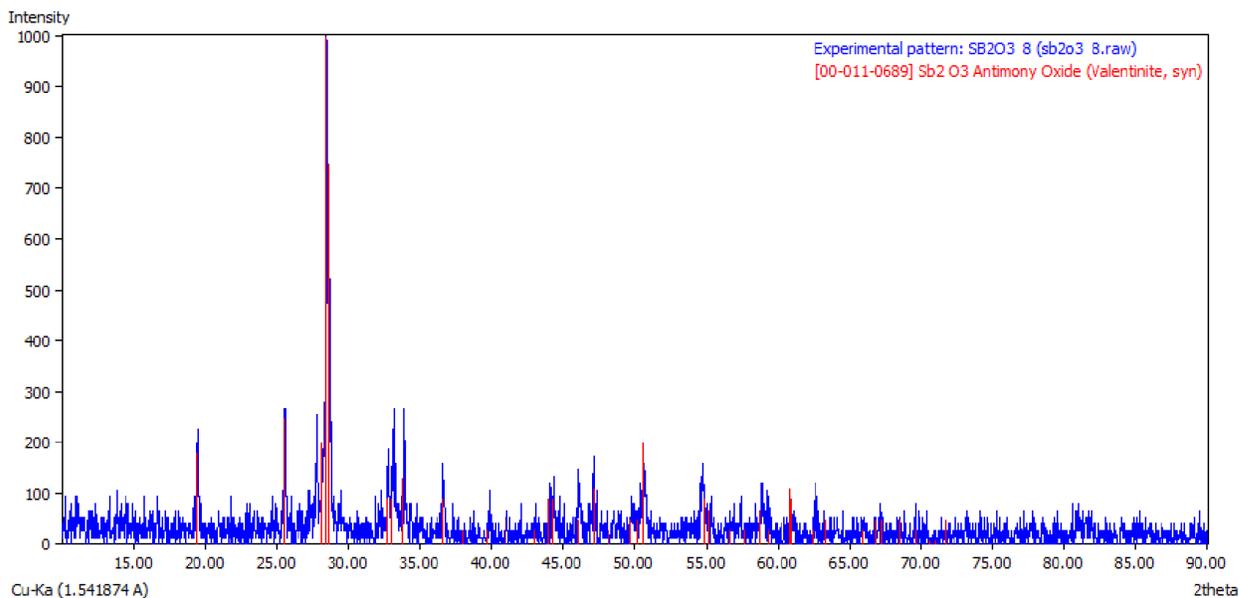


Figure III.7: Diffractogramme de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec changement la source de l'oxygène (NaOH) par l'agitation .

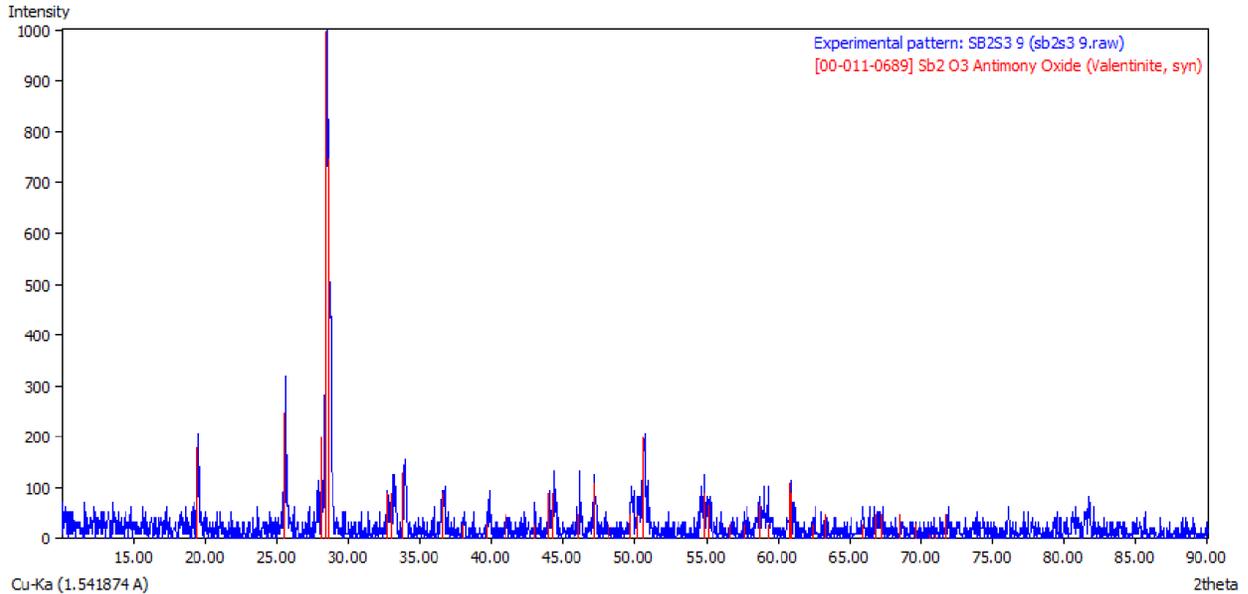


Figure III.8: Diffractogramme de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec changement la source de l'oxygène (NaOH)

Toutes les phases sont identifiées automatiquement en utilisant la fonction search-match du logiciel Crystal impact match. Les résultats de la diffraction des rayons X sur poudre confirment la formation de la phase Sb₂O₃

on remarque :

- formation de phase valentinite, , dans les figures III.2 ,III.4 , III.5 , III.7 et III.8 , cas de utilisation les solvant : eau, GLY et le NaOH source de l'oxygène le traitement fait à température liée au solvant utilisée 250C°< T <110 C°;
- L'obtention une mélange valentinite , sénarmontite dans la figure III.3 le solvant ici c'est l'EG
- dans la figure III.6 il ya formation autre phase c'est Sb₄O₅Cl₂ le solvant utilise ici c'est l'éthanol

III.3.2. Caractérisation de poudre Sb₂O₃ par spectroscopie Infrarouge à transformé de fourier :

Les échantillons de poudre Sb₂O₃ obtenus sont caractérisés par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) qu'est installé à laboratoire de chimie, l'Université de Mohamed Khider Biskra.

Les figures III.9 , III.10 , III.11 , III.12 , III.13 , III.14 et III.15 donnent les spectres infrarouge des poudres de la phase Sb₂O₃ synthétisée à partir de trichlorure d'antimoine et source de l'oxygène (urée / NaOH) en proportions stœchiométriques et les solvants eau , EG ,GLY et éthanol en compositions différentes.

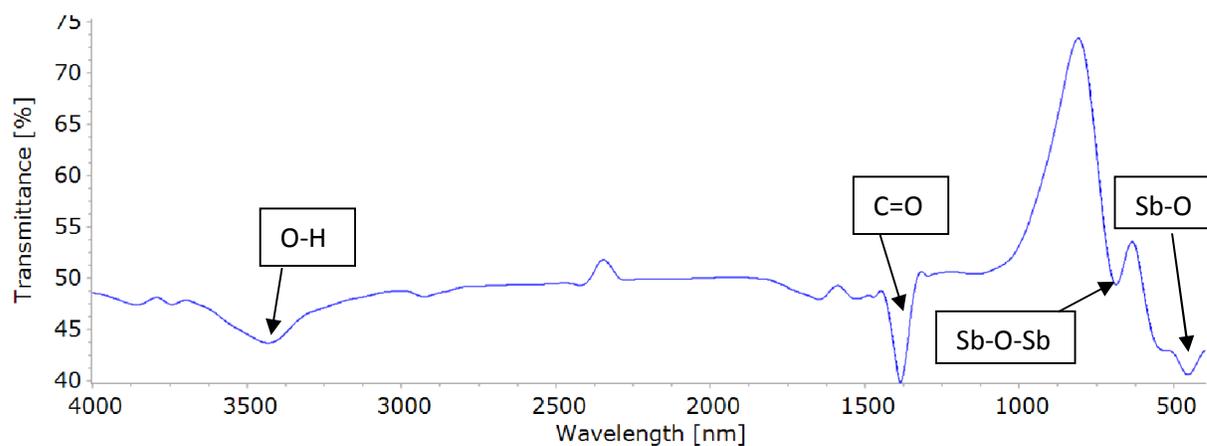


Figure III.9: Spectre IR de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec 100% H₂O.

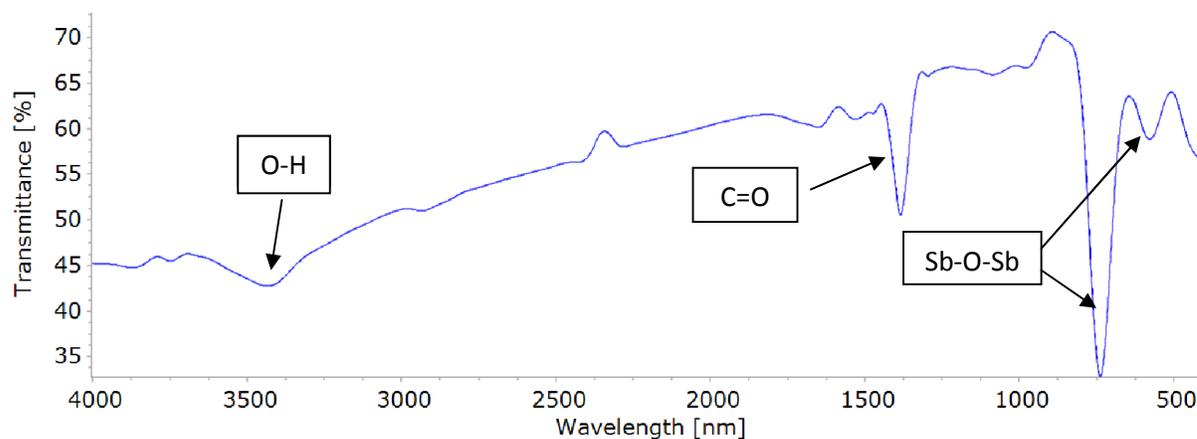


Figure III.10: Spectre IR de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec 100% EG.

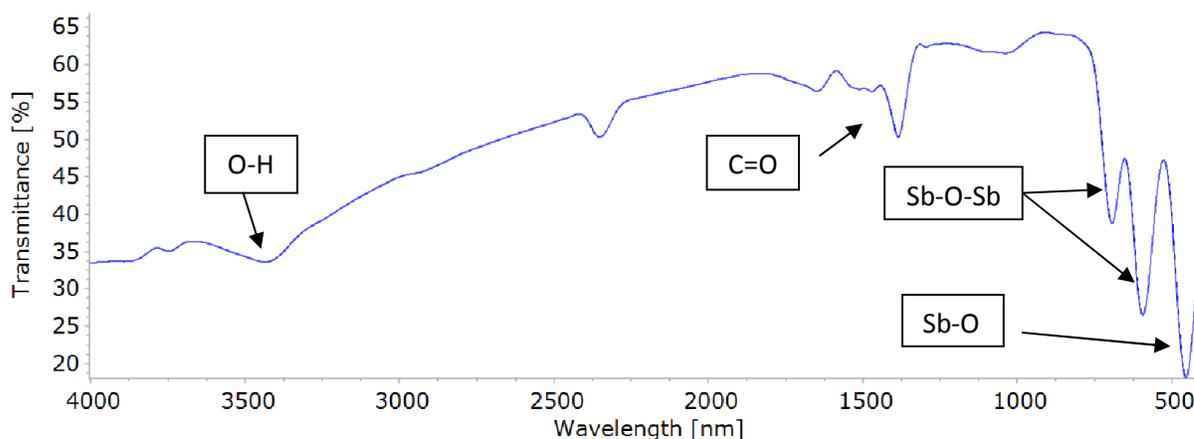


Figure III.11: Spectre IR de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec 100% Glycérol 2h.

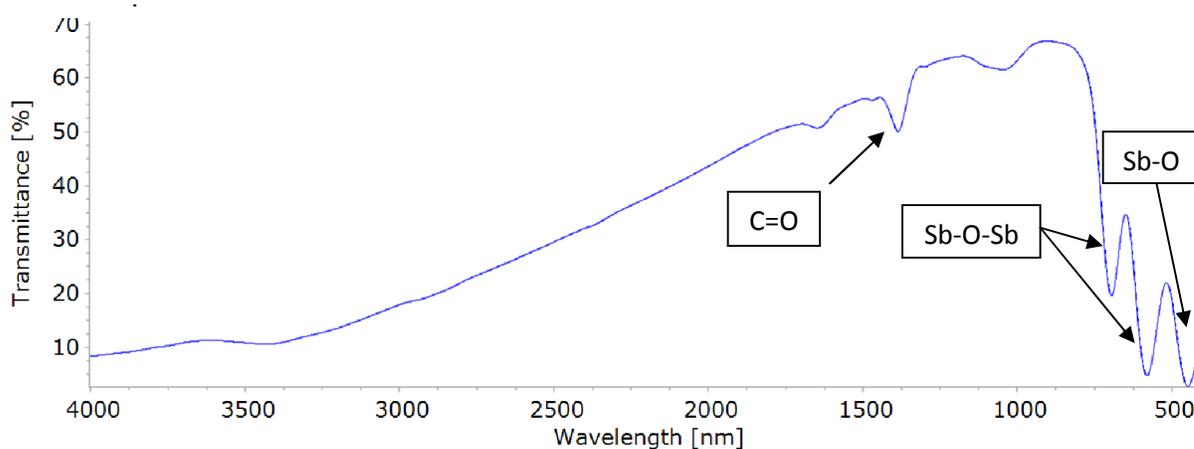


Figure III.12: Spectre IR de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec 100% Glycérol 3j.

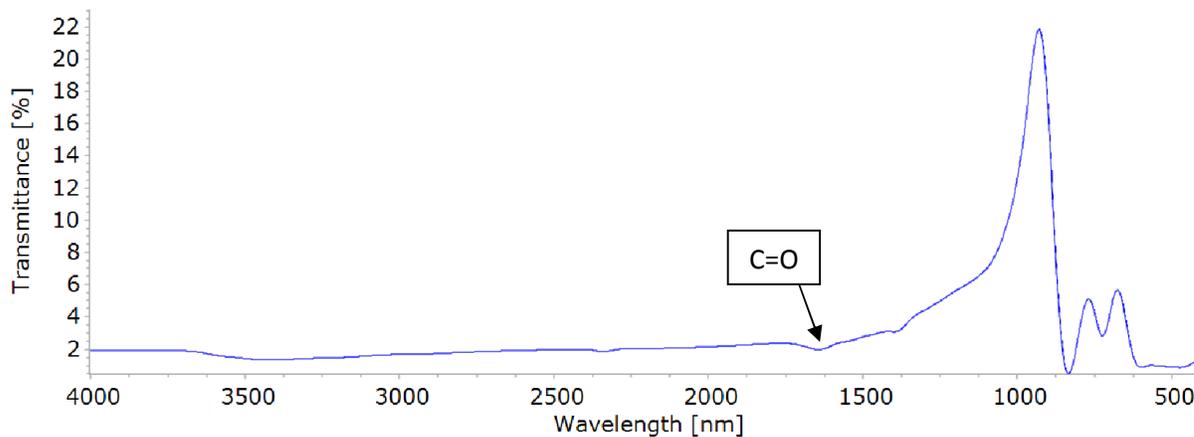


Figure III.13: Spectre IR de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec 100% Ethanol.

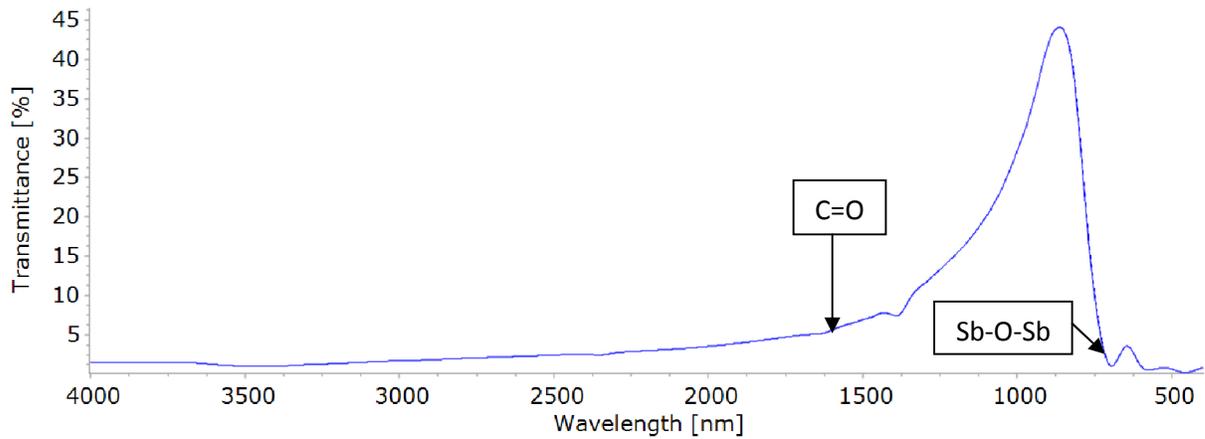


Figure III.14: Spectre IR de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec changement la source de l'oxygène (NaOH) par l'agitation.

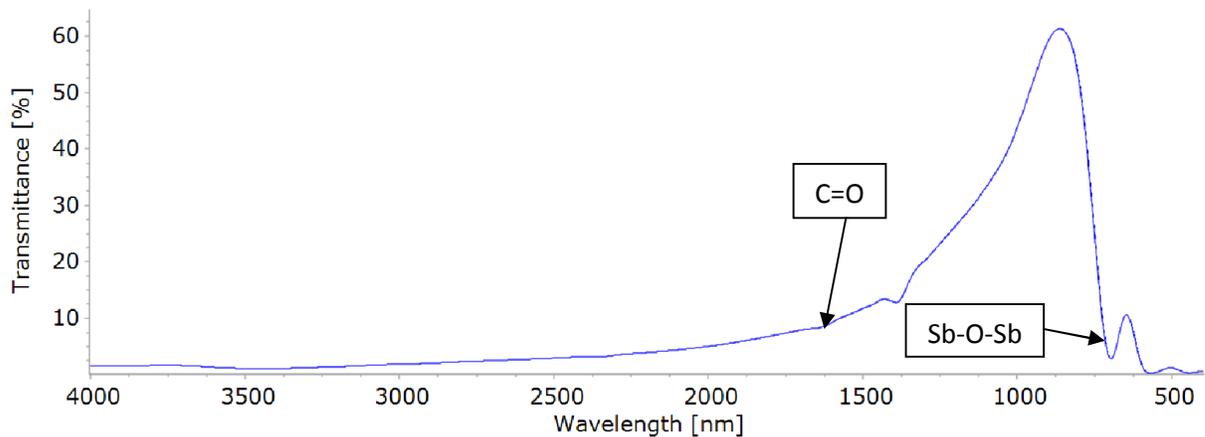


Figure III.15: Spectre IR de poudre Sb₂O₃ synthétisée avec changement la source de l'oxygène (NaOH)

Le but de la spectroscopie infrarouge est la détermination des traces résiduelles organiques (solvants, l'eau), qui restent à la surface de poudre après lavage par l'eau distillée et la caractérisation de la bande de vibration des Sb₂O₃.

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

- ✓ D'une fin bande à environ 3437 cm⁻¹ est attribué à la vibration de groupe hydroxyle (O-H) de la fonction alcool.

- ✓ d'absorption d'environ 1620 cm⁻¹ est correspondant à la vibration de CO₂ atmosphérique
- ✓ Une bande de vibration caractéristique Sb-O-Sb sénarmontite dans la zone 700cm⁻¹.
- ✓ Une bande de vibration caractéristique Sb-O-Sb valentinite dans la zone 590 cm⁻¹.

III.3.3 Caractérisation de poudre Sb₂O₃ par La microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (ou SEM Scanning Electron Microscope) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces des matériaux. Elle est utilisée pour étudier la morphologie et la taille des grains après la synthèse .

Les échantillons de poudre Sb₂O₃ obtenu sont caractérisés par La microscopie électronique à balayage qu'est installé à laboratoire de chimie, l'Université de Mohamed Khider Biskra.

Les figures III.16 , III.17 , III.18 , III.19 et III.20 présentent les photographies prises par (MEB) pour la composition Sb₂O₃, les photos de la compositions à différent solvant (eau , EG , GLY) et source de l'oxygène(urée , NaOH) :

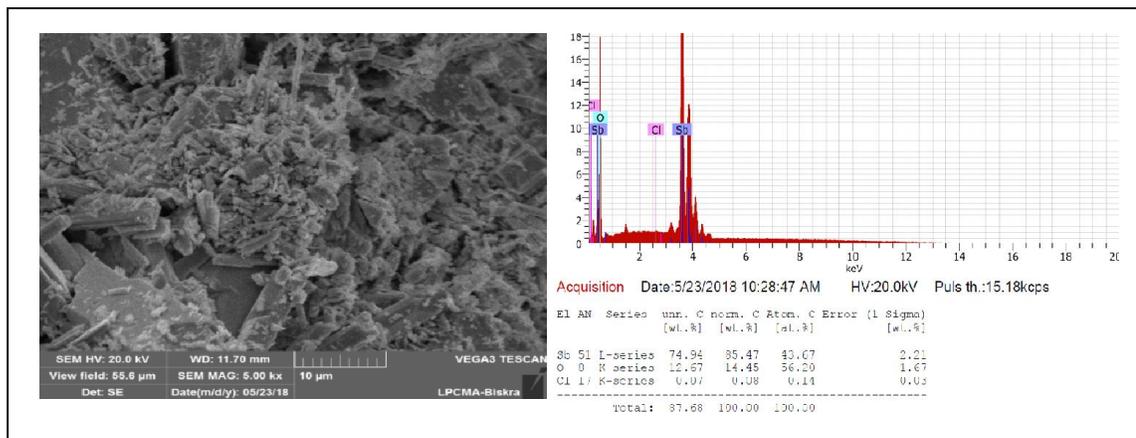


Figure III.16 : Micrographes du MEB et EDS pour la composition de Sb₂O₃ avec 100% eau.

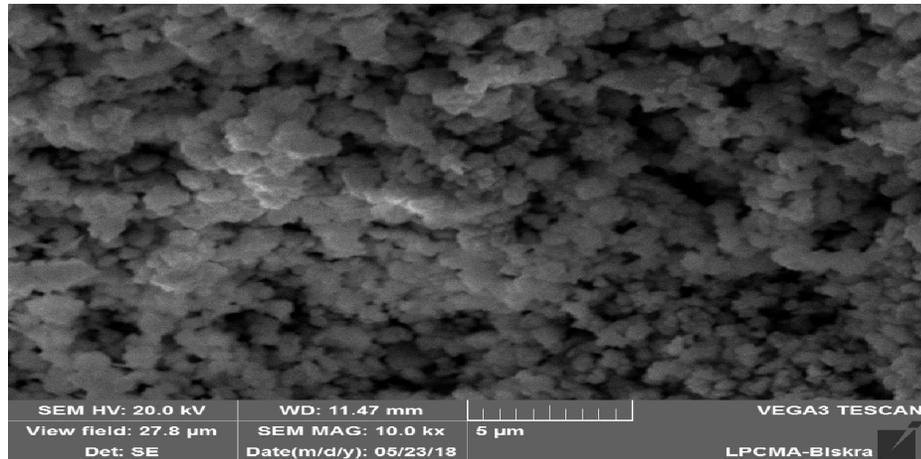


Figure III.17 : Micrographes du MEB pour la composition Sb₂O₃ avec 100%EG

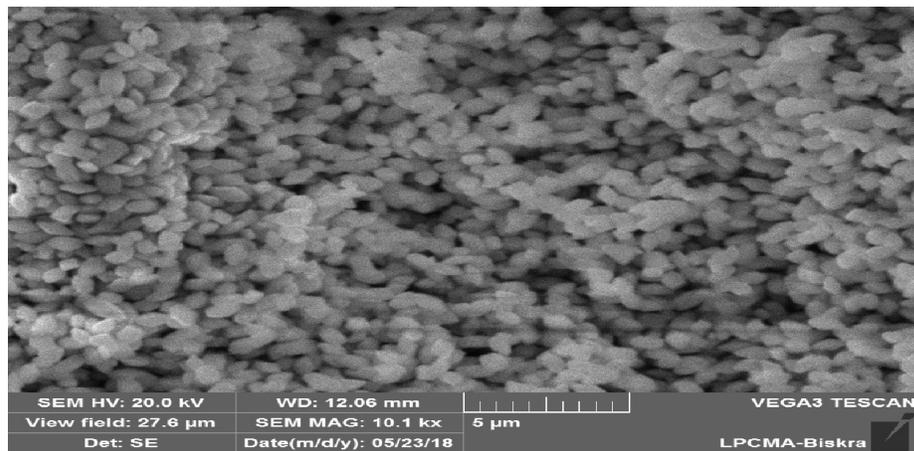


Figure III.18 : Micrographes du MEB pour la composition Sb₂O₃ avec 100% GLY en 2h

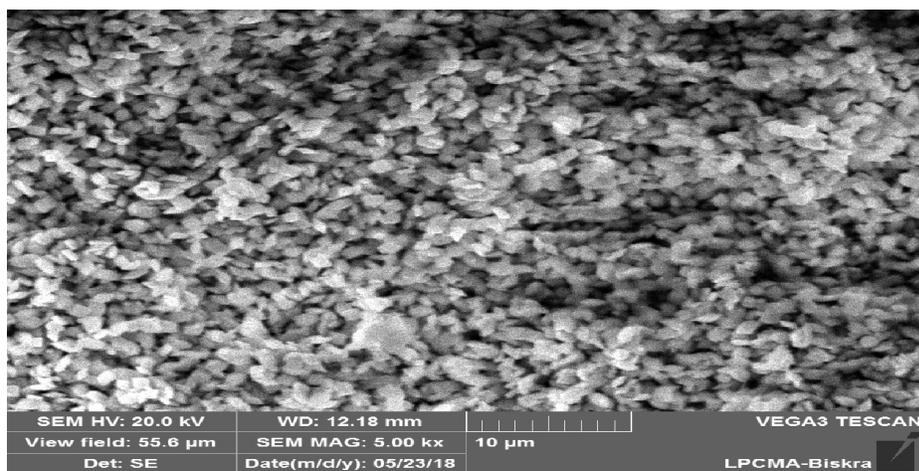


Figure III.19 : Micrographes du MEB pour la composition Sb₂O₃ avec 100% GLY en 3j

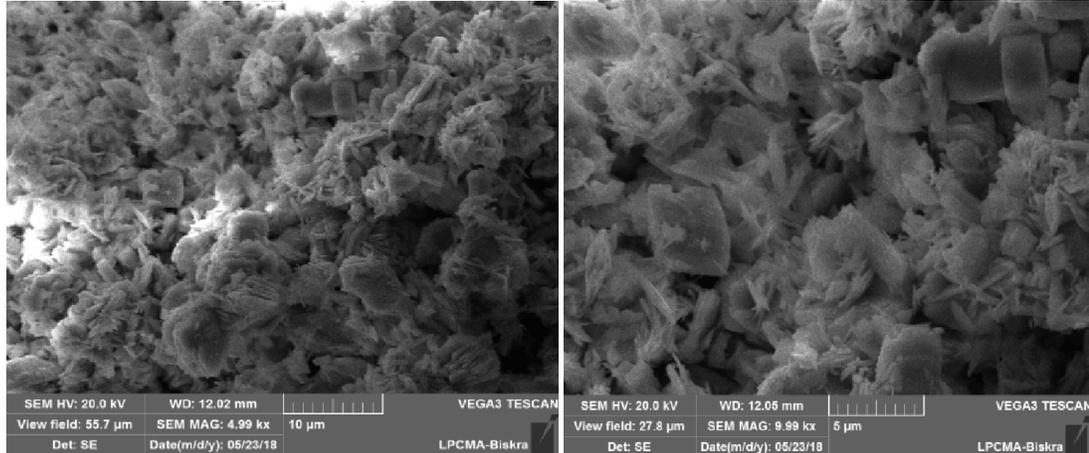


Figure III.20 : Micrographes du MEB pour la composition Sb₂O₃ avec changement la source de l'oxygène (NaOH)

Les micrographies MEB Sb₂O₃ (figures de III.16 à III.20) montrent respectivement la microstructure des échantillons de différentes dimensions et formes sont observées. dans le cas du solvant utilisée est l'eau à 110 C° la figure III.16 les particules de l'échantillon sont presque de forme lamelle et la poudre est partiellement aggloméré. Les tailles moyennes des grains varient . Dans les figures III.17 , III.18 et III.19 cas d'utilisation les solvants : EG et GLY, particules de l'échantillon sont presque de forme sphérique de taille inférieure à 1 µm . pour la figure III.20 on utilise le NaOH comme source de l'oxygène les particules de l'échantillon sont de forme fleures

Les matières premières et les solvants utilisés sont donc responsables de la taille et de la morphologie différentes des particules de synthèse . La formation d'agglomérat est probablement dû à la nature du solvant utilisé dans la préparation du précipité.

Chapitre IV : Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂O₃

IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre on va faire des tests de photodégradation du Bleu de méthylène, L'orange de méthyle et Le violet de gentiane en lumière VIS et UV sous l'effet de la poudre Sb₂O₃ synthétisée avec 100% H₂O à 110 C°, par la spectroscopie d'absorption (UV-VIS).

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

IV.2. Protocole expérimental de synthèse

Pour estimer la capacité (activité) photocatalytique de Sb₂O₃ préparé par la voie solvothermale on prépare les colorants BM (pH=5.43), OM(pH=5.09) et GV(pH=5.47) à concentration 10 mg/L et on utilise un photocatalyseur. On utilise une lampe vis avec énergie lumineuse 15W, 12W et 9W avec flux 55 W/m², 39 W/m² et 38 W/m² respectivement, et photoreactor contenant 4 lampes UV de énergie lumineuse chacun a une énergie lumineuse 4W.

Pour évaluer l'activité photocatalytique des nanostructures obtenus Sb₂O₃, la dégradation de BM, OM et GV a été réalisée dans une exposition à la lumière d'une lampe blanche (laide) et d'une lampe UV à la température ambiante.

Plus précisément:

- 20 mg du catalyseur Sb₂O₃ est dispersé dans une solution de 20 mL 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 (15, 12 et 9W) est utilisé pour éclairer la solution.
- À un certain intervalle de temps, quelque ml de suspension sont extraits, puis centrifugés pour éliminer le catalyseur Sb₂O₃.
- Le changement de l'absorbance de colorant est déterminé en utilisant un spectrophotomètre UV-visible.

Chapitre IV : Etude de l'activité photocatalytique de Sb2O3



Figure IV. 1: Photoreacteur a lump UV



Figure IV.2: Pyranometre à main

Chapitre IV : Etude de l'activité photocatalytique de Sb_2O_3

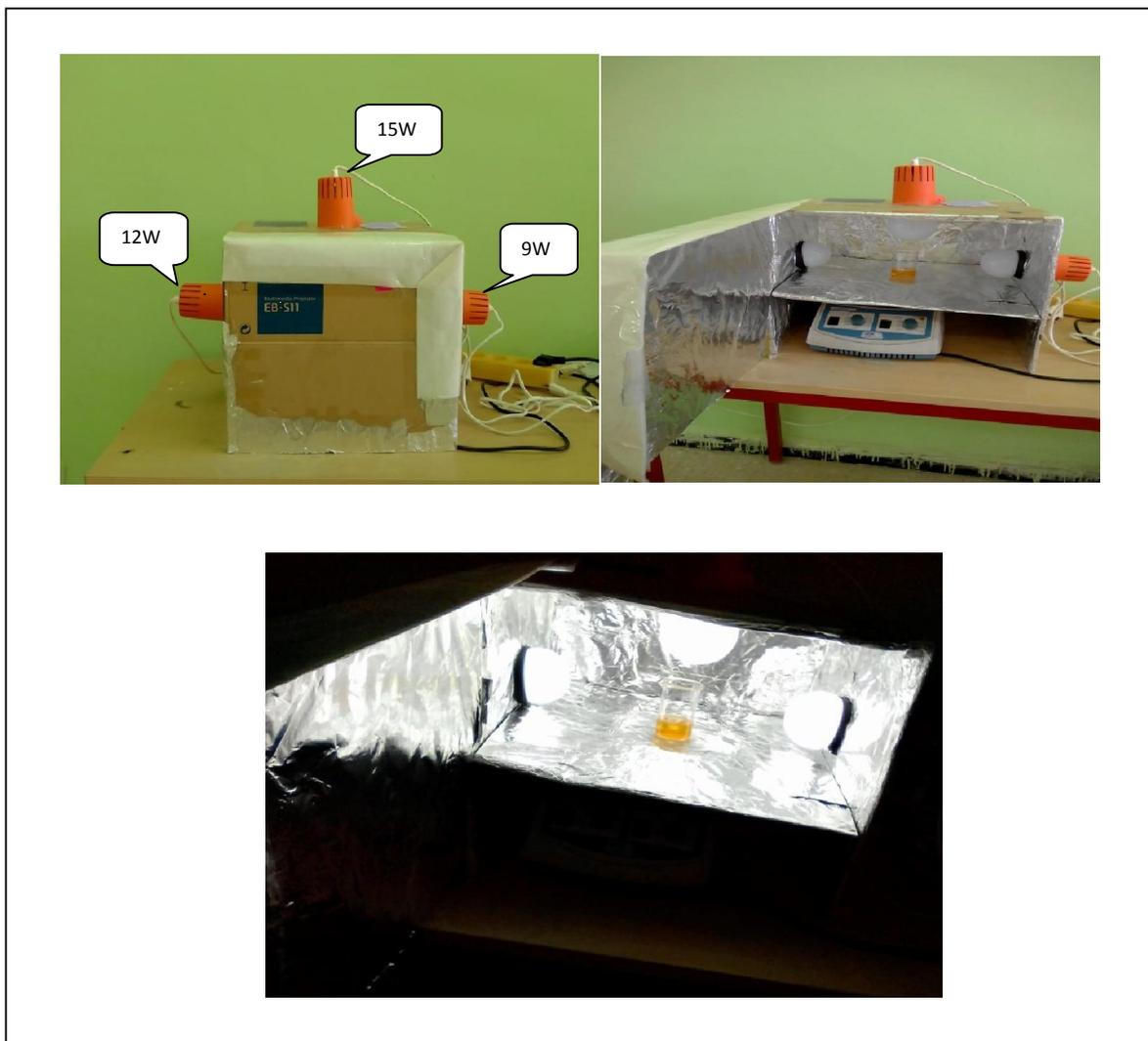


Figure IV.3 : Montage a lump VIS de Sb_2O_3

Chapitre IV : Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂O₃

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1 La photodégradation du Bleu de méthylène (BM) par Sb₂O₃

a) Lampe vis :

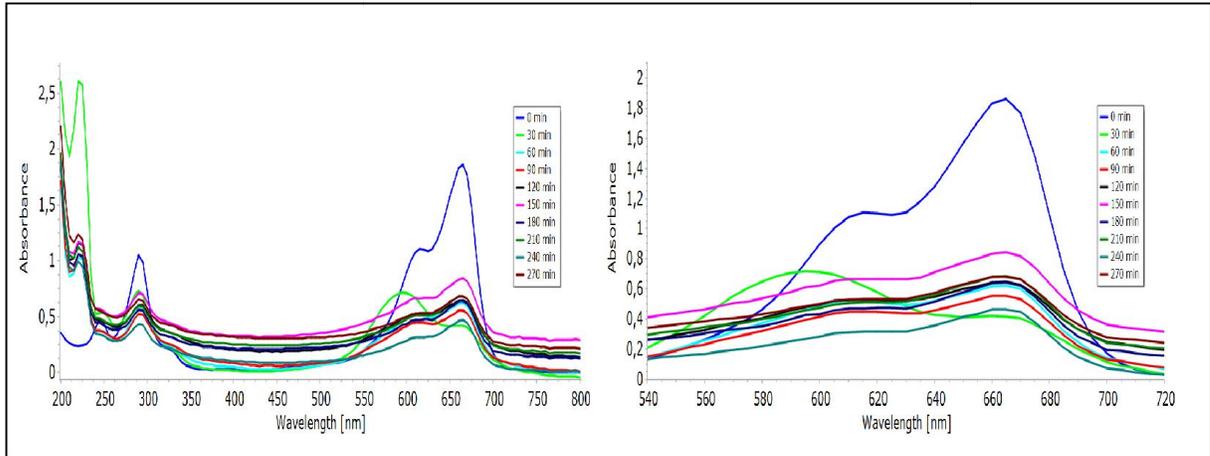


Figure IV.4 Spectres uv-vis du BM photodégradé sous l'effet des poudres Sb₂O₃ à lampe VIS

Tableau IV.1 Les valeurs des absorbances du BM sous la lampe VIS

poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% H ₂ O à 110 C°.											
Temps (min)		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270
BM Lampe VIS $\lambda_{max}=664$	Abs	1.865	0.420	0.623	0.554	0.648	0.845	0.843	0.686	0.469	0.683

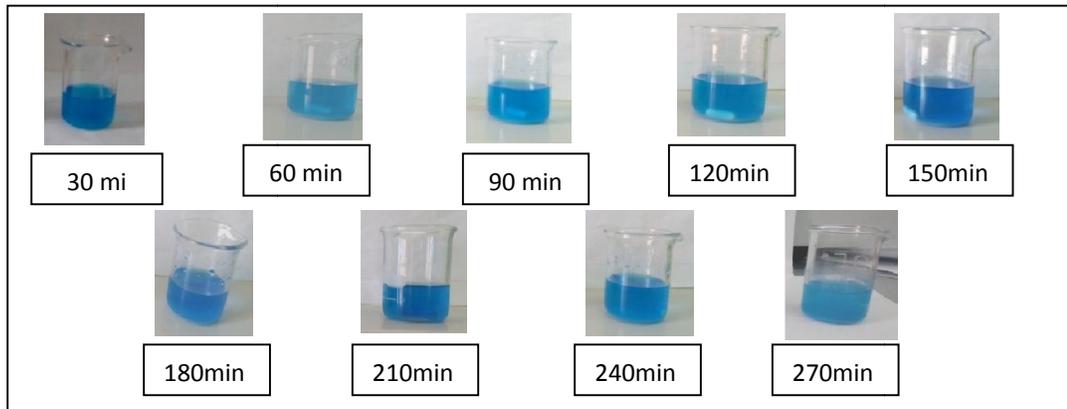


Figure IV.5 : Dégradation de BM sous l'effet de Sb₂O₃ à lampe VIS .

Chapitre IV : Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂O₃

b) lampe UV

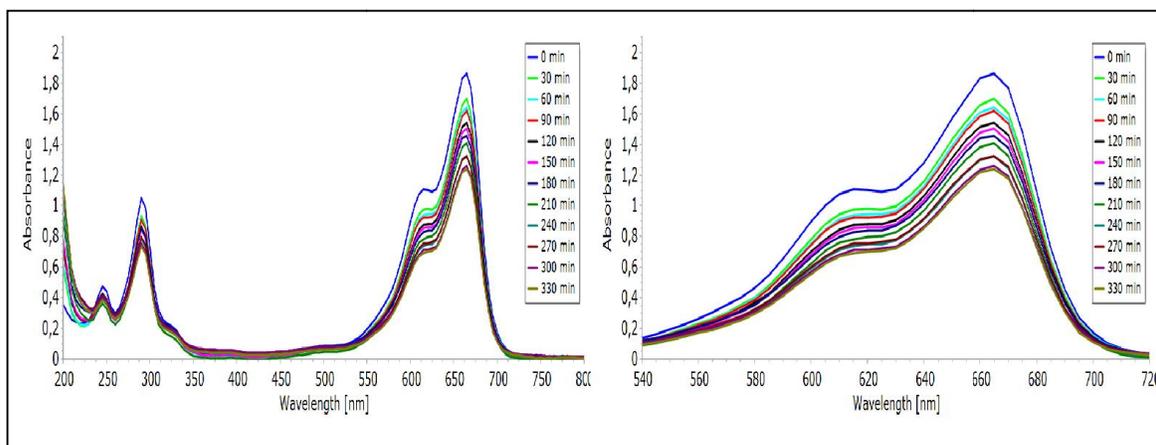


Figure IV.6: Spectres uv-vis du BM photodégradé sous l'effet des poudres Sb₂O₃ à lampe UV

Tableau IV.2: Les valeurs des absorbances du BM sous la lampe UV

poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% H ₂ O à 110 C°.													
Temps (min)		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
BM	Abs	1.865	1.697	1.640	1.619	1.544	1.506	1.461	1.409	1.325	1.328	1.262	1.241
Lampe UV													
$\lambda_{max}=664$													

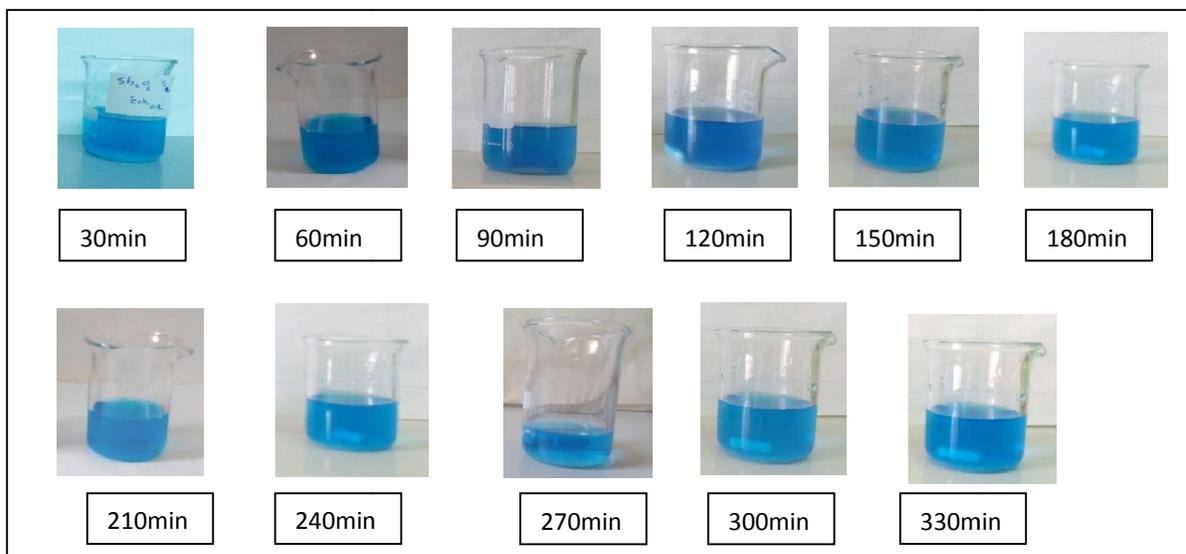


Figure IV. 7 : Dégradation de BM sous l'effet de Sb₂O₃ à lampe UV .

Chapitre IV : Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂O₃

IV.3.2. La photodégradation de L'orange de méthyle (MO) par Sb₂O₃

a) lampe vis

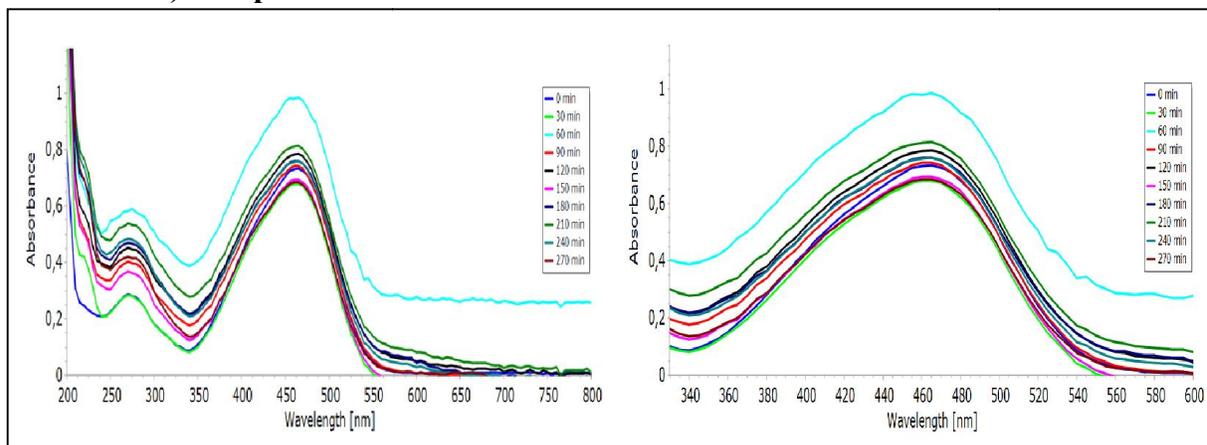


Figure IV.8: Spectres uv-vis du OM photodégradé sous l'effet des poudres Sb₂O₃ à lampe VIS

Tableau IV.3: Les valeurs des absorbances du OM sous la lampe VIS .

poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% H ₂ O à 110 C°.											
Temps (min)		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270
OM Lampe VIS λ max=464	Abs	0.733	0.680	0.986	0.744	0.787	0.694	0.760	0.816	0.759	0.686

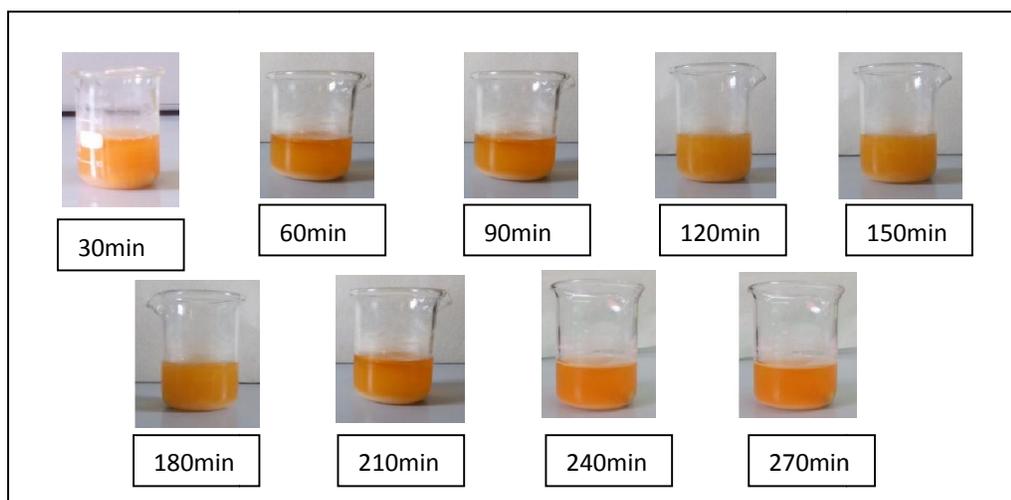


Figure IV.9: Dégradation de OM sous l'effet de Sb₂O₃ à lampe VIS .

Chapitre IV : Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂O₃

b) Lampe UV

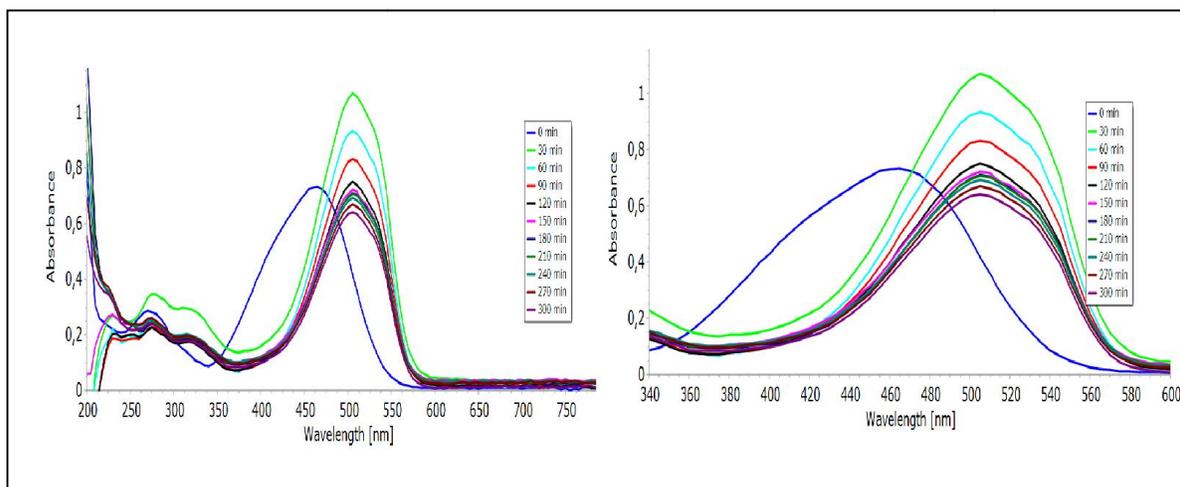


Figure IV.10: Spectres uv-vis du OM photodégradé sous l'effet des poudres Sb₂O₃ à lampe UV

Tableau IV.4: Les valeurs des absorbances du OM sous la lampe UV

poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% H ₂ O à 110 C°.												
Temps (min)		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
OM Lampe UV $\lambda_{max}=464$	Abs	0.733	0.64	0.551	0.496	0.452	0.446	0.424	0.427	0.426	0.411	0.392

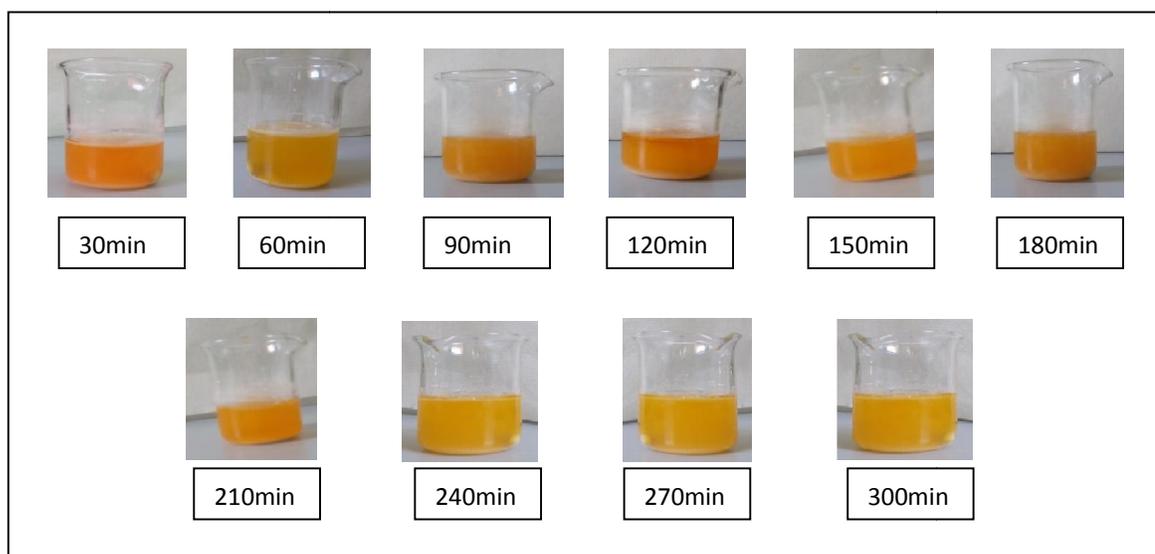


Figure IV.11 : Dégradation de OM sous l'effet de Sb₂O₃ à lampe UV .

Chapitre IV : Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂O₃

IV.3.3. La photodégradation Le violet de gentiane (GV) par Sb₂O₃:

a) lampe VIS

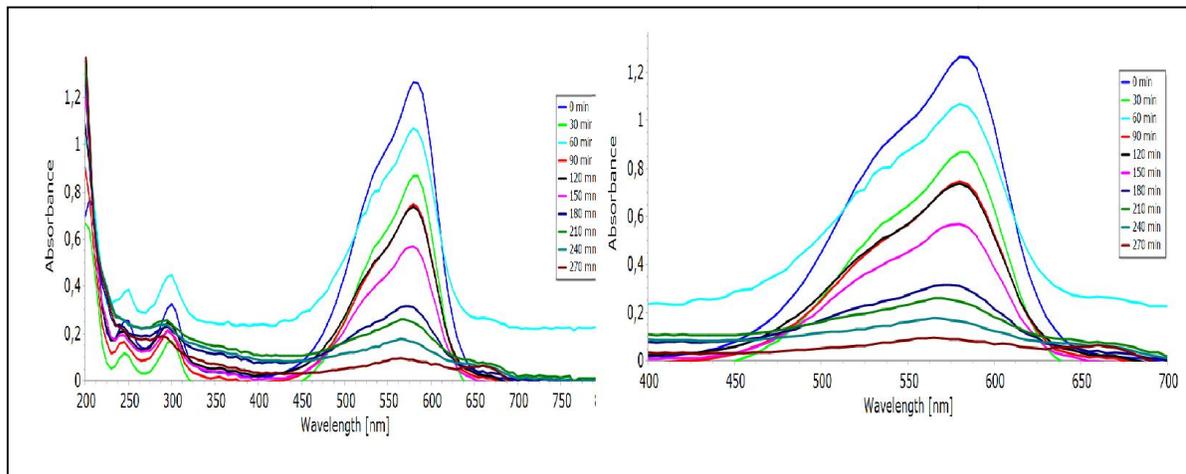


Figure IV.12: Spectres uv-vis du GV photodégradé sous l'effet des poudres Sb₂O₃ à lampe VIS

Tableau IV.5: les valeurs des absorbances du GV sous la lampe VIS

poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% H ₂ O à 110 C°.											
Temps (min)		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270
GV Lampe VIS $\lambda_{max}=583$	Abs	1.302	0.872	1.065	0.743	0.731	0.564	0.303	0.240	0.161	0.086

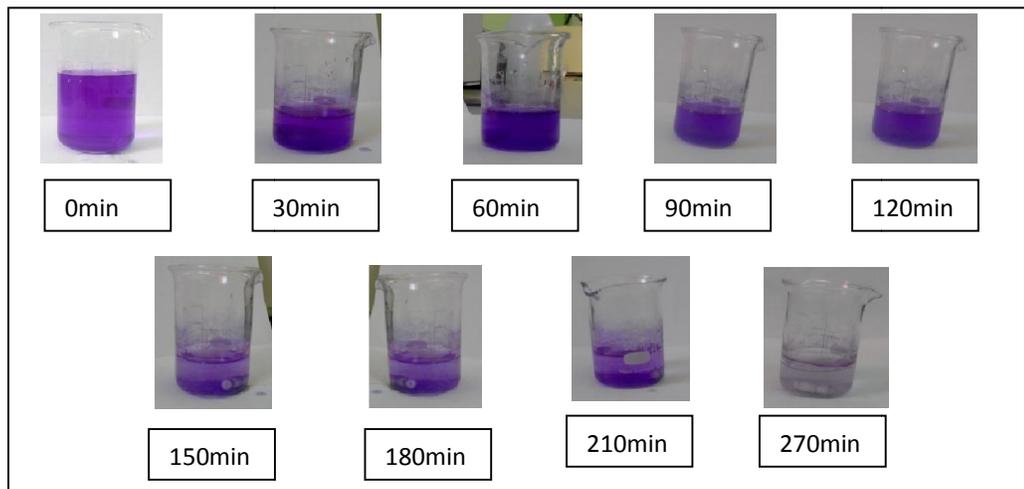


Figure IV.13: Dégradation de GV sous l'effet de Sb₂O₃ à lampe VIS .

Chapitre IV : Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂O₃

b) Lampe UV

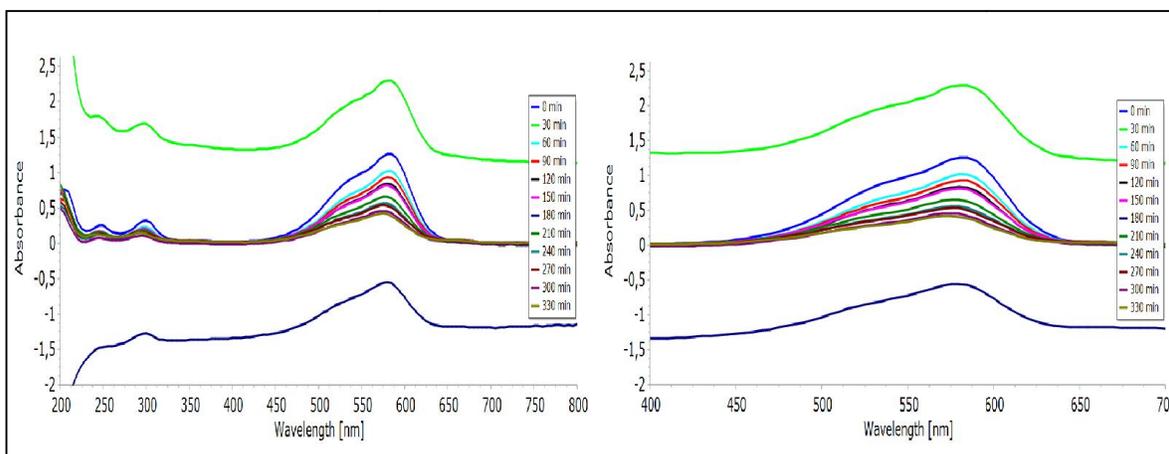


Figure IV.14: Spectres uv-vis du GV photodégradé sous l'effet des poudres Sb₂O₃ à lampe UV

Tableau IV.6: Les valeurs des absorbances du GV sous la lampe UV

poudre Sb ₂ O ₃ synthétisée avec 100% H ₂ O à 110 C°.													
Temps (min)		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	300
GV lampe UV $\lambda_{max}=583$	Abs	1.302	2.304	1.024	0.935	0.839	0.811	0.55	0.646	0.551	0.519	0.44	0.395

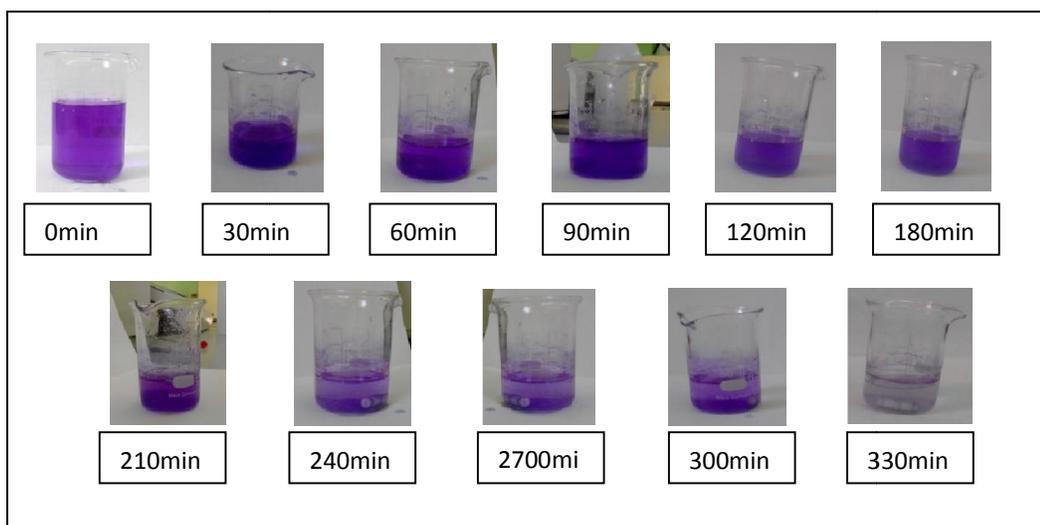


Figure IV.15 : Dégradation de GV sous l'effet de Sb₂O₃ à lampe UV .

Chapitre IV : Etude de l'activité photocatalytique de Sb₂O₃

On remarque une diminution observable de l'absorbance des colorants par Sb₂O₃ synthétisé par voie hydrothermale, sous l'effet de la lampe UV comme suit :

- dans la figure III.28 diminution l'absorbance de BM de 1.865 jusqu'à 1.241.
- dans la figure III.32 diminution l'absorbance de OM de 0.733 jusqu'à 0.392.
- dans la figure III.36 diminution l'absorbance de GV de 1.302 jusqu'à 0.395.

et aussi on observe dans la figure III.33 diminution de l'absorbance du GV sous l'effet de la lampe VIS ,il arrive jusqu'a 0.086 , il montre une bonne activité de Sb₂O₃ synthétisé par voie hydrothermale à 110C° dans la dégradation de la solution GV sous la lumière VIS.

Par contre il y a diminution et augmentation des valeurs d'absorbance au cours de radiation c'est à dire une mauvaise dégradation de BM et OM sous la lumière VIS ,ceci est montré dans les figures III. 24 et III.29 respectivement . donc le Sb₂O₃ n'est pas efficace pour la photocatalytique dans ce cas .

Conclusion générale

Dans notre travail ,nous avons synthèse le poudre Sb_2O_3 , par la voie solvothérmale , cette méthode est relativement simple , et minimise plusieurs étapes (calcination et broyage), et neccesite pas des conditions de chauffage élevée , si on les compare avec celle employées en chimie du solide (méthode céramique). elle permet de choix de la morphologie et taille des particules .

Les poudres synthétisées à partir des précurseurs $SbCl_3$ avec modification de la source de l'oxygène(urée , $NaOH$) , en proportions stœchiométriques à une température de varie au milieu réactionnelle, et sous pression autogène, en milieu réactionnel (eau ,éthylène glycol , glycérol et éthanol) sont analysée par la diffraction des rayons X sur poudre. Les résultats obtenus confirment la formation de la phase pure Sb_2O_3 de structure cristalline cubique (sénarmontite)et/ou orthorhombique (valentinite) .

Les résultats de la spectroscopie FTIR confirment l'existence d'une bande de vibration caractéristique la phase Sb_2O_3 ; bande vers 500 cm^{-1} de la liaison Sb-S.

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

Dans les tests photocatalytiques dans la lumière VIS et Lumière UV, ont montré que l'activité photocatalytique du Sb_2O_3 est efficace avec BM , OM et GV sous lumière UV , et GV sous lumière VIS . Mais avec BM et OM sous la lumière VIS , il est faible activité.

ملخص

تم تحضير مسحوق أكسيد الأنتيمون بطريقة سولفوتيرمال ، انطلاقاً من كلوريد الأنتيمون و اليوريا / هيدروكسيد الصوديوم ، في محاليل مختلفة الماء ، إيثيلين غليكول ، غليسيرول و الإيثانول . كما تم دراسة هذا الأكسيد بواسطة عدة تقنيات : الأشعة السينية ، مطيافية ما تحت الحمراء ، المسح المجهر الإلكتروني ، و مطيافية فوق البنفسجي - مرئي ، تم أيضاً إجراء اختبارات التحفيز الضوئي للأكسيد على التحلل الضوئي لمركبات أزرق الميثيل ، برتقالي الميثيل و الجنطيانا البنفسجي .

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

Résumé

Le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 en poudre a été synthétisés par la voie solvothérmale À partir de $SbCl_3$ et urée / NaOH dans différents solvants (eau , EG , GLY et éthanol) , le poudre synthèse est caractérisés par différentes méthodes : DRX, FTIR, MEB et UV-VIS. Les tests photocatalytiques de l' oxyde synthèses sur la photodégradation du BM ,OM et GV aussi ont été réalisés .

Mot clés : Sb_2O_3 , solvothérmale , DRX, IR, MEB , Photodégradation et UV-VIS

Abstract

The antimony trioxide Sb_2O_3 powder was synthesized by the solvothérmal pathway From $SbCl_3$ and urea / NaOH in various solvents (water, EG, GLY and ethanol), the synthetic powder is characterized by various methods: DRX, FTIR, SEM and UV-VIS. The photocatalytic tests of the oxide syntheses on the photodegradation of the BM, OM and GV also were realized.

Key words: Sb_2O_3 , solvothérmal, DRX, IR, SEM, Photodegradation and UV-VIS

