



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

## MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

---

Présenté et soutenu par :

***Gherib Safa et Bouchtob Nadjette***

Le : mercredi 26 juin 2019

***Synthèse et caractérisation structurale d'une solution solide  
de type pyrochlore de formule:***

***$Bi_{1.5}Nb_{1.5}Cu_{1-x}Zn_xO_7$  ( $x = 0;0.2;0.6;0.8;1$ ).***

---

### Jury :

Dr	Kribaa O. Kelthoum	MCA	Université Med khider de Biskra	présidente
Dr	Abba Malika	MCA	Université Med khidre Biskra	Rapporteuse
Dr	Abdessalam Noura	MCA	Université Med khidre Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018-2019

## REMERCIEMENTS

*Tout d'abord, je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein des Laboratoires de Chimie de département des sciences de la matière de l'Université de Biskra, dirigé par **Mme. Abba Malika**, qui m'a prodiguée durant toute la période de réalisation de ce travail. Je la remercie pour sa disponibilité, son indulgence, ses encouragements et ses conseils.*

*Je voulais également exprimer mes sincères remerciements à **Mme. KribaaO. Kelthoum**, Maître de conférence à l'Université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à **Mme. ABdessalem Noura** Maître de conférences à l'Université de Biskra, pour avoir participé avec intérêt à mon jury de mémoire en qualité d'examineur.*

*Je souhaite aussi remercier tout les enseignants de Chimie de département SM et les responsables des laboratoires de chimie à l'**Université Mohamed Khider** pour leurs aide et disponibilité.*

*Enfin, Merci à tout ceux qui nous aidés de loin pour réaliser ce modeste travail.*

*A tous merci .*

## *Dédicace*



*A mes parents*

*Aucune dédicace ni aucun mot ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments pour vous. C'est avec le plus grand amour et dévouement que je vous offre ce modeste travail en hommage de ma gratitude qui ne sera jamais assez pour tous vos sacrifices et votre abnégation.*

*Je ne vous remercierai jamais assez, j'espère simplement que vous êtes fières de moi que DIEU vous prête longue vie afin que je puisse toujours vous combler.*



*A mes frères et à  
ma sœur*

*Vous étiez toujours les meilleurs amis pour moi, trouvez en ce travail un faible témoignage de toute mon affection et de ma tendresse.*

*À mes amis intimes ...*

*À toute la promotion de Chimie des Matériaux...*

*Je dédie ce modeste travail...*

*À toute ma famille et mes ami(e)s*

*À tous ceux qui me sont chers...*



## Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Abréviations	

### Introduction générale

Introduction générale.....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	3

### *CHAPITRE I : Les pyrochlores de type $A_2B_2O_7$*

<b>I.1</b> Introduction.....	4
<b>I.2</b> Description de la structure pyrochlore $A_2B_2O_7$ .....	4
<b>I.3</b> Propriété de conductivité anionique des oxydes pyrochlores .....	8
<b>I.4</b> Applications technologiques des pyrochlores .....	10
<b>I.4.1</b> Domaine Matériaux pour l'électronique.....	9
<b>a</b> Céramique de haute permittivité .....	10
<b>b</b> Thermistance.....	10
<b>c</b> Film mince résistant.....	10
<b>d</b> Composants d'interrupteurs (Switching-éléments).....	11
<b>I.4.2</b> Domaine de la catalyse.....	11
<b>I.5</b> Les propriétés physiques de quelques exemples.....	12
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	12

### *CHAPITRE II : Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation*

<b>II.1</b> Introduction.....	14
<b>II.2</b> Les différentes méthodes de synthèse des oxydes .....	14

<b>II.2.1</b>	Synthèse par voie sèche .....	14
➤	Les inconvénients et les avantages de la voie solide.....	14
<b>II.2.2</b>	Synthèse par voie humide.....	14
<b>II.2.2.a</b>	La méthode sol-gel.....	15
<b>II.2.2.b</b>	La co-précipitation.....	15
<b>II.3</b>	Choix de la méthode de synthèse.....	15
<b>II.4</b>	Procédure expérimentale.....	15
<b>II.4.1</b>	Produits de départ.....	15
<b>II.4.1.a</b>	Oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).....	16
<b>II.4.1.b</b>	Oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ).....	17
<b>II.4.1.c</b>	Oxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).....	19
<b>II.4.1.d</b>	Oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ).....	20
<b>II.5</b>	Elaboration.....	21
<b>II.5.1</b>	Préparation du matériau.....	21
❖	Le mélange.....	22
❖	Calcination.....	22
❖	Rebroyage.....	24
<b>II.5.2</b>	Mise en forme.....	24
<b>II.5.3</b>	Frittage des échantillons compactés.....	25
<b>II.6</b>	Caractérisation morphologique du matériau.....	27
<b>II.6.1</b>	La densité (d) .....	27
❖	La densité relative D.....	28
<b>II.6.2</b>	Porosité (P).....	28
<b>II.7</b>	Caractérisations structurales par DRX.....	28
	Principe d'obtention des spectres.....	29
<b>II.8</b>	Analyse par Spectrométrie infrarouge (IR).....	30
<b>II.9</b>	Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	32
<b>II.10</b>	L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	34

## **CHAPITRE III : Résultats et discussions**

<b>III.1</b>	Introduction.....	36
<b>III.2</b>	Compositions choisi pour cette étude.....	36
<b>III.3</b>	Résultats et discussion.....	38
<b>III.3.1</b>	Caractérisation par DRX de la solution solide $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ .....	38
<b>III.3.2</b>	Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition.....	42
<b>III.3.3</b>	Calcul de la taille moyenne des cristallites.....	43
<b>III.3.4</b>	Etude morphologique du système $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ .....	46
<b>III.3.4.1</b>	La densité.....	47
<b>III.3.4.2</b>	La porosité.....	48
<b>III.3.4.3</b>	Analyse de la surface par MEB.....	50
<b>III.3.5</b>	Caractérisation des échantillons par l'infrarouge.....	51
<b>III.3.6</b>	Etude de la dégradation de bleu de méthylène par le composé synthétisé $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ .....	54
<b>III.3.6.1</b>	Photodégradation du bleu de méthylène (BM).....	54
<b>III.3.6.1.1</b>	Introduction.....	53
<b>III.3.6.1.2</b>	Choix du Bleu de Méthylène.....	54
<b>III.3.6.1.3</b>	Courbe d'étalonnage.....	55
<b>III.3.6.1.4</b>	Protocole expérimental de la réaction de dégradation de bleu de méthylène catalysée par le composé synthétisé $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ .....	58
	➤ Résultats de l'analyse.....	58
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	63
	Conclusion générale.....	64
	Annexe.....	65
	Résumé.....	71

## *Liste des Figures*

### *Chapitre I*

<b>Figure I.1 :</b> Position des atomes dans la structure fluorine $\text{CaF}_2$	4
<b>Figure I.2 :</b> Projection de la structure fluorine sur le plan (001) de la maille	5
<b>Figure I.3 :</b> Le passage de la structure fluorine à la structure pyrochlore.	5
<b>Figure I.4 :</b> Relation entre la structure fluorine et pyrochlore : répartition des anions.	6

### *Chapitre II*

<b>Figure II.1 :</b> Les différentes phases d'oxyde de Bismuth (III).	16
<b>Figure II.2 :</b> Oxyde de Bismuth (III).	17
<b>Figure II.3 :</b> Oxyde de Cuivre (II).	18
<b>Figure II.4 :</b> Représentation de la structure cristallographique de $\text{CuO}$ .	18
<b>Figure II. 5 :</b> Structure cristalline monoclinique de $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (niobium en gris, oxygène en rouge).	19
<b>Figure II.6 :</b> L'oxyde de niobium.	19
<b>Figure II.7:</b> Oxyde de zinc.	20
<b>Figure II.8 :</b> La Structure Würtzite de $\text{ZnO}$ .	20
<b>Figure II.9:</b> Les principales étapes de synthèse de la solution solide de type pyrochlore et de formule $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ .	21
<b>Figure II.10 :</b> Mélange et Broyage des échantillons dans un mortier en vers.	22
<b>Figure II.11 :</b> Four programmable de marque Nobertherm.	23
<b>Figure II.12:</b> Cycle thermique de calcination .	23
<b>Figure II.13 :</b> Rebroyage après l'étape de calcination.	24
<b>Figure II.14 :</b> Schéma du pressage axial.	24
<b>Figure II.15 :</b> L'ajout d'une goutte de polyvinyle.	25
<b>Figure II.16 :</b> Compactage de la poudre forme cylindrique	25
<b>Figure II.17 :</b> Succession schématique de différentes étapes de frittage d'un matériau.	26
<b>Figure II. 18:</b> Dispositif de frittage.	26
<b>Figure II.19:</b> Cycle thermique de frittage.	27
<b>Figure II.20 :</b> Pied à coulisse électronique.	27
<b>Figure II.21:</b> Principe du diffractomètre à poudre.	30
<b>Figure II.22 :</b> Diffractomètre de type X'pert pro panalytical.	30

<b>Figure II.23:</b> Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S	31
<b>Figure II.24:</b> Spectromètre UV- visible type « Perkin Elmer Lambda 25 UV ».	32
<b>Figure II.25:</b> Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.	33
<b>Figure II.26:</b> Schéma du principe de MEB.	34
<b>Figure II. 27:</b> Microscope électronique à balayage.	34

### *Chapitre III*

<b>Figure III.1.a :</b> Couleur des différentes compositions calcinées à 700 °C pendant 24h.	38
<b>Figure III.1.b :</b> Couleur des différentes compositions calcinées à 800 °C pendant 24h.	38
<b>Figure III.1.c :</b> Couleur des différentes compositions calcinées à 900°C pendant 24h.	39
<b>Figure III.1.d :</b> Couleur des différentes compositions après le frittage à 920°C pendant 12h.	39
<b>Figure III.2.a :</b> Diffractogramme des rayons X du système $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{CuO}_7$ fritté à 920°C.	40
<b>Figure III.2.b :</b> Diffractogramme des rayons X du système $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_7$ fritté à 920°C.	40
<b>Figure III.2.c :</b> Diffractogramme des rayons X du système $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}_7$ fritté à 920°C.	41
<b>Figure III.2.d :</b> Diffractogramme des rayons X du système $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{ZnO}_7$ fritté à 920°C.	41
<b>Figure III.3 :</b> Comparaison des diffractogrammes des échantillons de la solution solide $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ ( $x = 0 ; 0.2 ; 0.8$ et $1$ ) avec celui de composé $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{ZnO}_7$ de fiche ASTM N° 00-054-0971.	42
<b>Figure III.4:</b> Évolution de position de la raie (222).	43
<b>Figure III.5 :</b> Variation du paramètre de maille « a » et le le volume « V » de la solution solide $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ en fonction de la fraction x de substitution.	44
<b>Figure III.6:</b> Principe de détermination de la grandeur cristallites.	45
<b>Figure III.7 :</b> Diagramme montrant la variation de la taille moyenne des cristallites (diamètre) en fonction de la fraction x de substitution de la solution solide $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ .	46
<b>Figure III.8 :</b> Evolution de la densité expérimentale en fonction du Taux de dopage en Zinc pour les compositions frittées à 920°C.	48
<b>Figure III.9:</b> Évolution de la porosité en fonction du taux de dopage en Zinc pour les compositions frittées à 920°C.	49
<b>Figure III.10 :</b> Photographie de Microscopie électronique de l'échantillon $x = 0$ de la solution solide $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ (A- grossissement X2000, B- grossissement X5000).	50
<b>Figure III.11 :</b> Photographie de Microscopie électronique de l'échantillon $x = 0.2$ de la	50

solution solide $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ (A- grossissement X2000, B- grossissement X5000).	
<b>Figure III.12 :</b> Photographie de Microscopie électronique de l'échantillon $x= 0.6$ de la solution solide $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ (A- grossissement X2000, B- grossissement X5000).	51
<b>Figure III.13 :</b> Photographie de Microscopie électronique de l'échantillon $x= 0.8$ de la solution solide $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ (A- grossissement X2000, B- grossissement X5000).	51
<b>Figure III.14 :</b> Photographie de Microscopie électronique de l'échantillon $x = 1$ de la solution solide $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ (A- grossissement X2000, B- grossissement X5000).	51
<b>Figure III.15 :</b> Spectres Infrarouge de la solution solide $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ ( $0 \leq x \leq 1$ ).	53
<b>Figure III.16 :</b> Spectres Infrarouge des composés limites $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ ( $x = 0$ et $x = 1$ ).	54
<b>Figure III.17 :</b> Formule chimique développé du bleu de méthylène.	55
<b>Figure III. 18 :</b> Spectre UV-visible de bleu de méthylène de concentration 3mg/L.	56
<b>Figure III.19 :</b> Spectre UV-visible du BM à différentes concentrations.	57
<b>Figure III.20 :</b> Courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène BM, à la longueur d'onde $\lambda = 665$ nm.	58
<b>Figure III.21:</b> Spectres UV visible du BM photodégradé au cours du temps par $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ ( $x = 0 ; 0,2 ; 0,6 ; 0,8$ et 1) à 25C.	60
<b>Figure III.22 :</b> Le taux de dégradation du colorant BM en fonction du temps on utilisant comme photocatalyseur la solution solide $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ ( $x = 0 ; 0.2 ; 0.6 ; 0.8$ et 1).	62

## Liste des tableaux

### Chapitre I

<b>Tableau I.1</b> : Paramètres cristallographiques des oxydes pyrochlores $A_2B_2O_6O'$ (groupe d'espace $Fd3m$ / origine en $3m$ )	7
<b>Tableau I.2</b> : Exemples de composés de type pyrochlore	7
<b>Tableau I.3</b> : Paramètres structuraux et températures de transition pyrochlore fluorine des phases $Ln_2Zr_2O_7$ ( $Ln = La, Nd, Sm$ et $Gd$ )	9

### Chapitre II

<b>Tableau II.1</b> : Nature , masse molaire et pureté des produits de départ utilisés.	16
---	----

### Chapitre III

<b>Tableau III.1</b> : Compositions choisie pour cette étude ainsi que leurs masses molaires	37
<b>Tableau III.2</b> : Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions	38
<b>Tableau III.3</b> : Les valeurs du paramètre de maille « a » en Angstrom ( $\text{Å}$ ) et des volumes « V » en ( $\text{Å}^3$ ) pour chaque fraction x.	43
<b>Tableau III.4</b> : Taille moyenne de cristallite du système $Bi_{1.5}Nb_{1.5}Cu_{1-x}Zn_xO_7$ .	46
<b>Tableau III.5</b> : La densité théorique, densité expérimentale et taux de densification de système $Bi_{1.5}Nb_{1.5}Cu_{1-x}Zn_xO_7$ frittées à $920\text{ °C}$ .	47
<b>Tableau III.6</b> : Valeurs de la porosité pour les compositions de système $Bi_{1.5}Nb_{1.5}Cu_{1-x}Zn_xO_7$ frittées à $920\text{°C}$ en fonction du taux de dopage en Zinc.	49
<b>Tableau III.7</b> : Les sept modes de vibration de la structure pyrochlore.	52
<b>Tableau III.8</b> : Quelques vibrations dans l'infrarouge de la solution solide $Bi_{1.5}Nb_{1.5}Cu_{1-x}Zn_xO_7$ .	53
<b>Tableau III.9</b> : Absorbances des solutions de BM en fonction de leurs concentrations à la longueur d'onde $665\text{ nm}$ .	57
<b>Tableau III.10</b> : Evolution avec le temps de l'intensité de l'absorbances de BM pour $\lambda_{\text{max}} = 665\text{ nm}$ .	61
<b>Tableau III.11</b> : les valeurs de taux de dégradation.	61

## Abréviations :

<b>A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	Oxyde de type pyrochlore
<b>Td</b>	Site tétraédrique
<b>Oc</b>	Site octaédrique
<b>λ</b>	Longueur d'onde des rayons X (Kα=1,541874Å du cuivre).
<b>CaF<sub>2</sub></b>	Fluorure de calcium (fluorite)
<b>PZT</b>	Titano-Zirconate de Plomb
<b>n</b>	Quantité de matière
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>d (hkl)</b>	Distance entre les plans réticulaires
<b>ASTM</b>	American society test ingmaterials
<b>FTIR</b>	Fourier transformé infrarouge
<b>UV-Vis</b>	Ultraviolet –visible
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>KBr</b>	Bromure de potassium
<b>BM</b>	Bleu de Méthylène
<b>A</b>	Absorbance



# Introduction générale

# Introduction générale

---

## Introduction

La chimie du solide est une branche de la chimie qui connaît un progrès continu, en tant du côté élaboration ou application. Les oxydes par leurs propriétés exceptionnelles fournissent des solutions à des problèmes énormes touchant notre globe terrestre. Le problème majeur d'aujourd'hui est comment préserver la faune et la flore des différents polluants industriels. [1]

Les pyrochlores ont la formule générale  $A_2B_2O_7$  où **A** est le cation plus grand et **B** est le plus petit. La plupart du temps **A** est un ion de terres rares trivalent, mais peut également être un cation mono et bivalent, et **B** peut être un élément de transition 3d, 4d ou 5d ayant un état approprié d'oxydation exigé pour l'équilibre des charges pour provoquer la composition  $A_2B_2O_7$ . Plusieurs de ces composés subissent une transformation à haute température (**1100 – 1400°C**) et de longues durées de réaction [2], qui ont de grands effets sur leurs propriétés physiques et chimiques.

Les composés de type pyrochlore de formule  $A_2B_2O_7$ , Possédant un système cristallin cubique avec un paramètre de maille " **a** " de l'ordre de 10 Å. La structure est composée de deux sites : **A** et **B** dont un nombre très important de cations peut être substitué dans les deux sites. En donnant ainsi une grande variété de propriétés physiques, variant d'un comportement diélectrique, vers un comportement semi-conducteur [3].

La méthode de préparation des oxydes est un paramètre clef pour la structure finale de ces matériaux. Il existe plusieurs méthodes pour les préparer à savoir la méthode sèche (céramique), la méthode sol-gel, la méthode de précipitation (co-précipitation) et la méthode hydrothermale. [1]

L'objectif de cette étude est de synthétiser par la méthode céramique une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule générale  $Bi_{1.5}Nb_{1.5}Cu_{1-x}Zn_xO_7$  (**x = 0 ; 0.20 ; 0.60 ; 0.80 et 1**), puis faire caractériser cette solution solide par différentes méthodes d'analyses tel que l'analyse **DRX**, l'analyse **IR** et l'analyse **MEB**. Par la suite ces produits sont utilisés comme des catalyseurs pour la dégradation du colorant bleu de méthylène.

Ce travail est organisé comme suit :

- Une Introduction générale.
- Le premier chapitre rappelle quelques généralités sur la structure pyrochlore, leurs propriétés ainsi que les domaines d'applications de ce type d'oxyde.
- Le deuxième chapitre est un exposé des étapes de préparation des échantillons de la solution solide de formule chimique générale  $Bi_{1.5} Nb_{1.5} Cu_{1-x} Zn_xO_7$  par voie solide ainsi

# Introduction générale

---

résume les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de système pyrochlore élaboré tel que la diffraction par les rayons **X**, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage (**MEB**) et la spectroscopie d'absorption **UV-Visible**.

- Le troisième chapitre présente les différents résultats et leurs discussions.
- Le mémoire est achevé par une conclusion générale.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **M.BERRAHAL**, élaboration et caractérisation d'un composite oxide de fer / pyrochlore de formule  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}\text{CuO}_7$ , mémoire de magister, université d'Oran(2016/2017).
- [2] **M CHOUGRANI**, 2010. Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des solutions solides de type pyrochlore  $\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_7$   $\text{Bi}_{1,56-x} \text{CaxSb}_{1,48}\text{Co}_{0,96}\text{O}_7$ . Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf ,Oran.
- [3] **H. Korichi**, Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule  $\text{Bi}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  : application catalytique, mémoire de magister, Université d'Oran (2013-2014).

# Chapitre 1

## I.1 Introduction

Le pyrochlore est un minéral naturel répondant à la formule  $(Na,Ca,U)_2(Nb,Ta)_2O_6(OH,F)$  [JCPDS/13-254], possédant des propriétés physiques remarquables (électriques, diélectriques, magnétiques, magnéto-résistives, optiques, catalytiques etc.) et présente donc un intérêt considérable que souligne la grande diversité des applications dans lesquelles on le retrouve [1]. Par ailleurs, la diversité des propriétés de transport des oxydes de métaux de transition continue de susciter une activité importante; en particulier, l'amélioration des performances en matière de conduction ionique et la compréhension des mécanismes qu'elle met en jeu qui sont encore aujourd'hui à l'étude. Certains matériaux de structure pyrochlore présentent une conductivité de l'oxygène qui pourrait permettre leur utilisation dans les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)[2].

## I.2 Description de la structure pyrochlore $A_2B_2O_7$

Plusieurs modèles, souvent mentionnés dans la littérature [3], permettent de décrire la structure pyrochlore de structure cristalline ( $Fd\bar{3}m$ ) et de formule générale  $A_2B_2O_7$  où **A** est un cation au degré d'oxydation +3 et **B** au degré d'oxydation +4, par exemple:  $Bi_2Ru_2O_7$  [4],  $La_2Zr_2O_7$  [5]. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents. Nous nous proposons ici de les rappeler rapidement. Il est possible de décrire la structure pyrochlore à partir de celle de la fluorine  $CaF_2$  (figure 1). Dans une maille cubique à faces centrées de paramètre  $a \approx 5\text{\AA}$ , les cations sont situés aux sommets de la maille et aux centres des faces, les anions sont situés au quart des diagonales et forment un cube d'arête  $a/2$  dont le centre est vide.

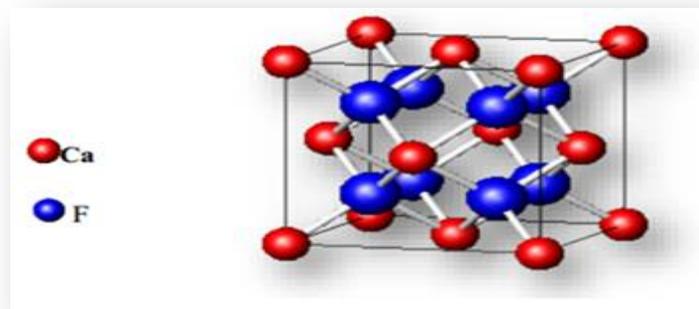
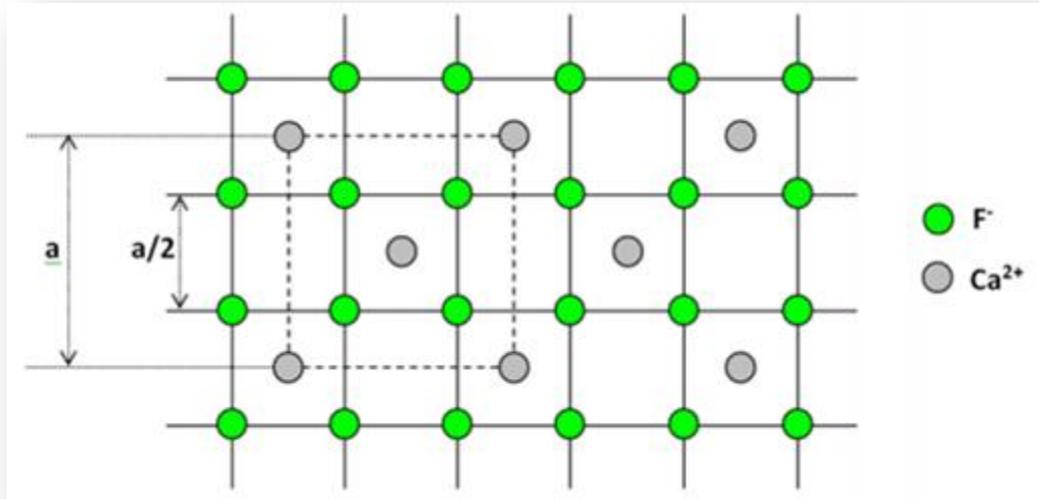


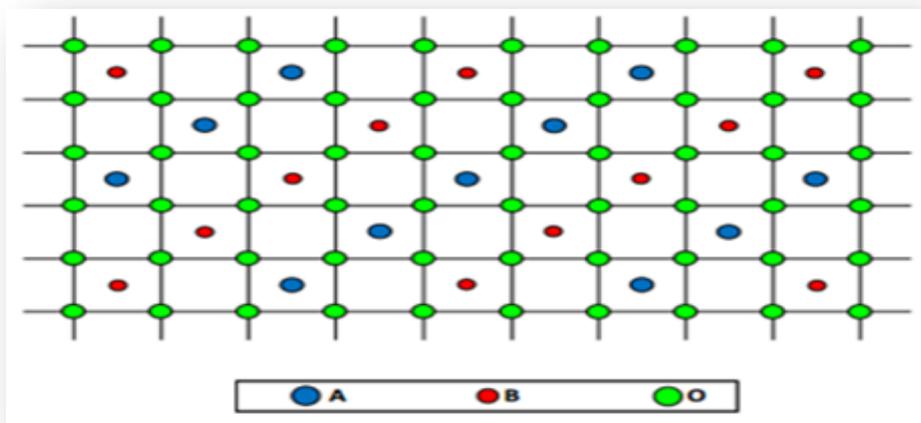
Figure I.1 : Position des atomes dans la structure fluorine  $CaF_2$ .

La structure peut alors être décrite comme un arrangement tridimensionnel cubique d'atomes de fluor, les centres des cubes étant alternativement, dans les trois directions de la maille, vides ou occupés par un atome de calcium (**figure I.2**).



**Figure I.2 : Projection de la structure fluorine sur le plan (001) de la maille.**

Le passage de la structure fluorine à la structure pyrochlore peut s'envisager lorsque les sites cationiques sont occupés par deux cations **A** et **B** de natures différentes présents en égales proportions, lorsqu'il existe des lacunes anioniques (1 pour 8 sites), d'un ordre affectant à la fois ces lacunes et la répartition des cations, et un paramètre variable précisant les positions des anions. Dans ces conditions, le paramètre de la maille est double de celui de la fluorine (**figure I.3**).



**Figure I.3: Le passage de la structure fluorine à la structure pyrochlore.**

Les lacunes apparaissent préférentiellement dans la sphère de coordination du plus petit ion noté **B**, par élimination de deux anions diagonalement opposés (**figure I.4.b**) conduisant à un environnement octaédrique déformé. Le cation **B** possède un rayon ionique approximatif de  $0.6 \text{ \AA}^\circ$  avec une coordination six et se loge au centre d'un anti-prisme trigonal à égale distances des oxygène.

L'environnement de **A** demeure, sinon cubique du moins de type (6+2). Il arrive fréquemment que la position des anions évolue de manière à rendre plus régulier l'octaèdre (**figure I.4.d**), ce qui entraîne une déformation de l'environnement de **A** (**figure I.4.c**), que l'on peut alors décrire comme un hexagone gauche « bicappé » par deux anions **X'** qui peuvent, le cas échéant, être d'une nature chimique différente de **X** ( $A_2B_2X_6X'$ ). [6]

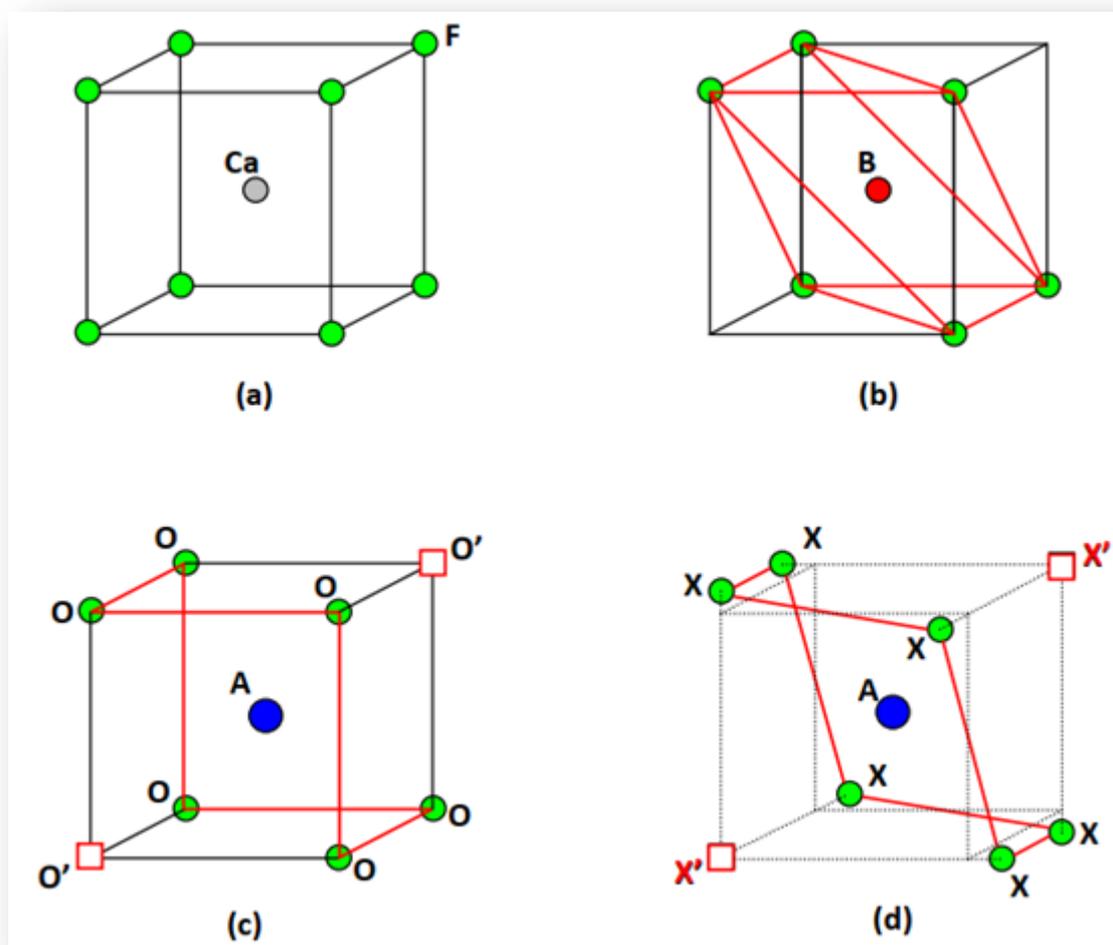


Figure I.4 : Relation entre la structure fluorine et pyrochlore : répartition des anions.

Les positions des atomes, la symétrie du site et la coordination de la structure sont données dans le **tableau I.1**.

**Tableau I.1** : paramètres cristallographiques des oxydes pyrochlores  $A_2B_2O_6O'$   
(groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  / origine en  $3m$ )

Atome	site	Symétrie	Coordonnées
<b>A</b>	16d	3m( $D_{3d}$ )	(1/2, 1/2, 1/2)
<b>B</b>	16c	3m( $D_{3d}$ )	(0,0,0)
<b>O</b>	48f	2mm( $C_{2v}$ )	(u, 1/8, 1/8)
<b>O'</b>	8b	43m( $T_d$ )	(3/8, 3/8, 3/8)

Compte tenu du fait que les sites **A** et **B** peuvent accueillir des cations différents et que **x** et **x'** peuvent être de nature différentes soit les ions  $O^-$ ,  $F^-$ ,  $OH^-$  ou  $S^-$ , il est facile d'imaginer la multitude de composés décrits dans la littérature dont un aperçu est donné dans le **tableau I.2**.

Tableau I.2 : Exemples de composés de type pyrochlore

Type $A_2B_2X_6X'$	Type $A_2B_2X_6$	type $AB_2X_6$	Type à stœchiométrie variable
$Hg_2M_2O_7$ $M = (Nb, Sb, Ta)$ $Bi_2RuO_7$ $Ln_2Rh_2O_7$ $Pb_2Nb_2O_7$ $Pb_2Rh_2O_7$ $Hg_2M_2F_6O$ $M=Zn, Cu, Ni,$ $Co, Mg$	$Ti^{1-x}$ $AgXNbO_3$ $Pb(Ti_xSn^{1-x})O_3$ $AgSbO_3$ $TiTaO_3$ $Pb_2BiNbO_6$	$A(B_1B_2)F_6$ $A = K, Rb, Cs$ $B_1 = Ni, Cu,$ $Mg, Fe, Co$ $B_2 = Al, Cr, Ga,$ $V$ $Cs(M, W)O_6$ $M = V, Ta, Nb$ $Cs(M, Ti)OF_5$ $M = Cu, Zn,$ $Co, Mn$ $Cs (M,$ $Ta)O_2F_4$ $M = Ni, Zn$ $AM_2O_5F$ $A = Rb, Cs$ $M = Ta, Nb$	$Mn_2Sb_2O_{7-x}$ $Cd_2(Nb_{2-2x}Sn_{2x})O_{7-x}F_{2x}$ $Pb_{2-\alpha}(TiTa)O_{7-\beta}$ $Sn^{2+}_{2-x}(M^{5+}_{2-y}Sn^{4+y}) O_{7-x}$ $y/2$ $M = Ta, Nb$ $Pb_{1.5}Zn_yNb_2O_{6.5-y}$ $BiVO_{3+x}$

Hormis Michel et Colt dans la description de  $Na_2Ta_2O_6$  et Beys et Colt, les auteurs des différentes études pyrochlores s'accordent pour considérer que l'existence d'un sous-réseau  $B_2X_6$  complet est nécessaire à la stabilité de la structure. Par contre, le sous réseau  $A_2X'$  peut présenter des écarts à la stœchiométrie importants, les formules pouvant être alors du type  $A_2B_2X_6$  (ou  $ABX_3$ ),  $AB_2X_6$ ,  $AB_2X_6X'$  et aussi. [6]

### I.3 Propriété de conductivité anionique des oxydes pyrochlores

La conductivité des atomes d'oxygène au sein des oxydes s'effectue par un mécanisme de migration d'ions excédentaires ou de lacunes. Elle est donc notamment observée dans de nombreux oxydes dopés de structures de type  $K_2NiF_4$ , fluorine, pérovskite et autres. De nombreuses études ont montré que des oxydes pyrochlores stœchiométriques  $A_2B_2O_7$ , bien que non dopés, pouvaient néanmoins être de très bons conducteurs de l'oxygène compte tenu de leur parenté avec les fluorines lacunaires dans lesquelles  $1/8$  des sites anioniques est inoccupé. La mobilité de ces lacunes propres à la structure pyrochlore peut être directement corrélée à des transitions « ordre – désordre » à l'échelle locale de l'état ordonné dans la phase pyrochlore à un état désordonné des sous-réseaux cationique et anionique lacunaires dans la phase fluorine.

Le mécanisme de conduction ionique de l'oxygène s'appliquant aux pyrochlores et aux fluorines dopées, met en jeu des sauts thermiquement activés. La conductivité peut alors s'exprimer par la relation:

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1} e^{\left(-\frac{\Delta H}{KT}\right)} \dots \text{eq (I.1)}$$

$$\text{où } \sigma_0 = C (Z^2 e^2/k) \gamma v_0 l^2 \exp(\Delta Sm/k) \dots \text{eq (I.2)}$$

L'enthalpie  $\Delta H$  contient l'énergie d'activation pour la migration de l'oxygène,  $E_a$ , mais aussi une énergie relative à la formation de défauts de Frenkel consécutive aux transitions « ordre – désordre » et, dans le cas des matériaux dopés, une énergie d'association de défauts telle que l'association entre dopants et lacunes d'oxygène qui limite la conductivité de nombreux oxydes. C'est la concentration en porteurs de charge  $Z_e$ . Les transitions structurales, liées à la différence de taille relative des cations **A** et **B**, sont particulièrement marquées dans la série des zirconates de terres rares  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  qui peuvent être de structure pyrochlore (**Ln=La-Gd**) ou fluorine lacunaire (**Ln=Tb-Yb**). La décroissance linéaire du paramètre de maille avec celle de la taille de la terre rare et l'augmentation simultanée de la distorsion **D3d** des octaèdres  $\text{ZrO}_6$  tendent ainsi à favoriser l'échange des cations entre les sites **16c** et **16d**. Par ailleurs, certaines de ces phases pyrochlores voient logiquement leur domaine de stabilité thermique se restreindre au profit de la phase désordonnée quand le rayon ionique de la terre rare se rapproche de celui du zirconium tétravalent (**Tableau I.3**) [9].

**Tableau I.3** : Paramètres structuraux et températures de transition pyrochlore fluorine des phases  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (**Ln = La, Nd, Sm et Gd**)

	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
<b>a</b> (Å)	10,797	10,650	10,576	10,520
<b>u</b> [O(48f)]	0,329	0,334	0,337	0,349
<b>T<sub>f</sub></b> (c°)	-	2300	2000	1530

## I.4 Applications technologiques des pyrochlores

L'utilisation des oxydes de type pyrochlore dans différentes applications est due aux propriétés intéressantes électriques, magnétiques, diélectriques, optiques et catalytiques. Ces propriétés sont contrôlées par des paramètres comme la taille des ions et leurs polarités, la configuration électronique, la méthode de préparation des composés (la taille des particules par exemple est un facteur essentiel pour les applications catalytiques) et la nature réfractaire des oxydes pyrochlores trouve plusieurs applications. Ces composés sont intéressants non seulement pour la compréhension de l'état de « spin-ice » (**SI**) de composés magnétiquement frustré, mais aussi en raison de l'existence, dans certains d'entre eux, de propriétés ferromagnétiques (**FM**), et magnétorésistives (**MR**) ainsi que de transitions isolant-métal (**TIM**). Les pyrochlores sont utilisés dans les domaines technologiques tels que :

### I.4.1 Domaine Matériaux pour l'électronique

Le comportement électronique des oxydes de type pyrochlore varie de l'isolant au semi-conducteur jusqu'aux comportements métalliques, avec quelques composés présentant la transition semi-conducteur-métal. Ce groupe peut être classé en :

#### a Céramique de haute permittivité

Les oxydes pyrochlores dont les éléments sont dans un état d'oxydation maximal ( $Cd_2Nb_2O_7$ ,  $Ln_2Ti_2O_7$ ) et lorsque la polarisabilité des ions est élevée, alors ces composés sont caractérisés par une bonne propriété diélectrique. La constante diélectrique est absolument large dans les niobates, tantalates et les titanates ( $\epsilon=30-100$ );  $\epsilon$  : constante diélectrique.

#### b Thermistance

Les thermistances sont normalement à base de structure spinelle ou une structure apparentée, ces composés sont des semi-conducteurs avec une excellente linéarité  $\log \rho$  en fonction de  $1/T$  dans des températures limitées et sont utilisées dans la mesure exacte de la température, dans la compensation des températures, stabilisation du voltage et relais de temps-courant. Ces applications peuvent être exécutées parfaitement par des composés comme  $Bi_2Ru_2O_7$  et des solutions avec  $Cd_2Nb_2O_7$ ,  $Bi_2CrNbO_7$ ,  $Bi_2CrTaO_7$  .....etc.

#### c Film mince résistant

Ces films intacts à l'humidité et possédant un petit coefficient de résistance à la température, ils sont utilisés dans les résistors standards. En effet beaucoup de pyrochlores au **Bi** et **Pb** contenant

des métaux précieux possèdent ces caractéristiques. La résistivité basse et stable de ces pyrochlores est utilisée dans le procédé de l'impression de l'écran.

#### d Composants d'interrupteurs (Switching-éléments)

Ces éléments présentent un changement soudain et exceptionnellement grand de la conductivité électrique ( $\Delta\sigma$ ) à une température donnée. La valeur  $\Delta\sigma$  peut être provoquée par variation directe de la température de l'élément par une source externe et non plus par effet du chauffage interne dû au passage du courant électrique. Il est bien connu qu'un oxyde binaire comme  $VO_2$ ,  $V_2O_3$  ou le composé  $BaTiO_3$  dopé peut être utilisé comme un interrupteur. La propriété de transition « semi-conducteur métal » présentée par les pyrochlores d'oxydes mixtes  $Cd_2Os_2O_7$ ,  $Ca_2Os_2O_7$  et  $Tl_2Ru_2O_7$  leurs permet d'être utilisés comme composants pour le «Switching » [9].

#### I.4.2 Domaine de la catalyse

Les pyrochlore tels que  $Bi_2M_2O_{7-x}$  ( $M=Rh, (Ru, Bi), (Ir, Bi)$ ),  $Pb_2M_2O_{7-x}$  ( $M=Ru, Ir, Re$ ) ou bien encore  $Tl_2M_2O_{7-x}$  ( $M=Ru, Nb, Ta$ ) ont été très largement étudiés, notamment pour la catalyse d'oxydation ou pour l'électro catalyse de réduction de l'oxygène. En effet, alors que les ruthénates de terre rares stœchiométriques sont semi-conducteurs, la substitution des terres rares par  $Pb^{2+}$  ou  $Bi^{3+}$  entraîne l'apparition de lacunes anioniques en sites **8b** induites par l'encombrement stérique des paires libres.

Un catalyseur de cuivre contenant le composé  $La_2Zr_2O_7$ , présente une performance remarquable pour la conversion sélective de l'éthanol en acétone. Le composé  $Sm_2Cu_{2/3}Nb_{4/3}O_7$  (un isolant) ; est utilisé comme catalyseur de conversion du **Co**.

D'autres domaines technologiques et de recherches appliquées connaissent des applications comme :

- Pyrochlore comme éléments chauffants.
- Pyrochlore comme électrodes à l'oxygène.
- Pyrochlore dans le traitement des déchets radioactifs.
- Pyrochlore comme électrode semi-conducteur pour conversion d'énergie solaire.
- Pyrochlore comme électrolyte solide dans les piles **SOFC** (Solid Oxide Fuel Cell).

**I.5 Les propriétés physiques de quelques exemples**

Les isolants électriques :  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Les conducteurs ioniques :  $\text{Gd}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,9}$

Les conducteurs métalliques :  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$

Systèmes mixtes ioniques et métalliques :  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Systèmes de glace de spin :  $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Les matériaux supraconducteurs :  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao**, Prog. Solid St. Chem. Structure and Properties of  $Y_5M_02012$  and  $Gd_5M_02012$ : Mixed Valence Oxides with Structurally Equivalent Molybdenum Atoms. JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 60, 332-342 .
- [2] **J.M. Longo, P.M. Raccach, J.B. Goodenough**, Mat. Res. Bull., 4 (1969), 191.
- [3] **M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao**, Progress in Solid State Chemistry, Volume 15, Issue 2, 1983, Pages 55-143.
- [4] **Y. Zhang, M. Xie, F. Zhoua, X. Cui, X. Lei, X. Song, Shengli**, volume 40, Issue 7, part A, August 2014, pages 9151-9157.
- [5] **A.W. Sleight**, Inorg. Chem. 1968. New ternary oxides of mercury with the pyrochlores structure, T.7,( 9).
- [6] **H. Korichi** ; Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule  $Bi_{1.5}Nb_{1.5}Cu_{1-x}Zn_xO_7$  : application catalytique, mémoire de magister, Université d'Oran (2013-2014).
- [7] **C. Michel. D.G. Grout, J.M. Chailleux et B. Raveau**, Rev. Chem. Miné. T. 13 (1976) ,283.
- [8] **C. Beys, A. Vedrine, J.P. Besse, C.R. Acad. Sc.**, T. 274, 857(1972).

# Chapitre II

## II.1 Introduction

Ce chapitre présente quelques procédés de fabrication des oxydes pyrochlores de type  $A_2B_2O_7$  et en particulier détaille la méthode céramique (voie solide) utilisé dans notre synthèse ainsi mis en point les différentes techniques utilisées pour les caractérisations morphologiques et structurales de notre matériau  $Bi_{1.5}Nb_{1.5}Cu_{1-x}Zn_xO_7$ .

## II.2 Les différentes méthodes de synthèse des oxydes

Les méthodes les plus courantes sont classées en deux classes :

### II.2.1 Synthèse par voie sèche

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leur température de fusion respective de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs de cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, [1-2], l'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à maitre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé, obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires.

#### ❖ Les inconvénients et les avantages de la voie solide

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisqu'il est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux mais il présente quelques inconvénients:

- La réaction est parfois incomplète et la poudre calcinée contient généralement des agglomérats.
- Le broyage sec de mélange peut engendrer des défauts de contamination [3].

### II.2.2 Synthèse par voie humide

On distingue deux types différents:

### II.2.2.a La méthode sol-gel

Cette méthode est définie comme étant une voie colloïdale de synthèse de céramiques avec présence des étapes intermédiaires comportant un sol ou un gel [4]. Un sol représente une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide ; le terme colloïdal indique que la taille des particules solides est comprise entre **1** et **1000 nm**. On peut dire que les sols se situent entre les solutions et les suspensions. La structure des particules solides peut être de nature polymérique (moins étendues dans l'espace et plus compacts) ; elle dépend de la nature du cation ainsi que des conditions de synthèse [4]. Un gel peut se définir comme un réseau solide tridimensionnel développé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable.

### II.2.2.b La co-précipitation

La co-précipitation est l'une des techniques la plus utilisée dans la synthèse des oxydes mixtes. consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportions stœchiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que : un hydroxyde (**NaOH**, **KOH**) [5], l'acide oxalique[6 -7] ou encore l'ammoniaque [8]. Le précipité obtenu, filtré puis lavé. Ce dernier, après calcination, est converti en oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active. Les propriétés des matériaux synthétisés par cette méthode se trouvent nettement améliorées (magnétisme, supraconductivité, semi conductivité).

## II.3 Choix de la méthode de synthèse

Pour la synthèse de notre matériau typique, nous avons opté pour la méthode par voie solide « dite méthode classique » qui est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie car elle est facile à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériels [9-10].

## II.4 Procédure expérimentale

### II.4.1 Produits de départ

Les oxydes de base sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les Fournisseurs sont rassemblés dans le **tableau II.1** :

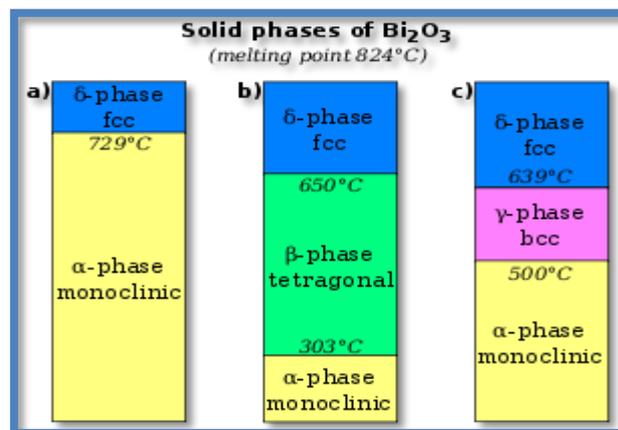
**Tableau II.1:** Nature, masse molaire et pureté des produits de départ utilisés.

		Masse molaire (g/mole)	Degré de pureté (%)
Produits de départ	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	465.96	99.9
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	265.812	99.5
	CuO	79.54	98
	ZnO	81.37	99

**II.4.1.a Oxyde de bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Le bismuth se présente sous forme d'un métal blanc légèrement rosé, cristallin, fragile et relativement lourd, de densité **9,78**. Il présente quatre degrés d'oxydation différents: les degrés **II**, **III**, **IV**, et **V** avec respectivement **Bi<sup>2+</sup>**, **Bi<sup>3+</sup>**, **Bi<sup>4+</sup>** et **Bi<sup>5+</sup>**, dont le degré le plus stable est **+III** qui se présente sous forme de **Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.

Il existe **4** phases cristallographiques différentes pour l'oxyde **Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, les phases **α**, **β**, **γ** et **δ**. Les phases **α** et **δ** sont les deux phases stables de l'oxyde de Bismuth : la phase **α** est stable à basse température et la phase **δ** à haute température, la transition s'effectue à une température de **729°C**. Les phases **γ** et **β** sont deux phases métastables obtenues lors du refroidissement de la phase **δ**, elles se transforment en phase **α** à basse température [11]. La phase **α** cristallise dans un réseau de type monoclinique. (Figure II.1).



**Figure II.1 :** Les différentes phases d'oxyde de Bismuth (III).

L'oxyde de bismuth  $\alpha$  se présente sous la forme d'une poudre de couleur jaune pâle est stable à basse température, de masse moléculaire : **465,96 g/mol**(Figure II.2).

Les paramètres de la maille primitive sont :  $a = 5,83 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,14 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,78 \text{ \AA}$  et  $\beta = 113^\circ$ . Il se décompose par chauffage en émettant les vapeurs toxiques du **Bi**. Il est employé dans les désinfectants, les aimants, le verre, la céramique, la vulcanisation du caoutchouc ...ect.



**Figure II.2 : Oxyde de Bismuth (III).**

**Propriétés chimiques et physiques :**

**Formule brute :**  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

**Masse molaire :**  $465,959 \pm 0,0009 \text{ g/mol}$

**T° fusion :**  $817 \text{ }^\circ\text{C}$

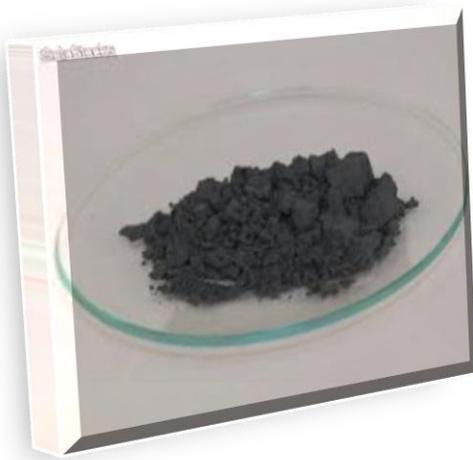
**T° ébullition :**  $1\ 890 \text{ }^\circ\text{C}$

**Solubilité dans l'eau :** Insoluble

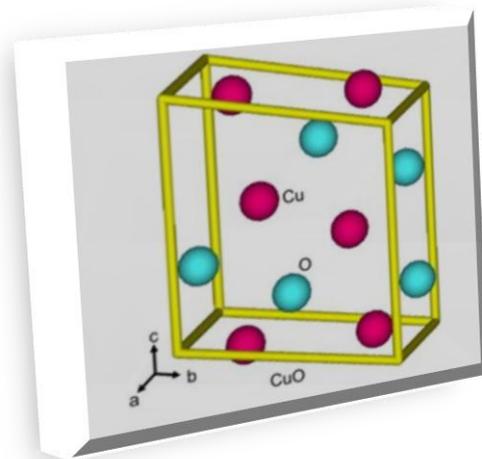
**Masse volumique :**  $8.929 \text{ g.cm}^{-3}$

### II.4.1.b Oxyde de cuivre ( CuO)

Il se présente sous la forme d'une poudre noire qui cristallise dans le système monoclinique (**Figure II.3**). Les paramètres de maille sont :  $a = 4,684\text{\AA}$ ,  $b = 3,425\text{\AA}$ ,  $c = 5,129\text{\AA}$ ,  $\beta = 99^{\circ}28'$ . Le réseau monoclinique de **CuO** contient deux molécules par maille. Chaque ion  $\text{Cu}^{+2}$  est entouré de quatre anions coplanaires alors que chaque ion  $\text{O}^{2-}$  se situe au centre d'un tétraèdre de cuivre (**Figure II.4**). La structure de l'oxyde de cuivre correspond à une coordination **4:4** ; Chaque atome d'oxygène forme quatre liaisons dirigées tétraédriquement et chaque atome de cuivre, forme quatre liaisons coplanaires [12].



**Figure II.3 : Oxyde de Cuivre (II).**



**Figure II.4 : Représentation de la structure cristallographique de CuO.**

#### Propriétés chimiques et physiques :

**Formule brute :** CuO

**Masse molaire :**  $79,545 \pm 0,003 \text{ g/mol}$

**T° fusion :**  $1\ 326 \text{ }^{\circ}\text{C}$

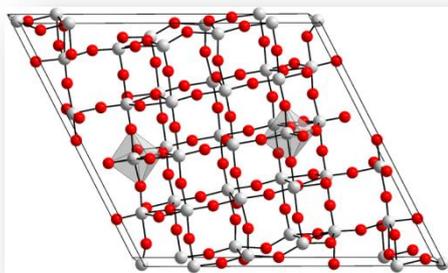
**T° ébullition :**  $2\ 000 \text{ }^{\circ}\text{C}$

**Solubilité dans l'eau :** Insoluble

**Masse volumique :**  $6,315 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

**II.4.1.c Oxyde de niobium (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

L'oxyde de niobium est de symétrie monoclinique possédant les paramètres de maille **a = 1273 pm; b = 556 pm; c = 488 pm,  $\delta = 105^\circ$**  (Figure II.5). C'est un solide inodore blanc, insoluble dans l'eau et inflammable, très peu réactif, souvent sous forme de poudre (Figure II.6). Rappelons que cet oxyde amphotère stable, légèrement acide, constitue la fine couche d'oxydation du corps simple niobium, ce métal étant lentement oxydé dans l'air. C'est le principal précurseur de tous les matériaux à base de niobium, l'application dominante étant les alliages, mais d'autres applications spécialisées incluent les condensateurs, le niobate de lithium et les verres optiques [13]. L'oxyde de niobium a été utilisé comme support d'oxyde pour des métaux tels que **Ru, Rh, et Ni** [14].



**Figure II. 5 : Structure cristalline monoclinique de  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (niobium en gris, oxygène en rouge).**



**Figure II.6 : L'oxyde de niobium.**

**Propriétés chimiques et physiques :**

**Formule brute :** Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**Masse molaire :** 265,8098 ± 0,0015 g/mol

**T° fusion :** 1 512 °C

**Solubilité dans l'eau :** Insoluble

**Masse volumique :** 4,30 g.cm<sup>-3</sup>

#### II.4.1.d L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur. La valeur de gap électrique de **ZnO** pur est d'environ **3,37 eV**[11]. L'oxyde de zinc **ZnO**, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle (**Figure II.7**). On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase **B4** (Wurtzite), la phase **B3** (Blende) et la phase **B1** (Rocksalt). La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque **ZnO** est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt (de type **NaCl**) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (**10-15 GPa**) est appliquée sur la structure Wurtzite.

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa ce qui donne une coordinance de **4**. La **figure II-8** montre la répartition des atomes de **Zn** et de **O** pour former la structure cristallographique wurtzite de **ZnO** [15].



Figure II .7: oxyde de zinc.

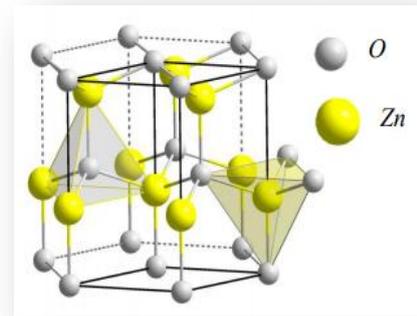


Figure II.8 : La Structure Wurtzite de ZnO.

**Propriétés chimiques et physiques :**

**Formule brute :** ZnO

**Masse molaire :**  $81,38 \pm 0,02$  g/mol

**T° fusion :** Décomposition du cristal à 1 975 °C.

**Solubilité dans l'eau :** Très faible, quasi nulle dans l'eau pure

**Masse volumique :**  $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le cristal hexagonal.

## II.5 Elaboration

### II.5.1 Préparation du matériau

Nos échantillons ont été synthétisés par réaction chimique à l'état solide et les différentes étapes de la synthèse sont illustrées par l'organigramme suivant:

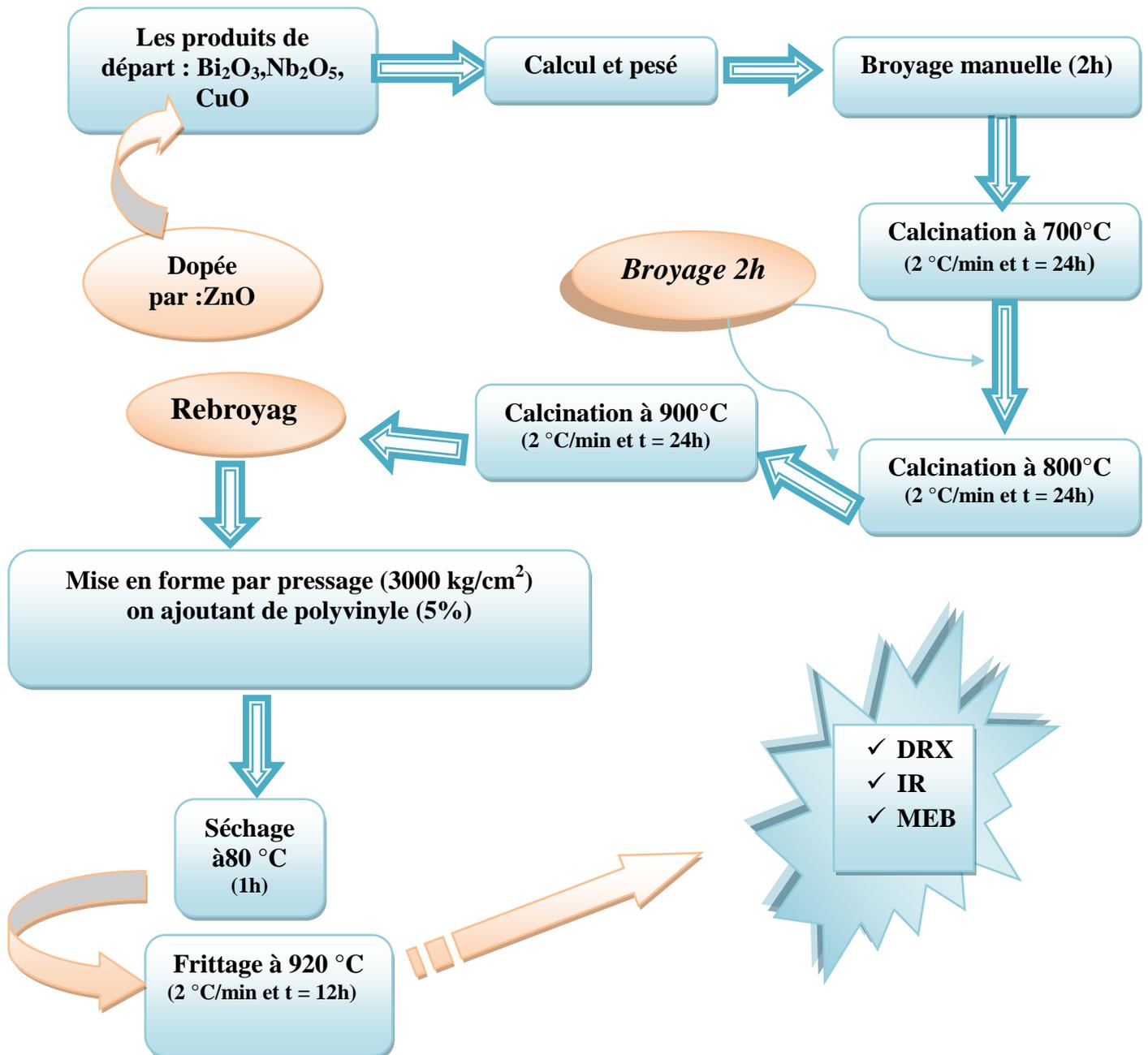


Figure II.9 : Les principales étapes de synthèse de la solution solide de type pyrochlore et de formule  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ .

La méthode céramique consiste à faire réagir, à haute température, un mélange d'oxyde des éléments du matériau à élaborer. Cette technique se fait on suivant les étapes principales :

❖ **Le mélange**

Le mélange des oxydes appelés aussi précurseurs est broyé en milieu sec dans un mortier pendant deux heures de temps (**Figure II.10**). Cette opération a pour but de favorise l'homogénéité du mélange pour obtenir une poudre de granulométrie la plus fine possible.



**Figure II.10 : Mélange et Broyage de la poudre dans un mortier en verre.**

❖ **Calcination**

C'est l'opération la plus délicate dans la méthode de préparation à voie solide. Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis. Dans ce but, les mélanges d'oxydes sont versés dans des creusets en alumine puis portés à une température de **700°C** pendant **24** heures. A l'issus de ce premier chauffage, les mélanges sont retirés du four, et broyés finement puis chauffés une deuxième fois a la température de **800°C** pendants **24**heurs. La même opération est répétée pour un autre chauffage à **900°C** pendant **24h**.

Le traitement thermique appelé aussi calcination est réalisé dans un four programmable (*Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen*) (**Figure II.11**) avec une vitesse de chauffage de **2°C/min**.



Figure II.11 : Four programmable de marque Nabertherm.

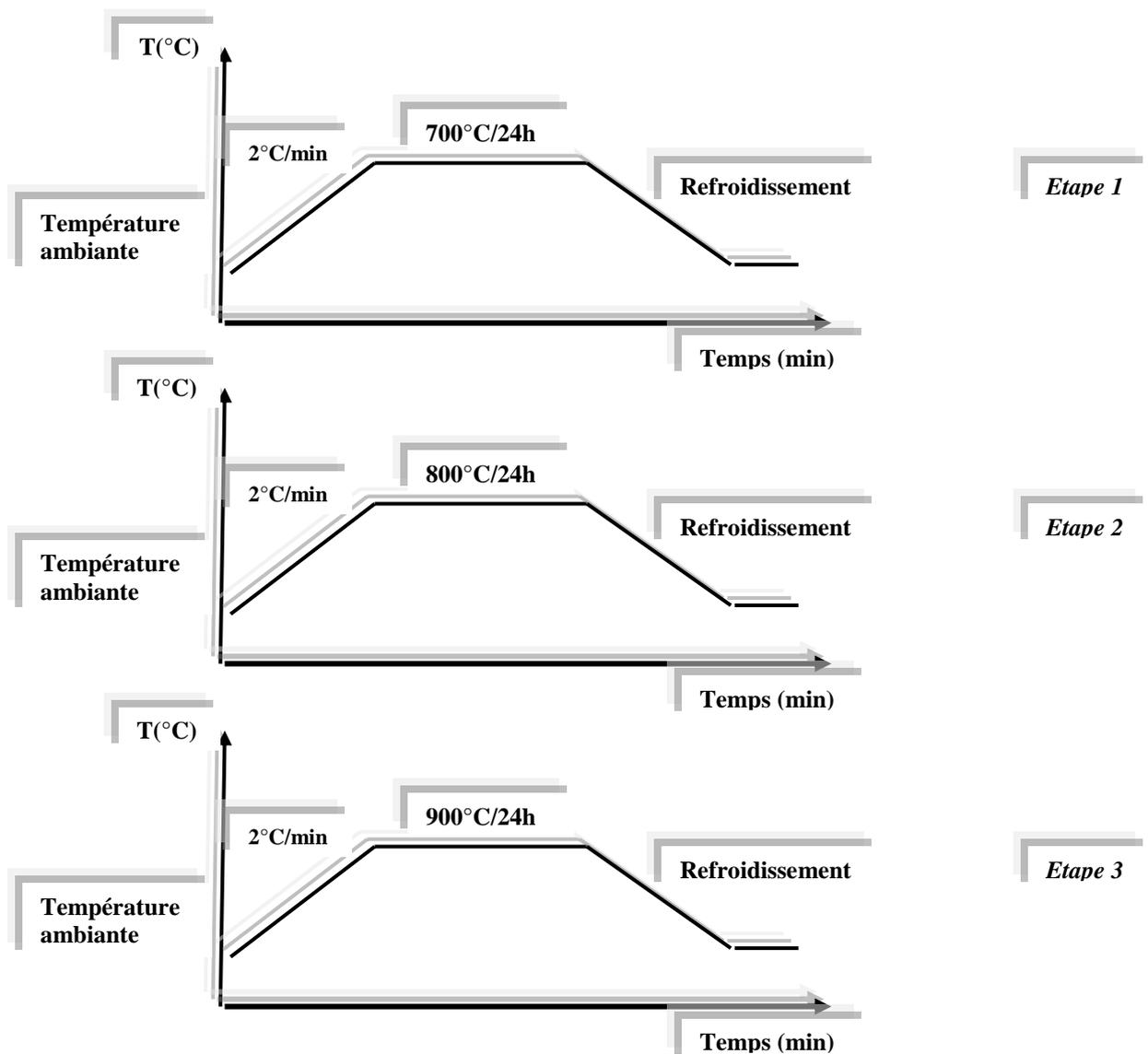


Figure II.12 : Cycle thermique de calcination.

❖ **Rebroyage**

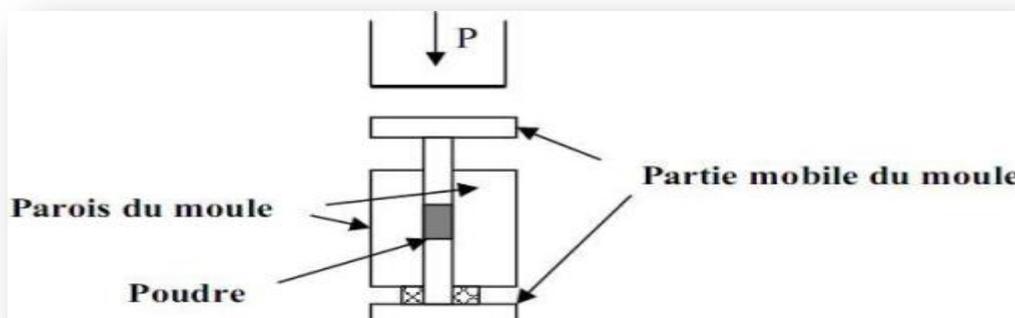
Les poudres obtenues à l'issue de ce dernier chauffage (**900 °C**) sont bien broyées dans le but de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors de la calcination, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage (**2 heures**). [16-17].



**Figure II.13 : Rebroyage après l'étape de calcination.**

### II.5.2 Mise en forme

L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive par le pressage ou encore appelé compactage qui peut se faire de manière axiale ou isostatique. Le pressage uni axiale (**figure II.14**) est réalisé par l'intermédiaire d'une presse elle permet d'assurer la tenue mécanique de la pièce.



**Figure II.14 : Schéma du pressage axial.**

On ajoute à la poudre élaborée une goutte de polyvinyle pour faciliter le compactage et pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains).



**Figure II.15 :L'ajout d'une goutte de polyvinyle.**

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uniaxiale de la poudre de **1,2g** de poids à **3000Kg/cm<sup>2</sup>** pour former des pastilles de **13 mm** de diamètre et d'environ **1.5 mm** d'épaisseur (*Figure II. 16*).



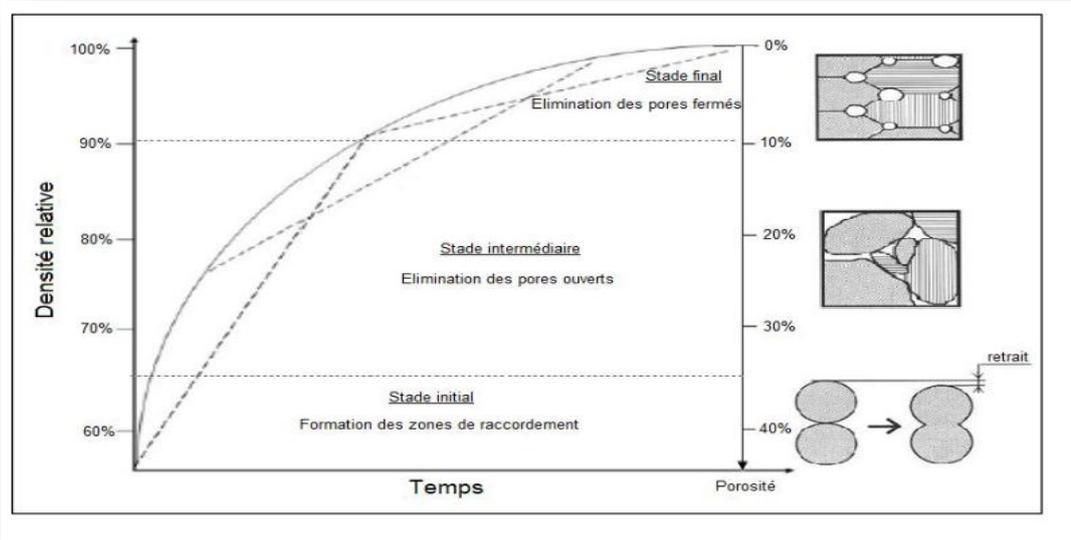
**Figure II.16 : compactage de la poudre forme cylindrique.**

### **II.5.3 Frittage des échantillons compactés**

Ce traitement thermique a pour but la densification du matériau. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume.

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

squelette traversé de pores ouverts vers l'extérieur. Au cours de l'étape suivante, les grains grossissent et les porosités ouvertes sont éliminées. Les mécanismes de densification mis en jeu au cours de cette étape sont nombreux et complexes. Ils nécessitent des déplacements de matière qui se font soit par diffusion en volume soit par diffusion en surface des grains. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente. (*Figure II.17*).



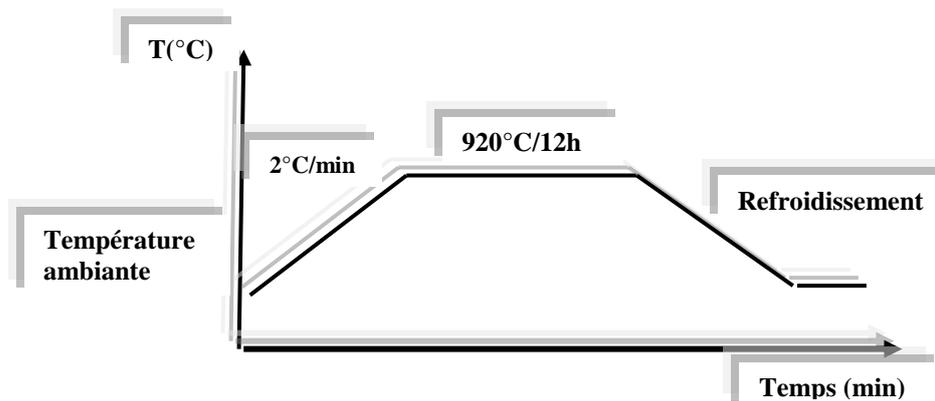
**Figure II.17 : Succession schématique de différentes étapes de frittage d'un matériau.**

Les échantillons à fritter sous forme de pastilles sont placés sur un creuset fermé par un autre creuset en alumine. (*Figure II. 18*).



**Figure II. 18: Dispositif de frittage.**

Le frittage des échantillons est réalisé suivant le cycle thermique de la **Figure II.19**. La température de frittage choisie est de : **920°C**, avec une vitesse de chauffage **2°C/min**, pendant **12 heures** [18].



**Figure II.19: Cycle thermique de frittage.**

## II.6 Caractérisation morphologique du matériau

### II.6.1 La densité (d) :

Les propriétés physiques d'un matériau sont liées à sa densité. Cette dernière dépend fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. La densité expérimentale des échantillons frittés est calculée en mesurant l'épaisseur et le diamètre des pastilles à l'aide d'un pied à coulisse électronique (**Figure II.20**).



**Figure II.20 : Pied à coulisse électronique.**

La densité expérimentale est calculée par la réaction suivante :

$$d_{\text{exp}} = \frac{m_p}{\pi\left(\frac{\varnothing}{2}\right)^2 e} \text{ (g/cm}^3\text{)} \dots\dots\dots \text{eq (II.1)}$$

Où :

**m** : Masse de l'échantillon (g).

**Ø** : Diamètre de l'échantillon (cm).

**e** : Epaisseur de l'échantillon (cm).

La densité théorique est obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille, alors elle est calculée par la relation suivante :

$$d_{\text{théo}} = \frac{MZ}{VN} \dots\dots\dots \text{eq ( II.2)}$$

Avec : **M** : masse molaire de l'échantillon.

**Z** : nombre d'unités formulaires par maille.

**N** : nombre d'Avogadro.

**V** : volume de la maille.



**La densité relative D** ou compacité, est définie par le rapport de la densité

expérimentale (**d<sub>exp</sub>**) sur la densité théorique (**d<sub>théo</sub>**). Elle donne les premières informations sur l'état de densification du matériau après le traitement thermique. Plus on élimine la porosité, plus la densité relative est élevée (matériau dense).

Avec:  $D = (d_{\text{exp}} / d_{\text{thé}}) * 100 \dots\dots\dots \text{eq (II. 3)}$

### II.6.2 Porosité (P) :

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important est d'aboutir à des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que leurs propriétés mécaniques dépendent de leurs porosités. La porosité est exprimée par la relation :

$$P = \left(1 - \frac{d_{\text{exp}}}{d_{\text{théo}}}\right) * 100 \dots\dots\dots \text{eq (II.4)}$$

### II.7 Caractérisation structurales par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une méthode commode pour identifier, différencier les diverses phases d'un mélange et déterminer leur domaine d'existence. La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiel à l'obtention de résultats

reproductibles et de bonnes qualités, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [1 9-20-21].

- La position des raies.
- L'intensité des raies.
- La forme des raies.
- Le fond continu.

### Principe d'obtention des spectres

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon  $X$  monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (*fentes Sollers*) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires ( $hkl$ ). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de **BRAGG** est vérifiée.

$$d_{hkl} = (n \lambda / 2 \sin \theta) \dots \dots \dots \text{eq (II.5)}$$

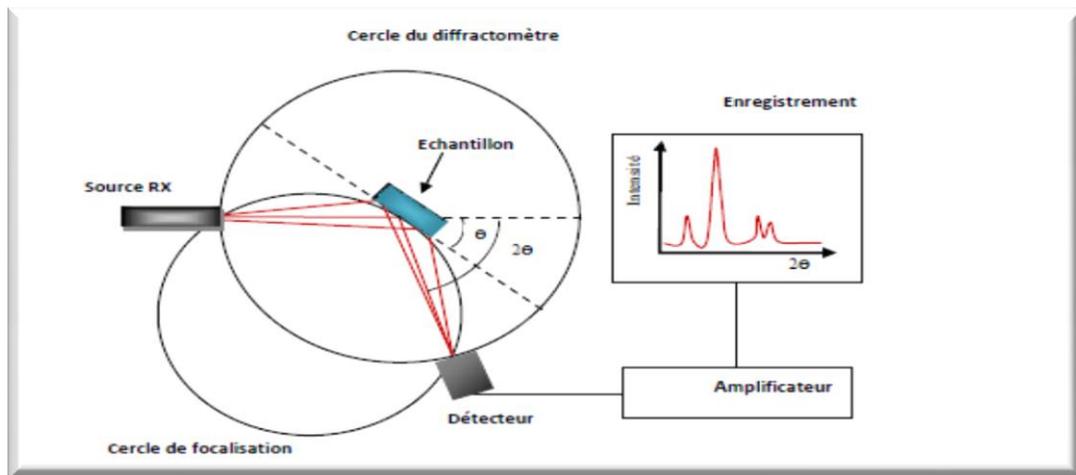
$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau incident.

$n$ : nombre entier.

$\theta$ : angle de diffraction.

$d_{hkl}$ : distance entre les plans inter réticulaire ( $hkl$ ) du réseau cristallin.

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement ( $X$ ) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence( $\theta$ ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc ( $2\theta$ ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ( $2\theta < 10^\circ$ ). Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I=f(2\theta)$ , (Figure II .21) [22].



**Figure. II.21:Principe du diffractomètre à poudre.**

L'appareil utilisé est un diffractomètre en poudre de type **x'pert pro analytical** du laboratoire de l'université de Msila (**Figure II.22**).



**Figure II. 22:Diffractomètre de type X'pert pro analytical.**

## II.8 Analyse par Spectrométrie infrarouge (IR)

Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient, c'est-à-dire que 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 . **Quantitatives**: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR (**15600- 4000cm<sup>-1</sup>**), le moyen (**4000- 400cm<sup>-1</sup>**) et l'IR lointain (**400- 40cm<sup>-1</sup>**). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques.

Le domaine infrarouge entre **4000** et **400cm<sup>-1</sup>** correspond au domaine de vibration de molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donné va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque **Shimadzu FTIR-8400 PC** qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra (**Figure II.23**). [20-21].



**Figure II.23: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR- Shimadzu 8400S.**

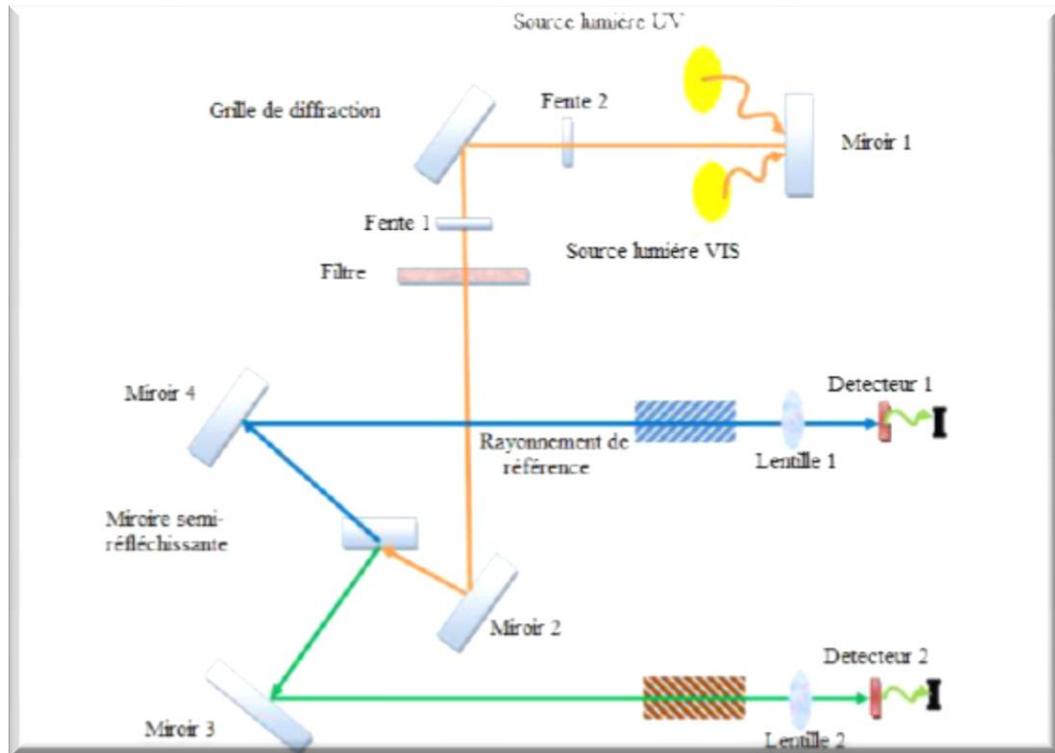
## II.9 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants: ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. (*Figure II.24*)



**Figure II.24: Spectromètre UV- visible type « Perkin Elmer Lambda 25 UV ».**

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur **la figure II.25**, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible (**200 - 800nm**). En exploitant ces courbes, il est possible de calculer le coefficient d'absorption et la largeur de la bande interdite [23].

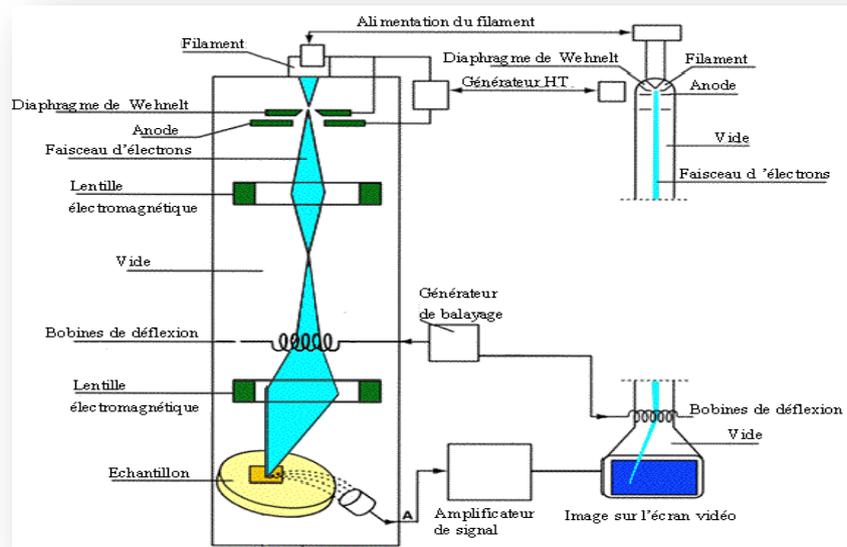


**Figure II.25:Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.**

## II.10 L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions [24-25] : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc. Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. L'image résultante est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisi de l'échantillon.

La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image.



**Figure II.26 : Schéma du principe de MEB.**

L'observation de la morphologie des pastilles de céramiques étudiées a été effectuée par microscopie électronique à balayage (**MEB**). L'appareil utilisé pour l'observation des échantillons est un microscope à balayage de type **JEOL JSM 6390** installé à l'université de Biskra (**Figure II.27**). Il est piloté par ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation.



**Figure II. 27 : Microscopie électronique à balayage.**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] **L. Smart et E. Moore**, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997).
- [2] **C. Boudaren**, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002).
- [3] **Z.J. Xu, R.Q. Chu, G.R. Lia, Xin Shaob and Q.R. Yina**, Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization. Materials Science and Engineering, (2004), 113-118.
- [4] **A.F. Popa**, Thèse de doctorat, Université de Poitiers. France; (2002).
- [5] **P.K. Gallagher, D. W. Johnson, E.M. Vogel, G.K. Wertheim et F.J. Schmetter**; Catal; 21(1977)277.
- [6] **P.K. Gallaher, D.W. Johnson**, Thermochem. Acta, 4(1972) 283.
- [7] **W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard et R.J. Gilchrist**; J. Res. Nat. Bur. Std; 56(1956)289.
- [8] **Y. Tanaka; Takeguchi L.R. Kikuchi et K. Eguchi**; Appl. Catal. A; 279(2005)59.
- [9] **WESTON T.B., WEBSTER A.H., NAMARA V.M. Mc**, Variation in properties with composition in lead zirconate et titanate ceramics, Canada. Ceram. Soc. J., Vol.36, pp.15-20,(1967).
- [10] **BENGUIGUI L.**, the thermodynamic theory of morphotropic phase transition tetragonal-rhombohedral in the perovskite ferroelectrics, Solide State Comm, Vol.11, pp.825-28,(1972).
- [11] **Kevin Laurent** ; Thèse de Doctorat, sciences des matériaux ; l'université Paris-est (08 juillet 2008).
- [12] **F. Cherigui; F. Merabet**; PFE; « études de la transformation structural pyrochlore » USTO. (2006-2007).
- [13] **Francois Cardarelli** (2008) Materials Handbook Springer London ISBN 978-1-84628-668-1.
- [14] **T. Iizuka, T. Tanaka and K. Tanabe**, J. Mol. Catal., 17 (1982) 381.
- [15] **N. CHAHMAT**, Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielle, Thèse doctorat, université Badji Mokhtar-Annaba (2014).
- [16] **M. ABBA**, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézo-électriques des céramiques de type PZT, Thèse de Doctorat (2013).
- [17] **P. AIR GUT ET L. BENGUIGUI**. Solide state Commun. 15 (1974) 1077.

- [18] **H. Korichi** ; Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  : application catalytique, mémoire de magister, Université d'Oran (2013-2014).
- [19] **H.Menasra**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans les systèmes ternaires :  $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z},\text{Biz})_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6},\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$ , Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie (2015).
- [20] **R.Ouahes**, *Eléments de Radiocristallographie* (1984)
- [21] **G. Berti, R. Deihez, S. Norval, B. Perplinski, E. Tolle, J. Verollet**, standardisation of X-ray Powder diffraction méthodes mter. From, Vol 443-444, (2004).
- [22] **T. Güngör**, *Journal of Research in physics* 27 (1998) 9 – 14.
- [23] **Spectronic, T(2012).Basic** UV-Vis Theory, Concepts and Applications. ThermoSpectronic, 1-28.
- [24] **J.P. Eberhart**, *Structural and Chemical Analysis of materials*, John Wiley and Sons, (1991).
- [25] **Farida Bouremmad**, Les manganite de type pérovskite: synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques, Thèse doctorat (2010).

# Chapitre III

### III.1 Introduction

Dans ce travail, le cuivre a été substitué par le zinc dans le composé d'oxyde de type pyrochlore  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{CuO}_7$  [1] selon la formule  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  avec  $0 \leq x \leq 1$ . La mise en évidence d'une nouvelle solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  peut être élaborée à partir d'un mélange stœchiométrique de quatre oxydes ; l'oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), l'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ). La méthode céramique a été adoptée dans ce travail pour l'obtention de la solution solide.

### III.2 Compositions choisi pour cette étude

La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est :

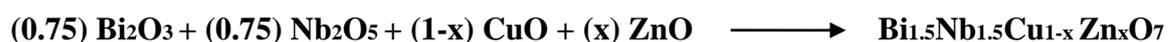
$\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  avec  $x = 0, 20, 60, 80$  et  $100\%$ .

Le tableau III.1 présente les différentes compositions choisie pour cette étude ainsi que leurs masses moléculaires.

**Tableau III.1** : Compositions choisie pour cette étude ainsi que leurs masses molaires.

Composition	Zn %	Matrice	Masse molaire (g /mole)
1	0 %	$\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{CuO}_7$	628.369
2	20 %	$\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_7$	628.735
3	60%	$\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{O}_7$	629.467
4	80%	$\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}_7$	629.833
5	100%	$\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{ZnO}_7$	630.133

La synthèse de la solution solide a été effectuée selon la réaction chimique à l'état solide suivante :



Le Calcul des masses nécessaires pour la préparation de 5g pour chaque matrice ce fait selon les relations suivantes :

$$m_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = (0.75) * M_{\text{Bi}_2\text{O}_3} * \frac{5}{M_{\text{matrice}}} * \frac{100}{\text{Bi}_2\text{O}_3\%}$$

$$m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = (0.75) * M_{\text{Nb}_2\text{O}_5} * \frac{5}{M_{\text{matrice}}} * \frac{100}{\text{Nb}_2\text{O}_5\%}$$

$$m_{\text{CuO}} = (1-x) * M_{\text{CuO}} * \frac{5}{M_{\text{matrice}}} * \frac{100}{\text{CuO}\%}$$

$$m_{\text{ZnO}} = (x) * M_{\text{ZnO}} * \frac{5}{M_{\text{matrice}}} * \frac{100}{\text{ZnO}\%}$$

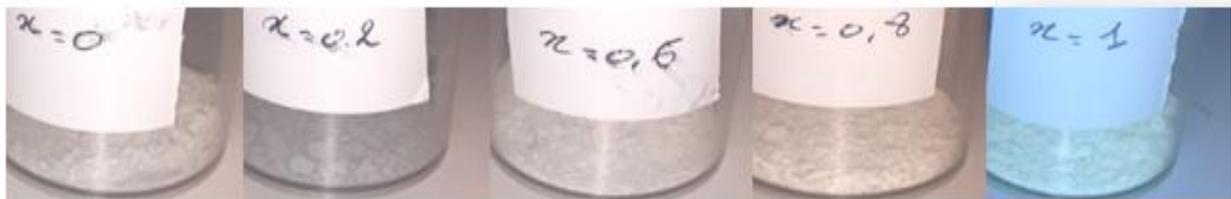
Le **tableau III.2**. Résume les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.

**Tableau III.2** : Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.

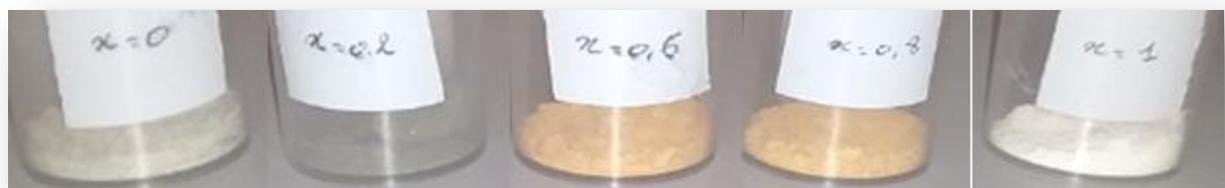
Composition	x	m (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	m (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	m(CuO)	m(ZnO)
1	0%	2.78355	1.59429	0.64582	0
2	20%	2.78193	1.59336	0.51635	0.13072
3	60%	2.77869	1.59151	0.25787	0.39172
4	80%	2.77708	1.59058	0.12886	0.52199
5	100%	2.77547	1.58966	0	0.65211

❖ **Remarque**

Durant les étapes de synthèse des différentes compositions du système pyrochlore de formule Bi<sub>1.5</sub>Nb<sub>1.5</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>7</sub>, on a remarqué qu'il y a une évolution de la couleur de la poudre en fonction de la température (**Figure III.1a ; b ; c ; d**)



**Figure III.1.a** : Couleur des différentes compositions calcinées à 700 °C pendant 24h.



**Figure III.1.b** : Couleur des différentes compositions calcinées à 800 °C pendant 24h.

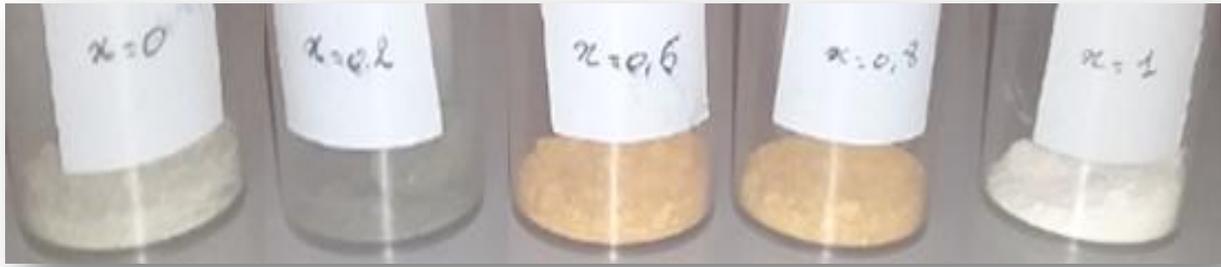


Figure III.1.c : Couleur des différentes compositions calcinées à 900°C pendant 24h.

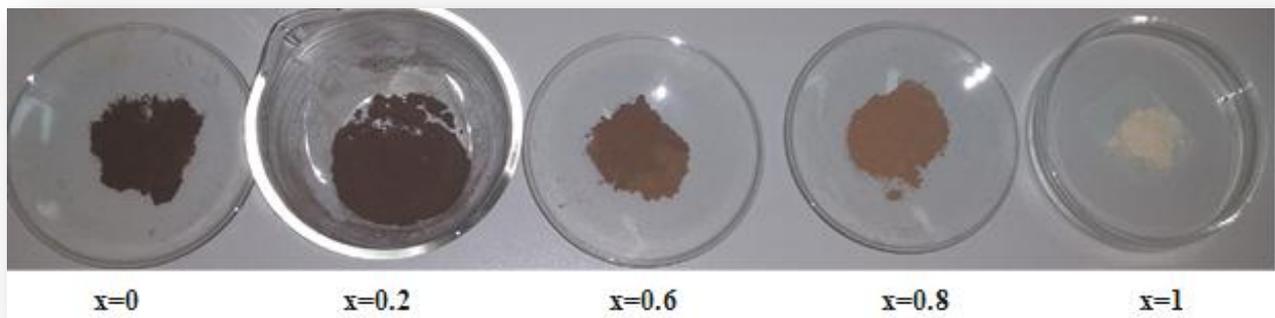


Figure III.1.d : Couleur des différentes compositions après le frittage à 920°C pendant 12h.

Après l'étape de synthèse des échantillons nous avons procédé à leurs caractérisations en utilisant les techniques d'analyse à savoir :

- ❖ Diffraction des rayons X sur poudre.
- ❖ Spectroscopie infrarouge.
- ❖ Microscopie électronique à balayage

### III.3 Résultats et discussion

#### III.3.1 caractérisation par DRX de la solution solide $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$

La substitution du cuivre par le zinc a formé une solution solide totale de type pyrochlore de formule  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  avec ( $x = 0, 0.2, 0.6, 0.8$  et  $1$ ). Les figures III.2 (a; b; c et d) présentent les diffractogrammes des rayons X du système  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  synthétisée par la méthode « céramique » après le frittage à 920°C enregistrés dans le domaine angulaire  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ , qui semble être suffisant pour l'identification de la phase formée.

#### ❖ Remarque :

Dans cette partie de la caractérisation, le composé de  $x=0,6$  nous ne l'avons pas étudié.

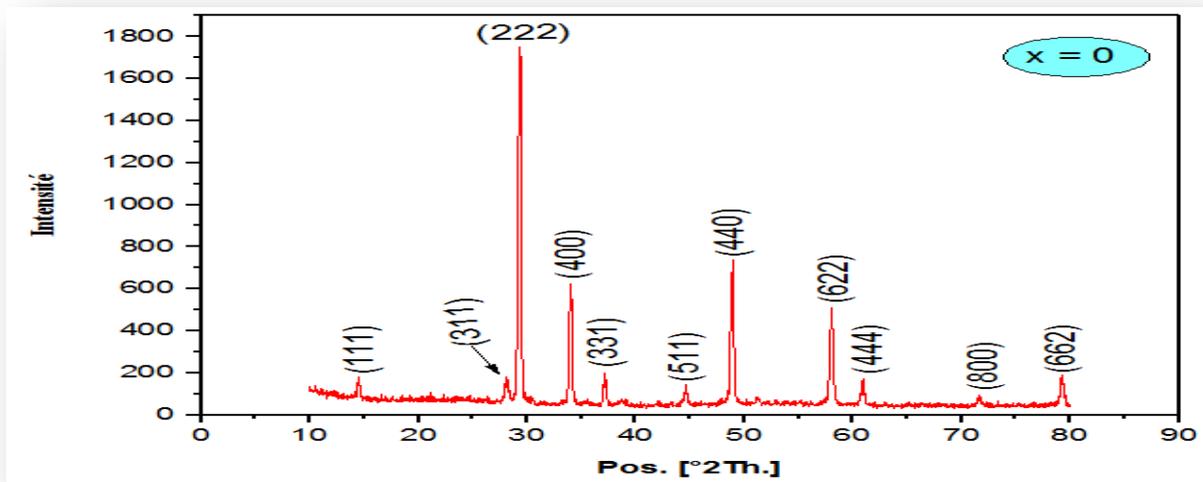


Figure III.2.a : Diffractogramme de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{CuO}_7$  frittée à  $920^\circ\text{C}$ .

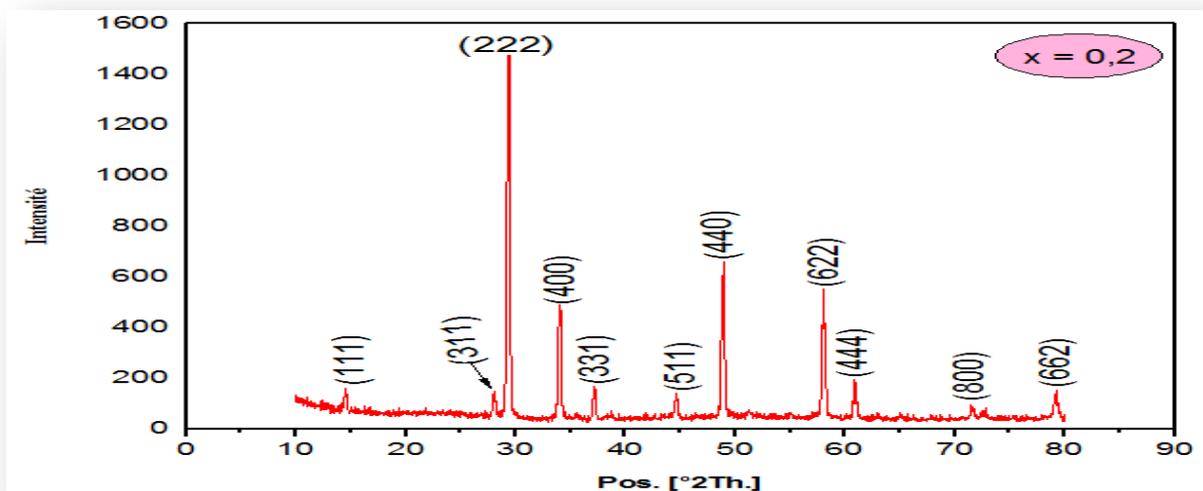


Figure III.2.b : Diffractogramme de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_7$  frittée à  $920^\circ\text{C}$ .

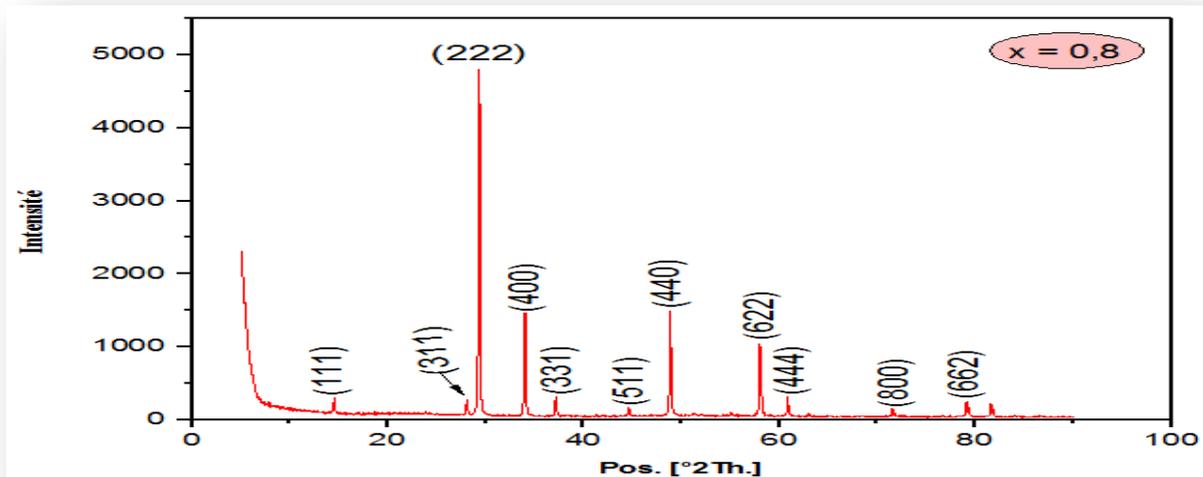


Figure III.2.c : Diffractogramme de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}_7$  frittée à  $920^\circ\text{C}$

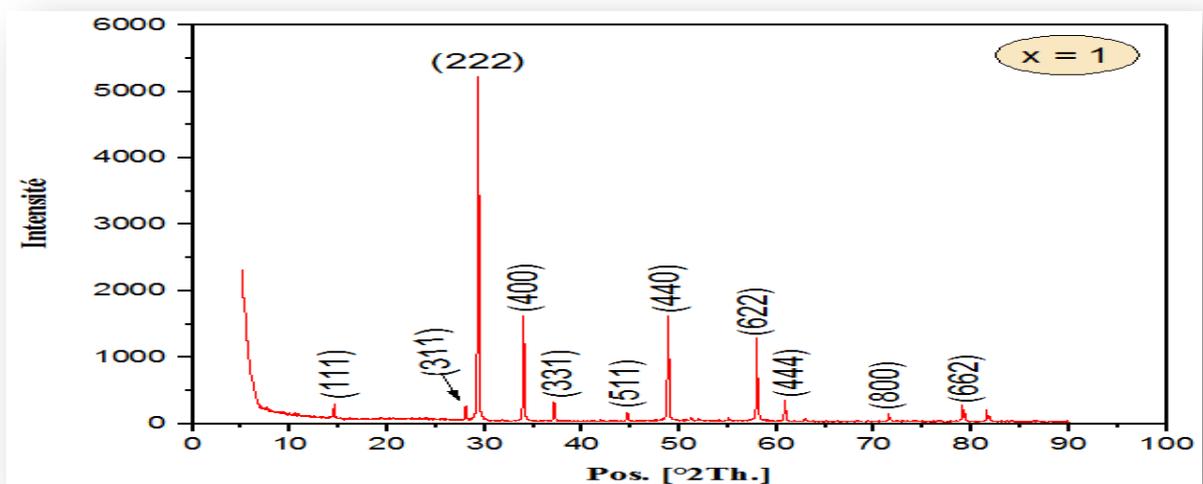
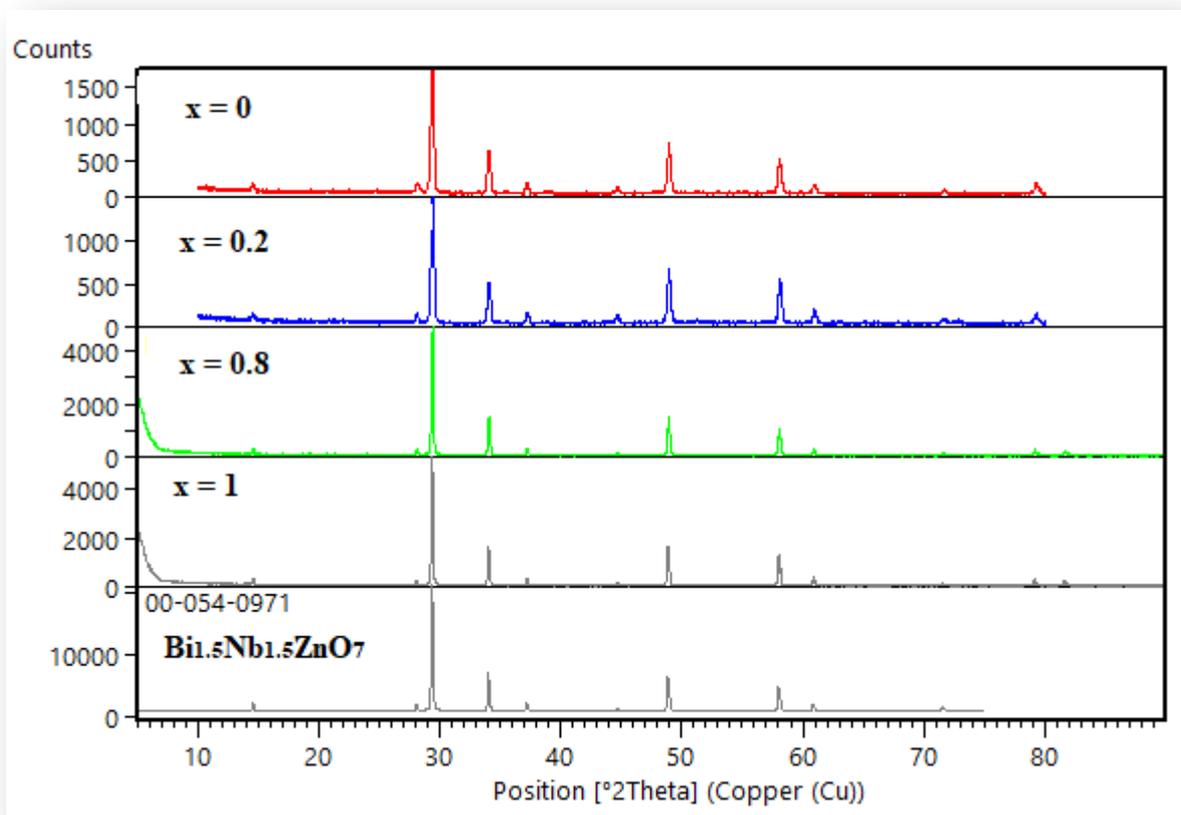


Figure III.2.d : Diffractogramme de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{ZnO}_7$  frittée à  $920^\circ\text{C}$ .

On comparant les pics des diffractogrammes de toutes les compositions de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  avec celui de  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{ZnO}_7$  de fiche ASTM N° 00-054-0971 (Figure. III.3). on remarque que nos compositions présentent bien la structure pyrochlore. En fait tous les pics caractéristiques de la phase sont présents, nous pouvons considérer que nos

échantillons sont **purs**. Ainsi, notre composé cristallise dans un système cubique de groupe d'espace  $F_{d3m}$ .



**Figure III.3 : Comparaison des diffractogrammes des échantillons de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  ( $x = 0 ; 0.2 ; 0.8$  et  $1$ ) avec celui de composé  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{ZnO}_7$  de fiche ASTM N° 00-054-0971.**

La figure III.4 présente un zoom dans le domaine angulaire  $[28,5^\circ - 30,0^\circ (2\theta)]$  dans le diagramme DRX, montre la raie de diffraction la plus intense (222) qui se déplace régulièrement vers les angles les plus faibles avec l'augmentation des valeurs de  $x$  qui peuvent être attribués à l'évolution progressive de paramètre de la maille cubique de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ .

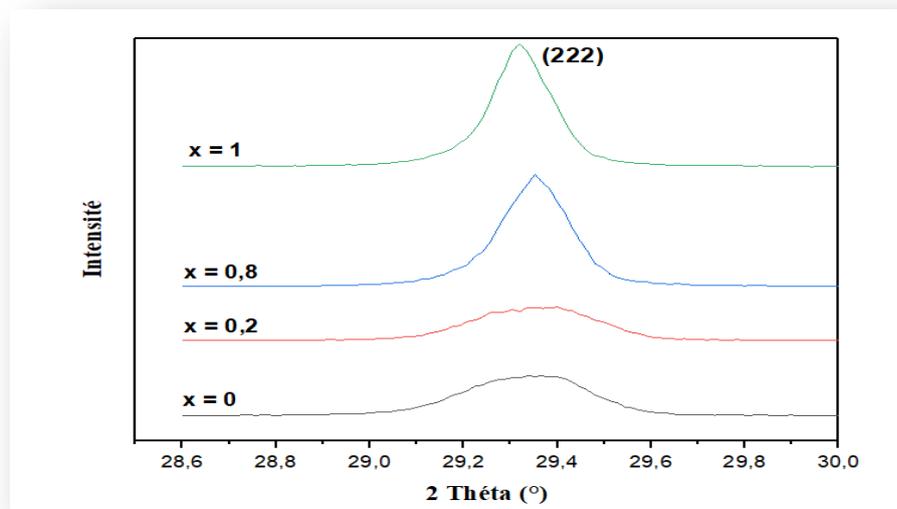


Figure III.4: Évolution de position de la raie (222).

### III.3.2 Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

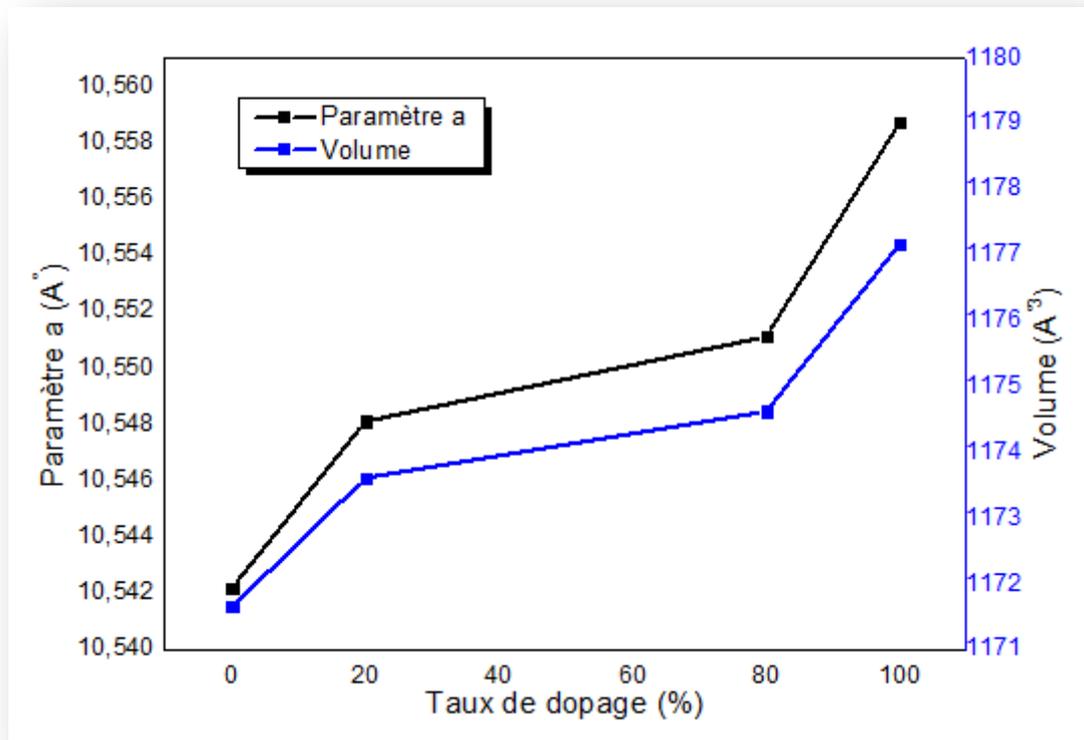
Les paramètres de maille cubique ( $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) et le volume pour les différentes compositions  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  ( $x = 0 ; 0.2 ; 0.8$  et  $1$ ) ont été affinés en utilisant le logiciel celref (Annexe).

Les résultats de ces paramètres sont regroupés dans le **tableau III.3**.

**Tableau III.3:** Les valeurs du paramètre de maille «  $a$  » en Angstrom ( $\text{\AA}$ ) et des volumes «  $V$  » en ( $\text{\AA}^3$ ) pour chaque fraction  $x$ .

Pourcentage de dopage $x$ (%)	0%	20%	80%	100%
$a$ ( $\text{\AA}$ )	10,5422	10,5481	10,5511	10,5587
$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	1171.65	1173.61	1174.62	1177.16

La variation du paramètre de maille «  $a$  » et le volume sont représentées par la **figure III.5**



**Figure III.5 : Variation du paramètre de maille « a » et le volume « V » de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  en fonction de la fraction x de substitution.**

L'augmentation du paramètre de maille est due à la différence de taille des rayons ioniques des deux cations zinc et le cuivre de même coordination (VI). En effet, en substituant le cuivre de rayon ionique  $R_{\text{VI}} = 0,73 \text{ \AA}$  [2] par le zinc  $R_{\text{VI}} = 0,74 \text{ \AA}$  [2] on remplace ainsi dans la structure un petit cation par un gros cation ce qui favorise l'augmentation observée.

### III.3.3 Calcul de la taille moyenne des cristallites

Une autre information que l'on peut obtenir de l'analyse par diffraction de  $\text{RX}$ , est la taille moyenne des cristallites ou longueur de cohérence. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer. La plus connue est la méthode de Scherrer [3-4].

Dans tous les cas, on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic (*Figure.III.6*). On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante :

$$D = \left( \frac{k\lambda}{(\cos\theta).FWHM} \right) * 10^{-1} \dots\dots\text{eq (III.1)}$$

**D** : diamètre moyen des grains (nm).

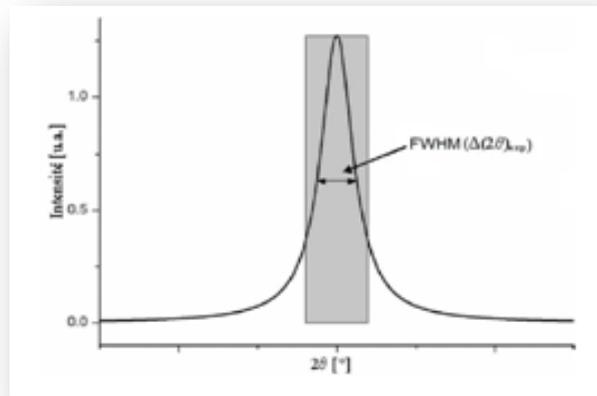
**K** : constante de Scherrer (**k = 0.9**).

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X (**K $\alpha$ =1,541874Å** du cuivre).

**FWHM** : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à  $\theta$  : de HighScore (il faut le convertir en radian)

$\Theta$  : angle du pic le plus intense ( $^{\circ}$ ).

Convertir	<b>radian</b>	$\rightarrow$	$^{\circ}$
	$\pi = 3,14$	$\rightarrow$	<b>180<math>^{\circ}</math></b>
	<b>FWHM (radian)</b>	$\rightarrow$	<b>FWHM (<math>^{\circ}</math>)</b>

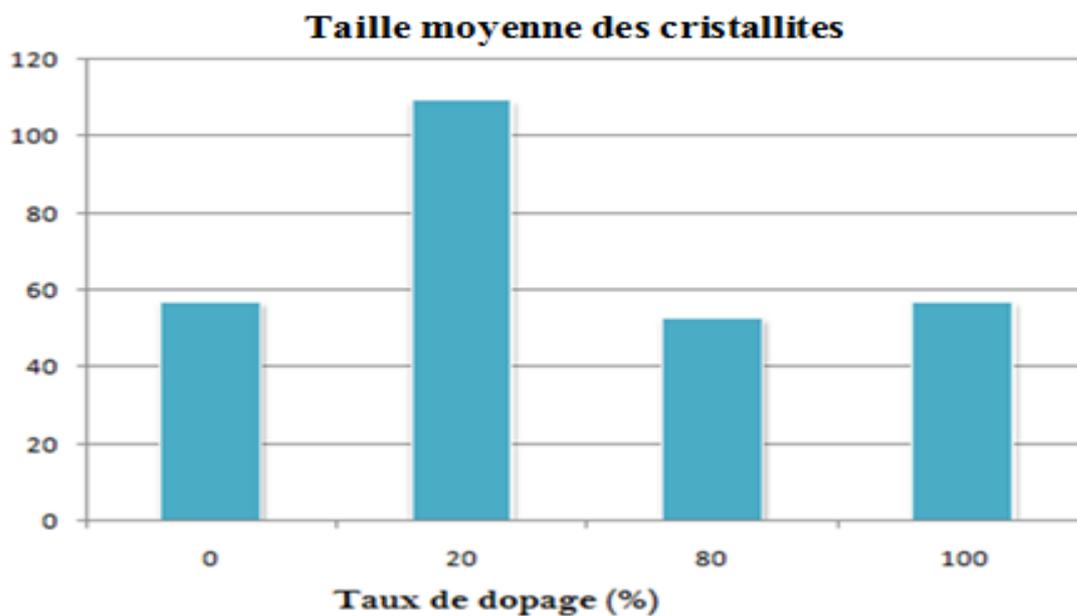


**Figure III.6: Principe de détermination de la grandeur cristallites.**

Le **tableau III.4** présente les valeurs de la taille en nanomètre des grains calculées par la méthode de Debye Scherrer.

**Tableau III.4:** Taille moyenne de cristallite du système  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ .

Fraction x	0	0.2	0.8	1
$2\theta$ (°)	29,2523	29,2708	29,3556	29,3165
$\theta$	14,6261	14,6354	14,6778	14,6583
Cos $\theta$	0,9737	0,9737	0,9735	0,9736
FWHM (°)	0,1417	0,0768	0,1574	0,1417
FWHM (radian)	0,0025	0,0013	0,0027	0,0025
D (nm)	57,0067	109.6283	52,7948	57,0126



**Figure III.7 :** Diagramme montrant la variation de la taille moyenne des cristallites (diamètre) en fonction de la fraction x de substitution de la solution solide



Dans la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  on peut dire que la taille des cristallites varie entre 110 et 52 nm.

### III.3.4 Etude morphologique du système $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$

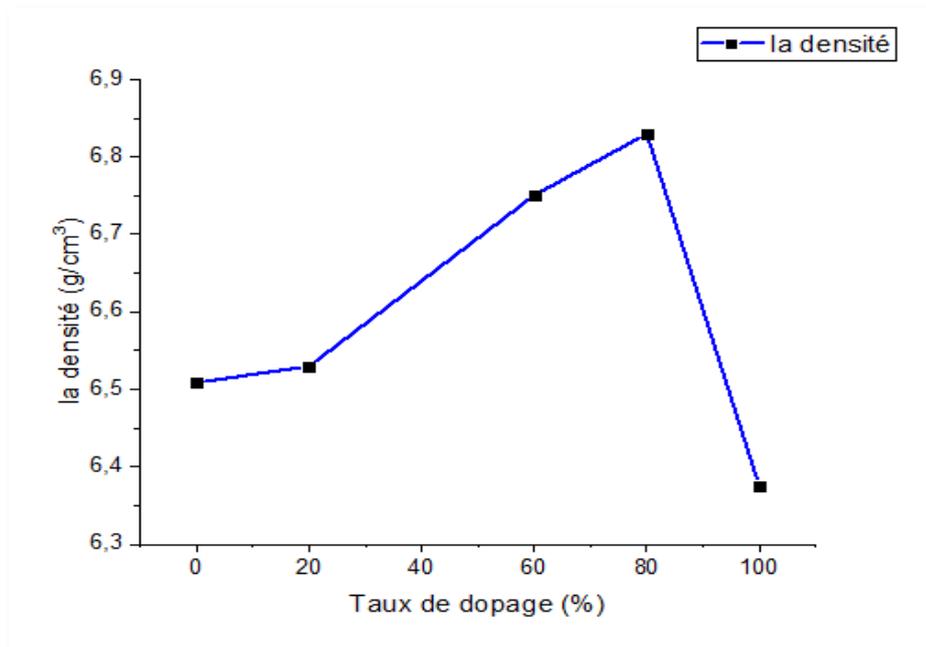
#### III.3.4.1 la densité

Les mesures de densités sont effectuées sur des échantillons de la solution solide et dopées avec cinq taux en Zinc ( $x = 0\%$ ,  $20\%$ ,  $60\%$ ,  $80\%$ ,  $100\%$ ), frittées à la température  $920\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 12 h. Nous avons rectifié nos poudres en pastilles de diamètre  $\Phi = 13\text{ mm}$  et d'épaisseur  $e \approx 1,5\text{ mm}$ . Les résultats de la densité théorique, densité expérimentale et du taux de densifications des pastilles du système  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  sont rapportés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5 :** La densité théorique, densité expérimentale et taux de densification des système  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  frittées à  $920\text{ }^\circ\text{C}$ .

Température ( $^\circ\text{C}$ )	Taux de $\text{Zn}^{+2}$ ( $x\%$ )	Densité expérimentale ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Densité théorique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Taux de densification (%)
<b>920<math>^\circ\text{C}</math></b>	<b>0%</b>	<b>6,5087</b>	<b>7.1235</b>	<b>91.3694</b>
	<b>20%</b>	<b>6,5298</b>	<b>7.1157</b>	<b>91,1766</b>
	<b>60%</b>	<b>6,7502</b>	/	/
	<b>80%</b>	<b>6,8297</b>	<b>7.1220</b>	<b>95,8958</b>
	<b>100 %</b>	<b>6,3751</b>	<b>7.1101</b>	<b>89,6625</b>

La figure III.8 représente l'évolution de la densité expérimentale des différents échantillons de  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  frittés à  $920\text{ }^\circ\text{C}$  en fonction du taux de dopage en Zinc ( $0\%$ ,  $20\%$ ,  $60\%$ ,  $80\%$ ,  $100\%$ ).

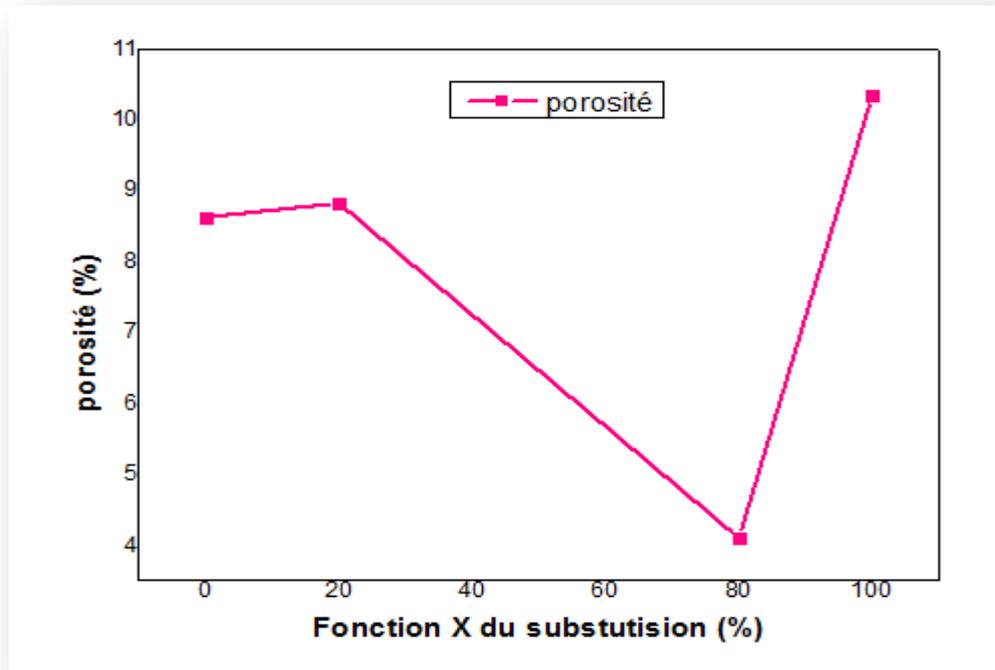


**Figure III.8 : Evolution de la densité expérimentale en fonction du Taux de dopage en Zinc pour les compositions frittées à 920°C.**

On remarque sur cette figure que la composition dopée par **80%** en Zinc à une valeur maximale de densité, pour cette composition la densité est **6,8297 g/cm<sup>3</sup> (95,8958%** de la densité théorique). L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores et par conséquent la structure devient plus compacte.

### **III.3.4.2 La porosité**

Le suivi de la variation de la porosité en fonction du taux de dopage en Zinc à la température de frittage **920°C** pour tous les échantillons est rapporté sur la courbe de **la Figure III.9**.



**Figure III.9:**Évolution de la porosité en fonction du taux de dopage en Zinc pour les compositions frittées à 920°C.

Le **tableau III.6** donne les valeurs de la porosité des différentes compositions dopées frittées à la température 920°C.

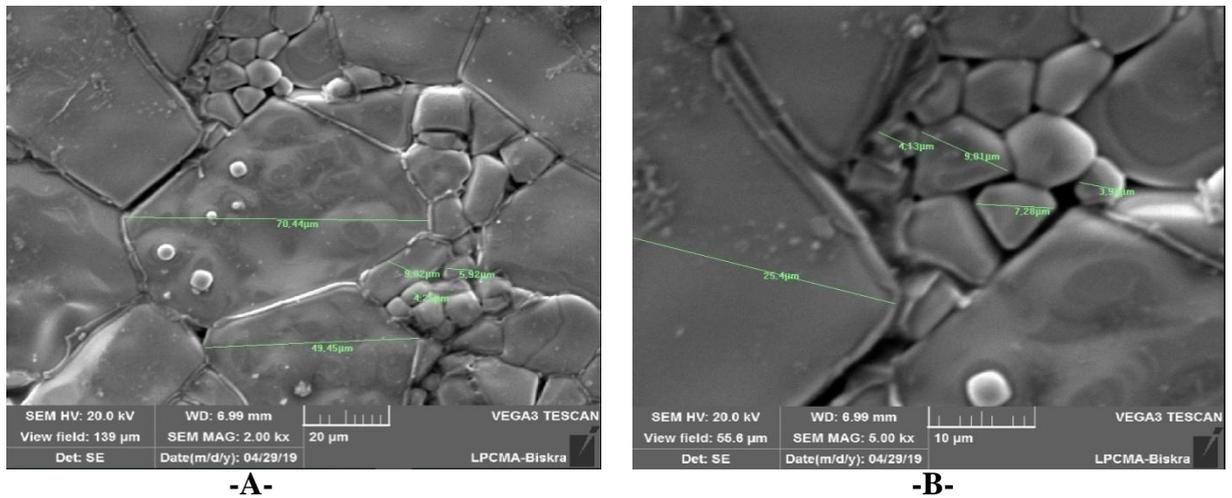
**Tableau III.6:** Valeurs de la porosité pour les compositions de système  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  frittées à 920°C en fonction du taux de dopage en Zinc.

Composition	Zn <sup>+2</sup> (%)	Porosité(%)
1	0	8.6306
2	20	8.8234
3	80	4.1042
4	100	10.3375

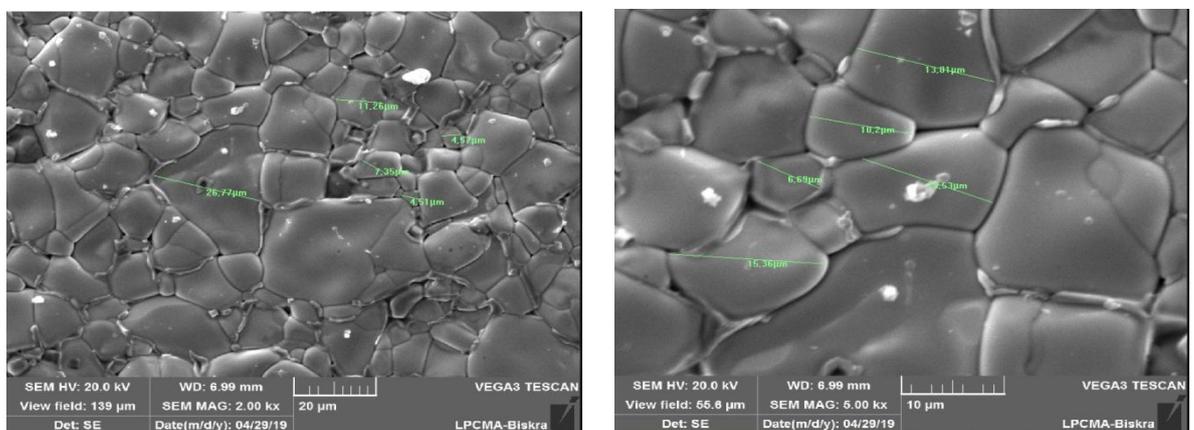
Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. Comme on peut remarquer que la composition avec un taux de dopage en Zinc de 80% frittée à 920 °C présente une faible porosité (4.1042%), ce qui confirme sa valeur maximale de la densité (6,8297 g/cm<sup>3</sup>). Ces résultats nous laissent prétendre que cette composition peut avoir de meilleures propriétés.

### III.3.4.3 Analyse de la surface par MEB

L'analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage de type **TESCAN VEGA3** de la solution solide a permis de déterminer l'état de la surface des différents échantillons. Les observations sont faites sur la surface d'échantillons compactés et frittés à **920°C**. Les **figures III. (10-11-12-13-14)** montrent les clichés **MEB** de cinq compositions.



**Figure III.10 : Photographie de Microscopie électronique de l'échantillon  $x = 0$  de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  (A- grossissement X2000, B- grossissement X5000).**



**Figure III.11 : Photographie de Microscopie électronique de l'échantillon  $x = 0.2$  de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  (A- grossissement X2000, B- grossissement X5000).**

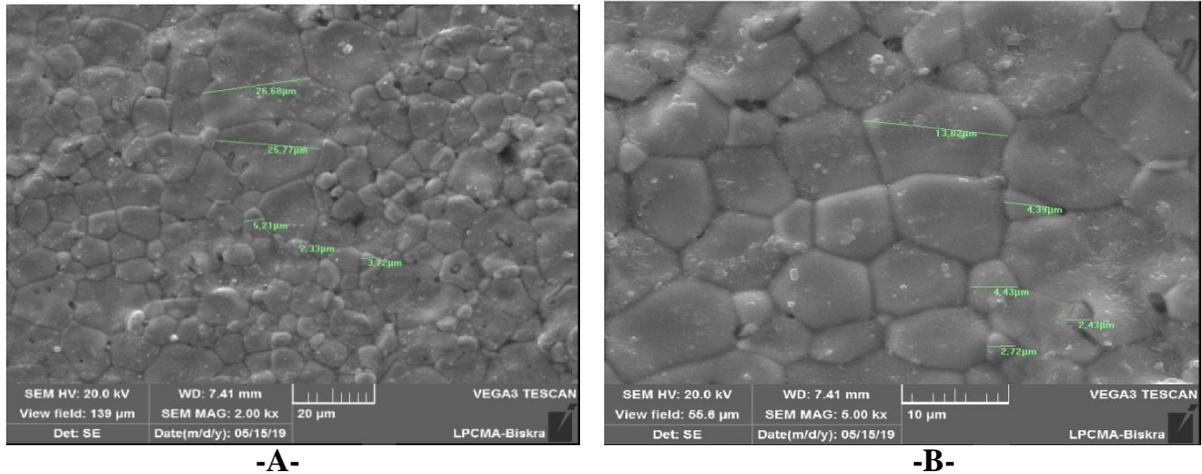


Figure III.12 : Photographie de Microscopie électronique de l'échantillon  $x = 0.6$  de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  (A- grossissement X2000, B- grossissement X5000).

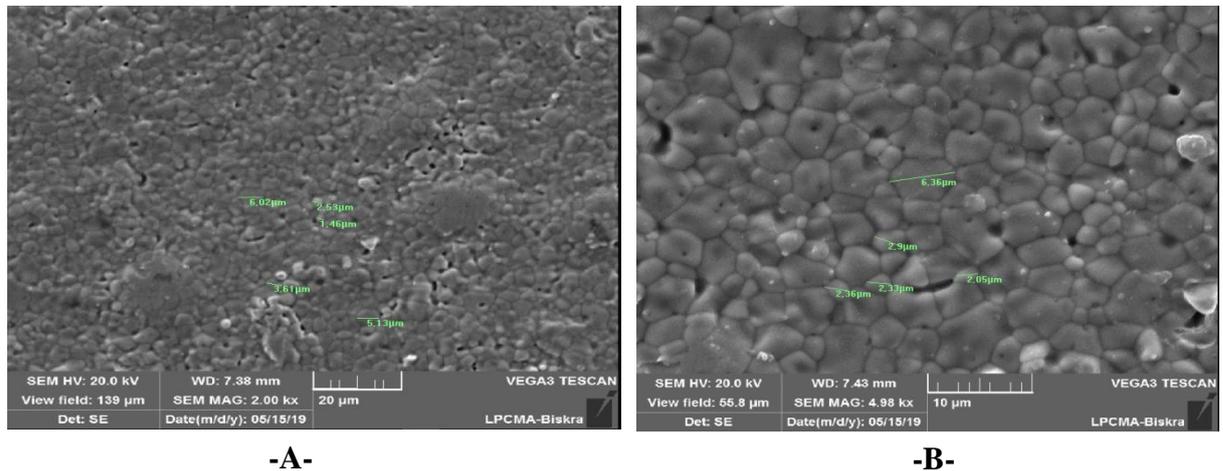


Figure III.13 : Photographie de Microscopie électronique de l'échantillon  $x = 0.8$  de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  (A- grossissement X2000, B- grossissement X5000).

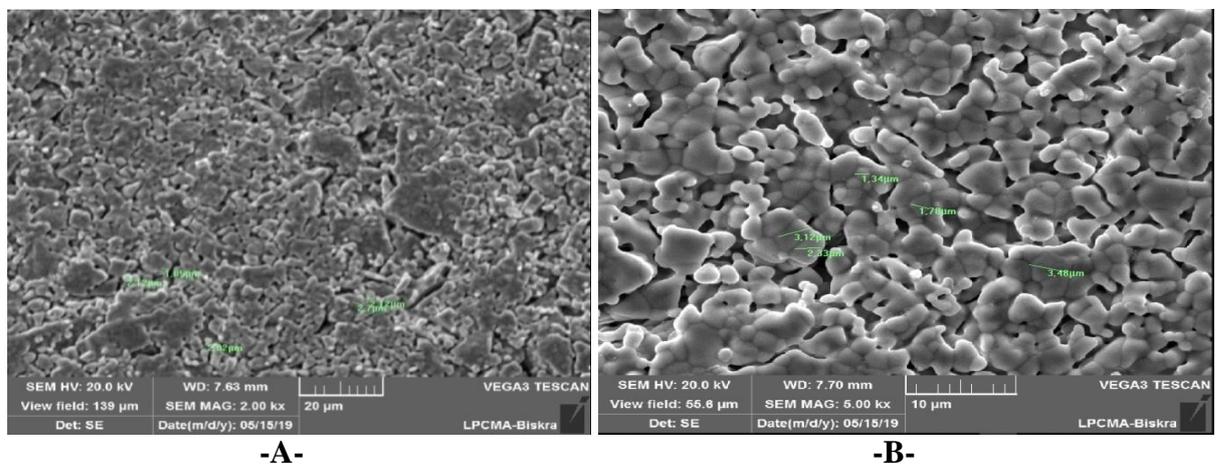


Figure III.14 : Photographie de Microscopie électronique de l'échantillon  $x = 1$  de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  (A- grossissement X2000, B- grossissement X5000).

Les micrographies de système  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ , montrent que les matériaux sont bien denses, elles justifient les densités élevées (Tableau III.5) confirment la densification des matériaux grâceaux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage. Elles montrent aussi une porosité intergranulaire très faible. On observe que la taille moyenne des grains des cinq échantillons, calculer par le logiciel visiomètre, varie entre  $26 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$ . Il est évident que les porosités ne sont pas entièrement éliminées au cours du frittage pour les cinq compositions.

### III.3.5 Caractérisation des échantillons par l'infrarouge :

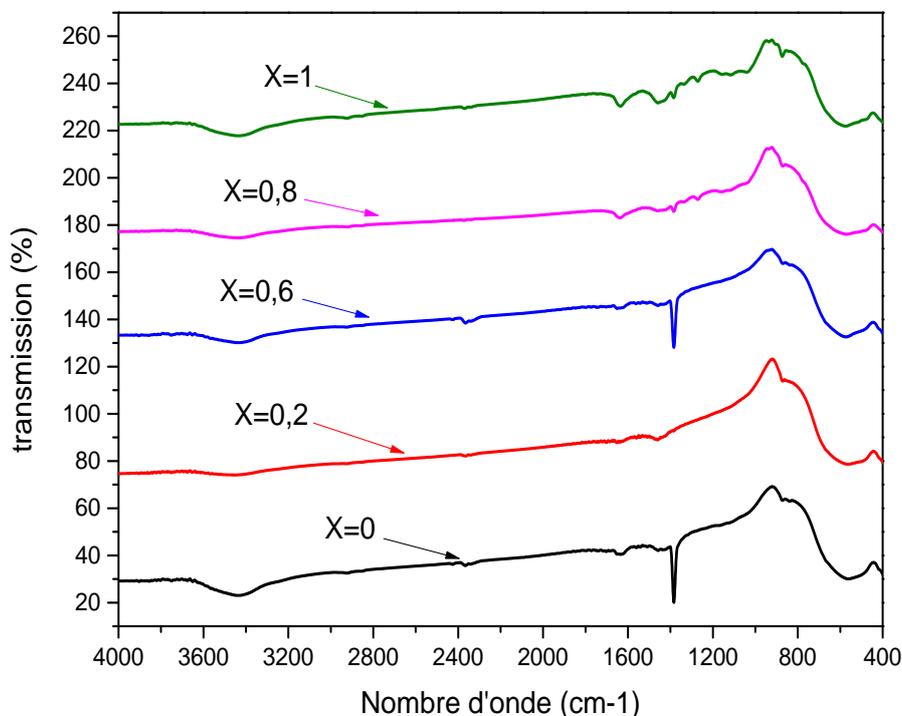
L'absorption des bandes Infrarouge dans le solide entre  $400$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration des ions dans le réseau cristallin [5]. Les fréquences de vibration d'Infrarouge des composée pyrochlore de formule  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ont été étudiées. Il est connu qu'il y en a sept modes optiques actives dans le spectre Infrarouge des composés pyrochlore [6]. Le tableau III.7 résume les sept modes de vibration d'un composé de type pyrochlore.

**Tableau III.7:** les sept modes de vibration de la structure pyrochlore.

Types d'onde	Nombre d'onde (cm-1)	Type de liaisons	Modes
$\nu_1$	600	B—O	Stretching
$\nu_2$	500	A—O'	Stretching
$\nu_3$	400	A—O dans le polyèdre $\text{AO}_6\text{O}'_2$	Stretching
$\nu_4$	300	O—B—O	Bending
$\nu_5$	200	A— $\text{BO}_6$	Stretching
$\nu_6$	150	O—A—O	Bending
$\nu_7$	100	O'—A—O'	Bending

La figure III.15 présente les spectres Infrarouge du système  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ . Les vibrations observées dans ce domaine sont dues aux liaisons métal-oxygène. L'allure des

vibrations observées indique qu'il s'agit de composés pyrochlore. Une variation de l'intensité relative en fonction de la fraction  $x$  de substitution est observée.



**Figure III.15 : Spectres Infrarouge de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).**

Le **tableau III.8** regroupe quelques vibrations observées dans les spectres

**Tableau III.8 : Quelques vibrations dans l'infrarouge de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ .**

Fonctions X	0	0,2	0,6	0,8	1
$\nu_2$	561	563	572	571	574
$\nu(\text{CO}_2)$	1383	1460	1383	1388	1384
$\nu(\text{O-H})$	3441	3449	3443	3446	3442
$\nu(\text{CO}_2)$	2345	2346	2346	2342	2342

Les bandes situées aux environs de  $561$  et  $574 \text{ cm}^{-1}$  sont assignées au polyèdre  $(\text{Bi}/[\text{Zn Cu}])\text{O}_6\text{O}'_2$ . En effet, les bandes indiquées sont situées juste dans la région des fréquences de vibration en mode

élongation (stretching) des liaisons **A-O** et **A-O'** dans le polyèdre **AO<sub>6</sub>O'<sub>2</sub>** [7]. Comme a été énoncé par Withers et al. [8]

Les pics d'absorption autour de **2346 cm<sup>-1</sup>** et de **1300 cm<sup>-1</sup>** proviennent du **CO<sub>2</sub>** atmosphérique [10]. On remarque aussi des bandes vers **3440 cm<sup>-1</sup>** qui résulte de la vibration d'élongation d'hydroxyde (**O-H**) de l'eau présentée à cause de l'humidité.

La figure III.16 compare les deux spectres de spectroscopie infra-rouge des deux composés limites à savoir **Bi<sub>1.5</sub>Nb<sub>1.5</sub>CuO<sub>7</sub> (x=0)** et **Bi<sub>1.5</sub>Nb<sub>1.5</sub>ZnO<sub>7</sub> (x = 1)**. L'intensité du pyrochlore au Zinc (**x=1**) est plus intense par rapport à du cuivre (**x = 0**). Cette différence de l'intensité est attribuée à la différence de masse des atomes cuivre et zinc.

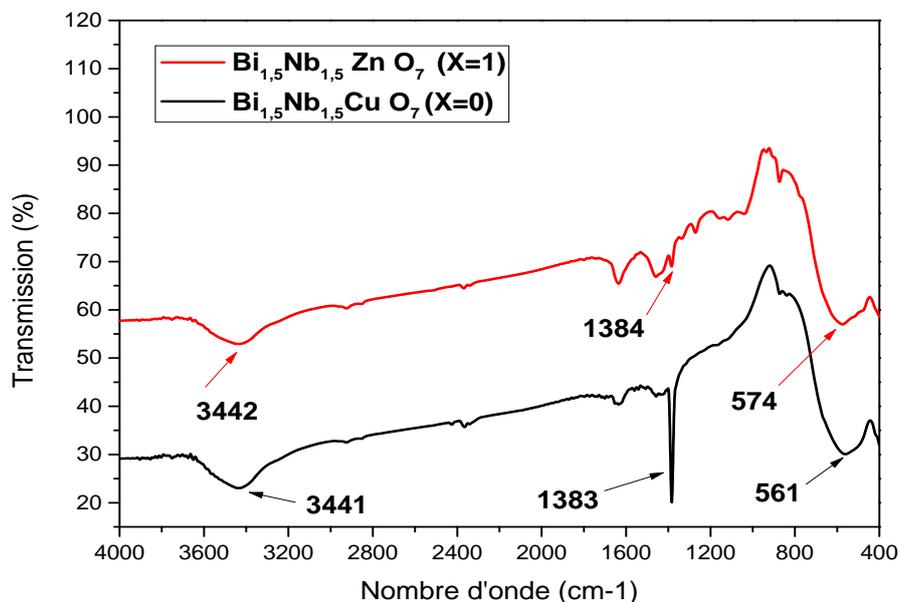


Figure III.16 : Spectres Infrarouge des composés limites **Bi<sub>1.5</sub>Nb<sub>1.5</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>7</sub>** (**x = 0 et x = 1**).

### III.3.6 Etude de la dégradation de bleu de méthylène par le composé synthétisé **Bi<sub>1.5</sub>Nb<sub>1.5</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>7</sub>**

#### III.3.6.1 Photodégradation du bleu de méthylène (BM)

##### III.3.6.1.1 Introduction

La photocatalyse consiste en l'accélération d'une réaction chimique grâce à l'absorption de photons par un semi-conducteur. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions

photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [11] :

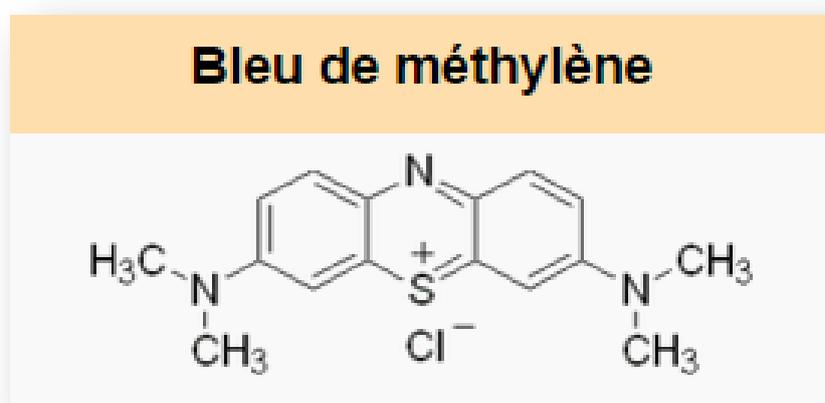
- Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface du catalyseur.
- Adsorption en surface de photocatalyseur.
- Réaction de la molécule adsorbée
- Désorption des produits de réaction
- Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

Cette partie de travail consiste à réaliser des tests photocatalytiques sur le composé  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  que nous avons préparés précédemment.

### III.3.6.1.2 Choix du bleu de méthylène

Le polluant choisi pour cette étude est le bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium c' Sa formule chimique est  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl}$  avec une masse molaire de **319,86 g/mol**. Son **pka** est égale à **3,8** et son index colore « **I.C** » est de **52015**. La figure III.17 ci-dessous présente la structure moléculaire de bleu de méthylène [12].

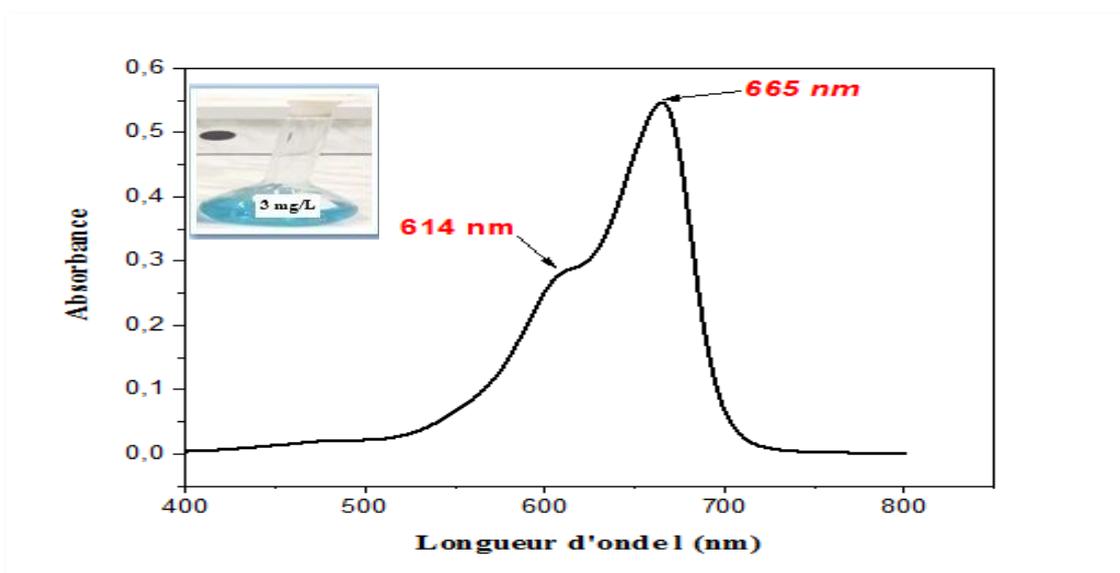


**Figure III.17 : Formule chimique développé du bleu de méthylène.**

Il s'agit d'un colorant cationique basique largement utilisé comme indicateur coloré redox, colorant histologique ou antiseptique par exemple. Il est également largement utilisé comme molécule modèle de polluant car, même si c'est une molécule peu dangereuse du point de vue environnemental, il présente une réactivité assez similaire aux polluants aromatiques du fait de sa structure. De plus, sa cinétique de dégradation est facile à suivre par spectroscopie UV-visible

du fait de sa coloration bleue intense, ce qui nous permet de suivre la dégradation selon la décoloration de la solution. [12]

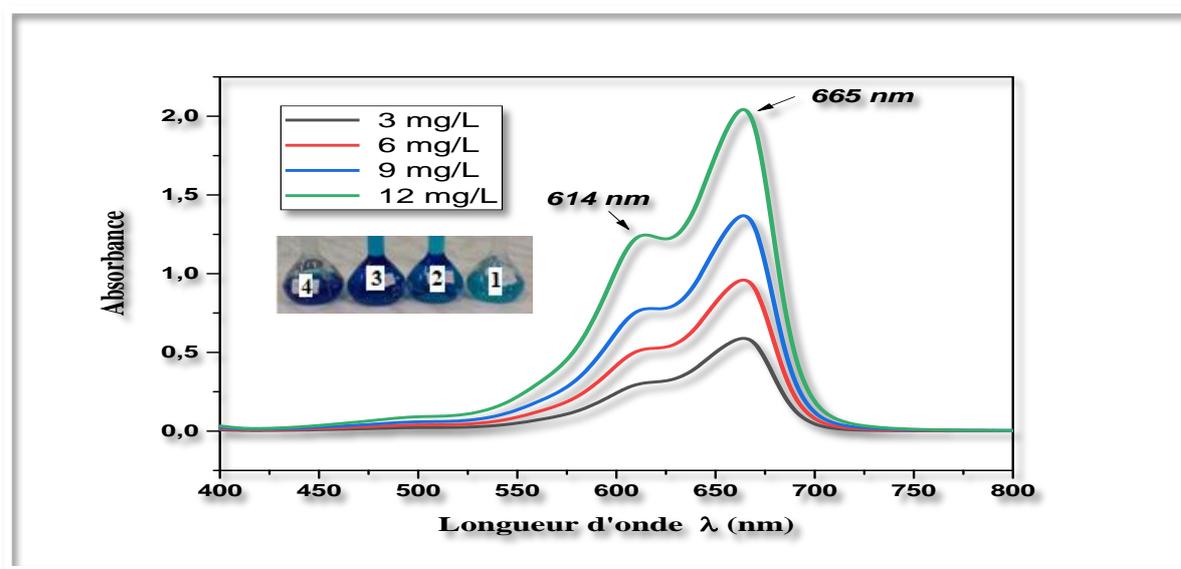
Dans cette étude, une solution de bleu de méthylène a été préparée de concentration  $3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Cette solution est analysée par spectroscopie UV-visible. Le spectre d'absorption du bleu de méthylène est donné au niveau de **la Figure III.18**. On observe deux pics principaux à  $\lambda = 614\text{ nm}$  et  $\lambda = 665\text{ nm}$ . Afin d'effectuer des mesures cinétiques, il nous a fallu dans un premier temps obtenir une courbe d'étalonnage. Nous choisissons la valeur maximale de l'absorbance à  $665\text{ nm}$  dans toute l'étude qui suit.



**Figure III. 18 : Spectre UV-visible de bleu de méthylène de concentration 3mg/L.**

### III.3.6.1.3 Courbe d'étalonnage

Un volume de 1 litre avec une concentration massique de  $12\text{ mg/l}$  a été préparé en dissolvant  $1,2 \times 10^{-2}\text{ g}$  du colorant dans 1 litre d'eau distillé. Le mélange obtenu a été bien homogénéisé par agitation pendant quelques minutes. Ensuite des dilutions de cette solution mère ont été effectuées pour la préparation des solutions de concentration 9, 6 et 3 mg/L. Ces quatre solutions de BM de différentes concentrations (3 ; 6 ; 9 et 12 mg/L) sont analysées par spectroscopie UV-visible et leurs spectres d'absorption sont illustrées au niveau de **la Figure III.19**

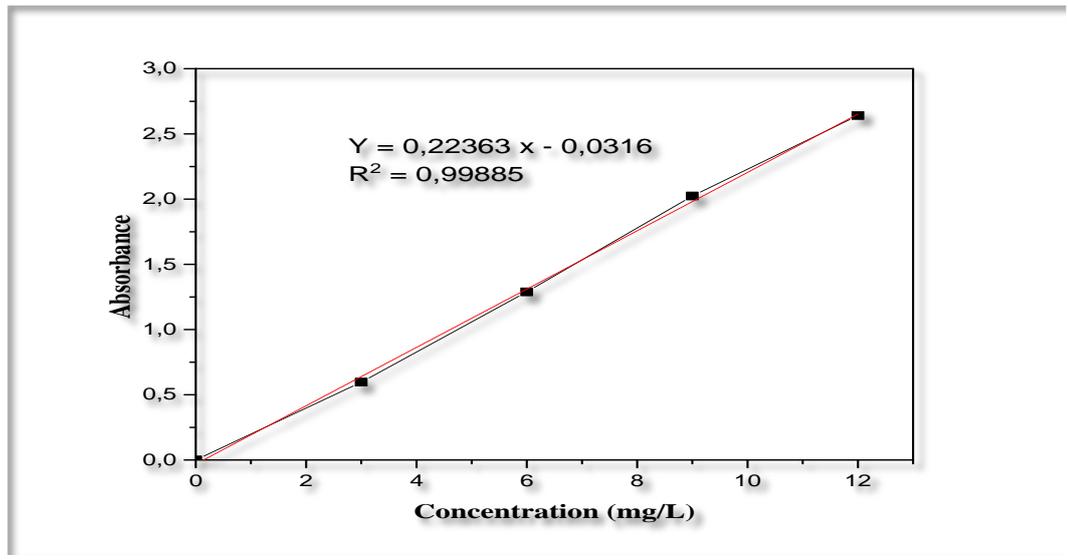


**Figure III.19 : Spectre UV-visible du BM à différentes concentrations.**

La courbe d'étalonnage est une variation de l'absorbance en fonction des différentes concentrations préparées. Grâce à l'équation de la droite  $y = ax + c$  ( $a$  = coefficient ou pente de la droite,  $y$  = absorbance ;  $c$  = constant et  $x$  = concentration de **BM**) toutes les concentrations de **BM** sont obtenues. La détermination de la concentration est effectuée dans le domaine du visible, à longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$ . La valeur des absorbances est consignée dans le **tableau III.9**. La courbe d'étalonnage est représentée par la **figure III.20** qui représente une droite linéaire avec une régression de **0.99885**.

**Tableau III.9** : Absorbances des solutions de **BM** en fonction de leurs concentrations à la longueur d'onde **665 nm**.

Solution	Zéro	1	2	3	4
<b>BM (mg /L)</b>	0	3	6	9	12
<b>Absorbance</b>	0	0,597	1,289	2,024	2,641



**Figure III .20 : Courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène BM, à la longueur d'onde  $\lambda = 665$  nm.**

La courbe d'étalonnage obtenue est linéaire dans l'intervalle de concentration choisis, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentration :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (1) \quad \dots \text{eq (III.2)}$$

**A**: absorbance sans unité

**$\epsilon$**  : coefficient d'extinction en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

**l**: largeur de la cellule en cm

**C** : concentration  $mol \cdot L^{-1}$

$$A \text{ à } t = 0 \quad A_0 = \epsilon \cdot l \cdot C_0 \quad (2) \quad \dots \text{eq (III.3)}$$

$$\text{Au temps } t \quad A_t = \epsilon \cdot l \cdot C_t \quad (3) \quad \dots \text{eq (III.4)}$$

En faisant le rapport  $\frac{(2)-(3)}{(2)}$  on obtient :  $\frac{A_0 - A_t}{A_0} = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$

$\frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$  : représente le taux de dégradation du colorant.

Où :  $C_0$  : concentration initiale **3mg/L**.

$C_t$  : concentration à l'instant t du colorant prélevé (**mg/L**).

### III.3.6.1.4 Protocole expérimental de la réaction de dégradation de bleu de méthylène catalysée par le composé synthétisé $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$

Pour la réalisation de cette étude nous avons suivie les étapes suivantes :

- On prépare une solution du **BM** de concentration **3 mg/l**.
- Pesée **50 mg** de catalyseur et les dispersé dans **50 ml** de **BM** de concentration **3 mg/L**.
- La suspension obtenue a été exposée au rayon solaire avec une agitation manuelle durant **3h**. La dégradation photo catalytique commence, la variation de la concentration en solution du polluant organique (**BM**) est suivie en effectuant des prélèvements à des intervalles de temps réguliers (**1 h ; 2 h et 3 h**).
- Les échantillons sont prélevés avec une seringue puis recueillie dans des tubes revêtus d'aluminium (pour éviter le contact avec la lumière) ensuite ils sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

#### ➤ Résultats de l'analyse

La solution solide de type pyrochlore et de formule  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  a été testée comme photocatalyseur dans la réaction de dégradation de **BM**. L'efficacité de dégradation de **BM** est représentée sur **la figure III.21**.

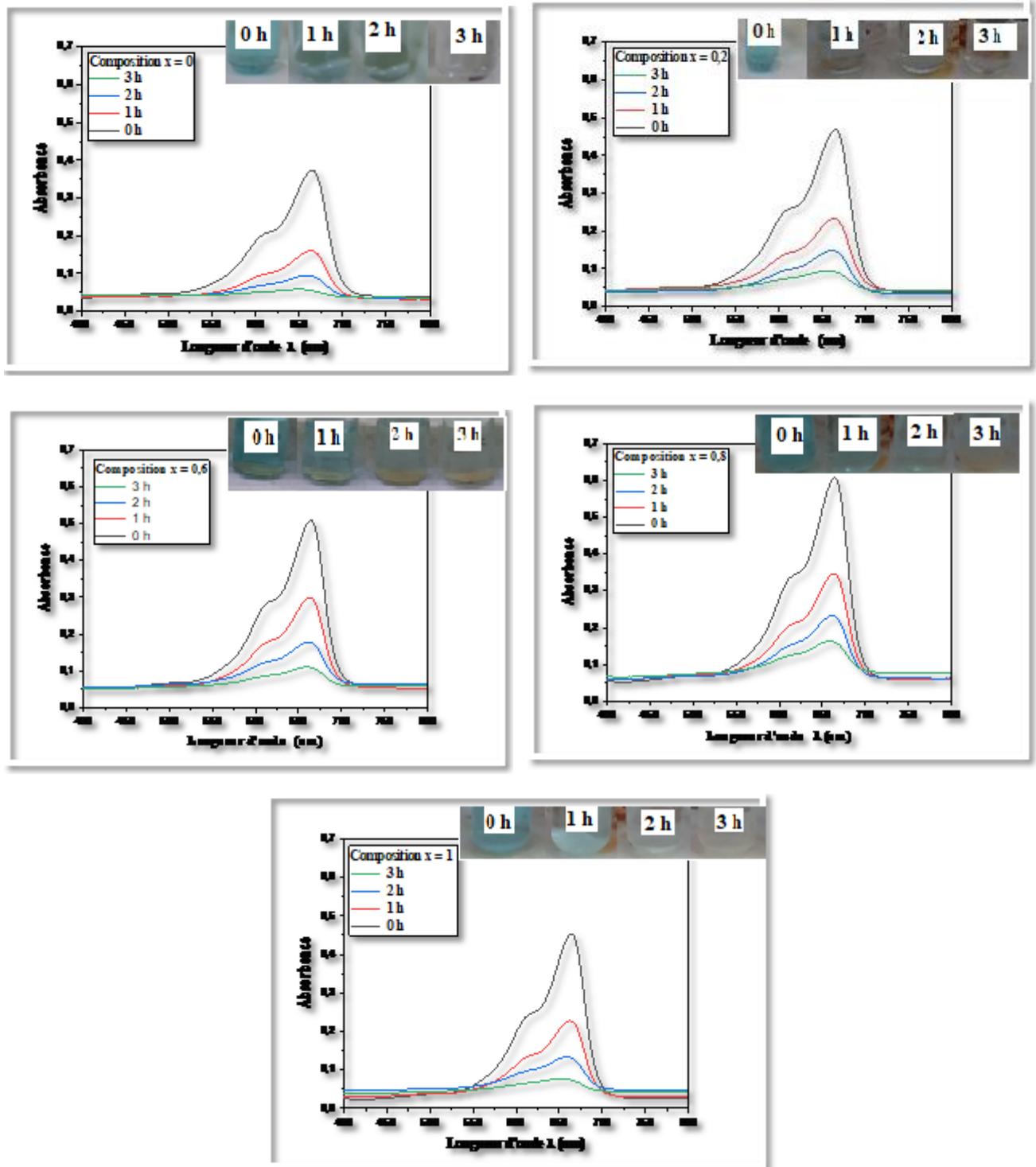


Figure III.21: Spectres UV visible du BM photodégradé au cours du temps par  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  ( $x = 0; 0,2; 0,6; 0,8$  et  $1$ ) à  $25^\circ\text{C}$ .

On observe sur la **figure III.21** le changement de coloration de **BM** du bleu foncé au bleu plus claire pour toutes les compositions de la solution solide  $\text{Bi}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ . Ceci se traduit sur le spectre UV-visible où l'intensité de la bande d'absorption du **BM** a diminué, sous l'effet du photocatalyseur et sous l'irradiation de la lumière du soleil, avec le temps. Cette diminution de l'intensité indique la dégradation du colorant sur la surface des particules du catalyseur  $\text{Bi}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ . Par exemple, si on prend le premier test qui est catalysé par  $\text{Bi}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}\text{CuO}_7$ , l'absorbance du départ du **BM** sans l'effet du photocatalyseur était **0,374** ( $t = 0\text{mn}$ ) puis elle passe après **1 h** d'effet du photocatalyseur à **0,1775** pour  $\lambda_{\text{max}} = 665\text{nm}$ . La même observation est faite pour les autres tests on utilisant les photocatalyseurs  $\text{Bi}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}_7$  et  $\text{Bi}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}\text{ZnO}_7$  (tableau III. 10), ce qui confirme que le temps est un facteur influant sur l'activité photocatalytique.

**Tableau III.10** : Evolution avec le temps de l'intensité de l'absorbances de **BM**.

Absorbances à $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$					
X	0	0,2	0,6	0,8	1
t (0h)	0,374	0,4695	0,5095	0,6075	0,4535
t (1h)	0,1775	0,2239	0,3152	0,3462	0,2312
t (2h)	0,1177	0,1532	0,2522	0,2457	0,1364
t (3h)	0,1074	0,1003	0,1835	0,2264	0,1106

Le taux de dégradation du colorant **BM** en utilisant les différentes compositions de la solutions solide  $\text{Bi}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  ( $x = 0; 0.2; 0.6; 0.8$  et  $1$ ) comme photocatalyseurs, est donné dans le **tableau III.11**.

**Tableau III.11** : les valeurs de taux de dégradation.

Fraction x	0	0,2	0,6	0,8	1
Taux (0h)	37,35	21,36	14,65	1,76	24,04
Taux (1h)	70,27	62,49	47,20	42,01	61,27
Taux (2h)	80,28	74,34	57,75	58,84	77,15
Taux (3h)	82,01	83,20	69,26	62,08	81,47

La figure III.22 montre la variation des taux de dégradation pour tous les photocatalyseurs pendant une durée de réaction de 3h.

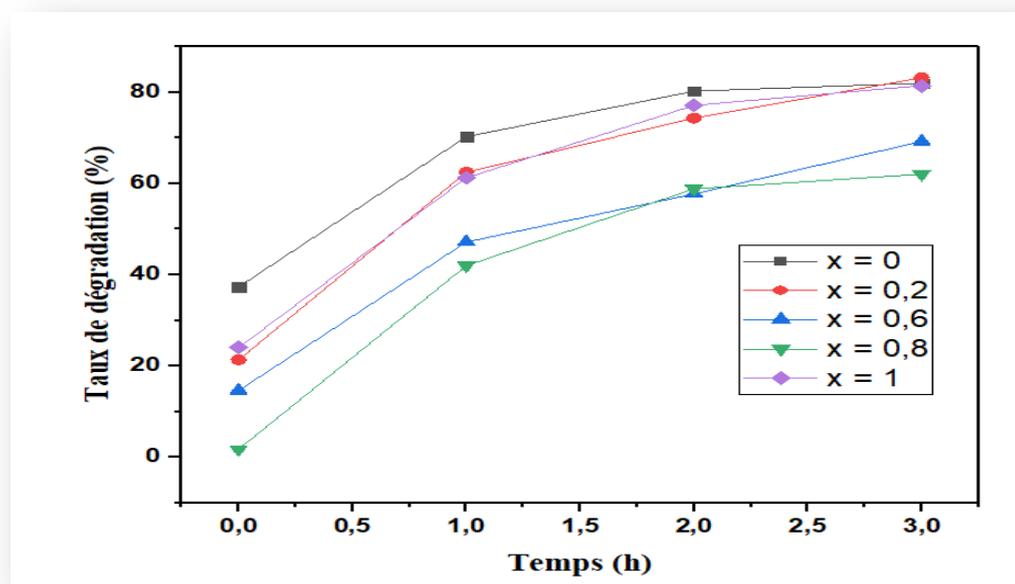


Figure III.22 : Le taux de dégradation du colorant BM en fonction du temps on utilisant comme photocatalyseur la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  ( $x = 0 ; 0.2 ; 0.6 ; 0.8$  et  $1$ ).

Les calculs ont montré que les meilleurs résultats exprimés en taux de dégradation sont obtenu pour les composés  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{CuO}_7$ ,  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_7$  et  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{ZnO}_7$  qui est supérieur à 80%. Ceci indique que ces compositions sont de bons photocatalyseurs.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] **M. Sellami et all.** Comptes rendus chimie « Article in press » D.O.I :10.1016/j.crci.2013.11.005.
- [2] **Shannon, R.D** , Acta crystallog .A32,751 ,1976 .
- [3] **HANAWALT, J.D.; RINN, H.W.; AND FREVEL, L.K. (1938)**, Chemical Analysis by X-Ray Diffraction, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 10(9), pp. 457-512.
- [4] **A. KHORSAND ZAK, W.H. ABD. MAJID. (2010)**, Characterization and X-ray peak broadening analysis in PZT nanoparticles prepared by modified sol–gel method, Ceramics International, 36, pp.1905–1910.
- [5] **M.BERRAHAL**, élaboration et caractérisation d'un composite oxide de fer / pyrochlore de formule  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}\text{CuO}_7$ , mémoire de magister, université d'Oran(2016/2017).
- [6] **M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao**, Progress in Solid State Chemistry, Volume 15, Issue 2, 1983, Pages 55-143.
- [7] **M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao**, Progress in Solid State Chemistry, Volume 15, Issue 2, 1983, Pages 55-143.
- [8] **R.L. Withers, T.R. Welberry, A.-K. Larsson, Y. Liu, L. Norén, H. Rundlöf And F. J.brink**J.Solid State Chem. 177 (2004) 231.
- [9] **A.L. Hector And S.B. Wiggin**, J. Solid State Chem. 177 (2004) 139.
- [10] **AN. Banerjee, Kundoo S, Chattopadhyay KK**, Thin Solid Films 440:5. doi: 10.1016/S0040-6090(03)00817-4CrossRefADSGoogle Scholar. (2003).
- [11] **S. Mills, Le. Hunte**, An overview of semiconductor photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem. 108 (1997) 1-35.
- [12] **S.CHAGHETMI** Etude photocatalytique et photoélectrochimique des nanofibres de  $\text{TiO}_2$  supportées sur des plaques de titane et sensibilisées par des nanoparticules de  $\text{ZnSe}$  de  $\text{CdS}$ , thèse de doctorat, université de constantine(2014).

# Conclusion générale

### Conclusion

Ce travail a pour but de synthétiser et caractériser une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule chimique  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Nous avons choisie comme méthode de synthèse la voie solide (méthode céramique).

Après avoir établi les diverses étapes de la préparation des poudres, on a caractérisé ces phases par la diffraction des rayons X (**DRX**), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**) et la microscopie électronique à balayage (**MEB**). Par la suite on étudier l'effet de ses produits synthétisés comme photocatalyseurs sur la dégradation du colorant **BM**.

Les différentes méthodes d'analyse exploitées ont permis de tirer les conclusions suivantes :

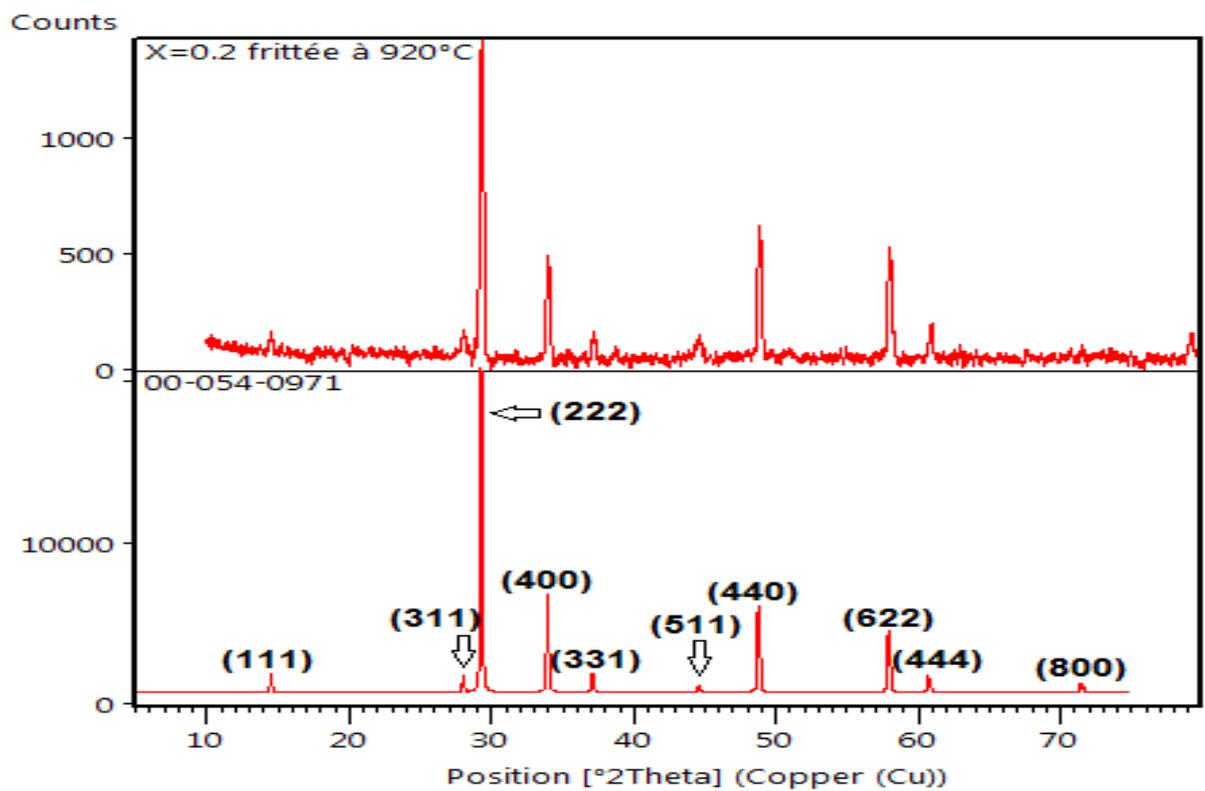
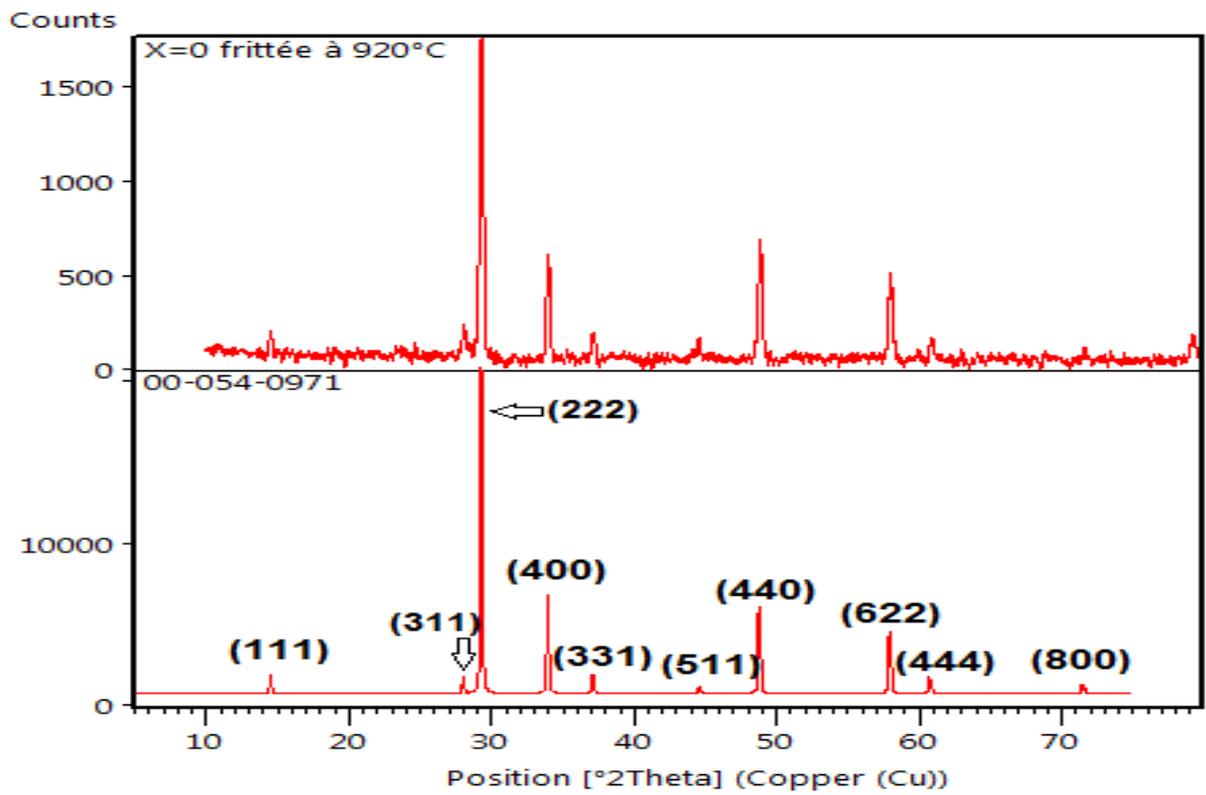
- L'analyse par diffraction des rayons **X** confirme l'existence d'une solution solide totale. Dans tout le domaine de substitution, la structure pyrochlore est présente à la température de synthèse de **920°C**.
- Les diffractogrammes des différents échantillons frittés à **920°C** montrent que toutes les compositions choisies pour cette étude ont une structure cubique de groupe d'espace **Fd3m**.
- L'affinement du paramètre de maille « **a** » par logiciel Celref montre une augmentation continue avec le pourcentage de dopage en zinc.
- La taille moyenne des grains calculés par la méthode de Schereur varient entre **110 nm** et **52 nm**.
- L'étude de la densité et la porosité de toutes les compositions frittées à **920°C** montre que la composition avec un taux de dopage de **80%** en Zinc présente une valeur maximale de la densité (**6,8297g/cm<sup>3</sup>**) et une faible porosité (**4.1042%**). Elles nous laissent prétendre qu'elle aura de meilleures propriétés.
- L'analyse infrarouge (**IR**) pour les différentes compositions frittées à **920°C** montre la présence d'une bande de vibration entre **500** et **600 cm<sup>-1</sup>** caractéristique de la liaison métal-oxygène qui est propre aux liaisons des composés de type pyrochlore.
- A partir de L'analyse des échantillons par la Microscopie Electronique à Balayage (**MEB**), une structure agglomérée à été observée, avec une distribution irrégulière, ainsi que des formes uniformes sont représentées.

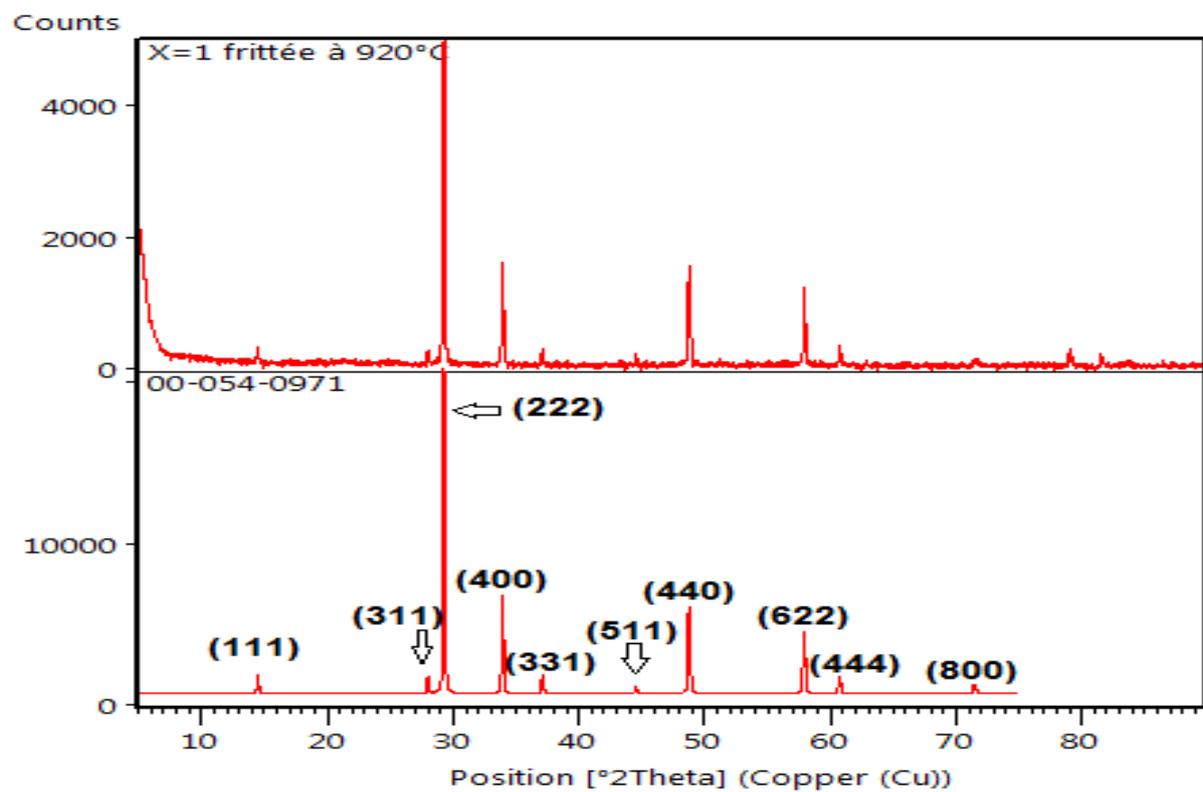
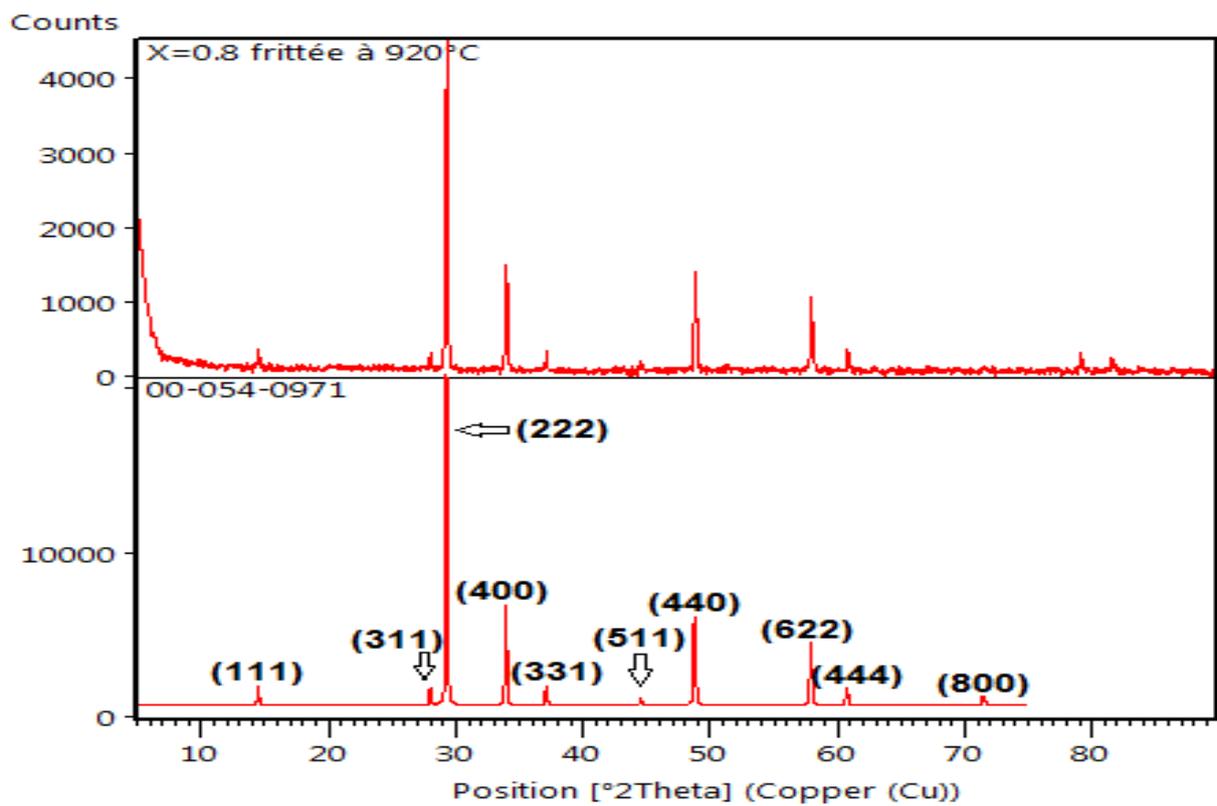
## Conclusion générale

---

Les composés synthétisés de la solution solide  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  ont été utilisés comme des catalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène (**BM**) sous irradiation solaire. Cette étude a été suivie par spectroscopie UV-visible. La réduction de l'intensité des bandes d'absorption du **BM** indique la dégradation du colorant. La meilleure dégradation a été obtenue pour les composés  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{CuO}_7$ ,  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_7$  et  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{ZnO}_7$  qui est supérieur à **80%**. Ceci indique que ces compositions peuvent être utilisées comme catalyseurs pour l'élimination du **BM** d'une manière efficace.

## Annexe





**Bi<sub>1.5</sub>Nb<sub>1.5</sub>Cu O<sub>7</sub> (T=920 C°)**

Final values : (Standard errors on 2nd line)

-----

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	10.5422	10.5422	10.5422	90.00	90.00	90.00	1171.65

0.0000	0.00000	0.0045	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.498
--------	---------	--------	--------	--------	-------	-------	-------	-------

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	1	14,511	14,511	14,5538	-0,0428
1	1	3	28,0846	28,0846	28,0735	0,0111
2	2	2	29,3254	29,3254	29,3492	-0,0238
0	0	4	33,9964	33,9964	34,0176	-0,0212
3	1	3	37,1625	37,1625	37,1765	-0,014
3	3	3	44,646	44,646	44,6665	-0,0205
0	4	4	48,857	48,857	48,873	-0,016
3	1	5	51,3007	51,3007	51,2706	0,0301
2	2	6	58,0191	58,0191	58,0364	-0,0173
4	4	4	60,8769	60,8769	60,8829	-0,006
0	0	8	71,6519	71,6519	71,6113	0,0406
6	2	6	79,2278	79,2278	79,2158	0,012

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0250

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref : 0.0239

**Bi<sub>1.5</sub>Nb<sub>1.5</sub>Cu<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>O<sub>7</sub> (T=920 C°)**

Final values : (Standard errors on 2nd line)

-----

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	10.5481	10.5481	10.5481	90.00	90.00	90.00	1173.61
0.0000	0.00000	0.0048	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.533

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	1	14,5465	14,5465	14,5456	0.0009
1	1	3	28,0776	28,0776	28,0575	0,0201
2	2	2	29,3419	29,3419	29,3324	0,0095
0	0	4	34,0193	34,0193	33,9981	0,0212
3	1	3	37,1821	37,1821	37,155	0,0271
1	1	5	44,6371	44,6371	44,6403	-0,0032
0	4	4	48,8619	48,8619	48,8439	0,018
5	1	3	51,2511	51,2511	51,2399	0,0112
4	2	4	52,0141	52,0141	52,0207	-0,0066
2	2	6	58,0383	58,0383	58,001	0,0373
4	4	4	60,8882	60,8882	60,8454	0,0428
6	2	4	66,2319	66,2319	66,3157	-0,0838

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0336

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.03

**Bi<sub>1.5</sub>Nb<sub>1.5</sub>Cu<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>O<sub>7</sub>**

Final values : (Standard errors on 2nd line)

-----  
Zero Lambda a b c alpha beta gamma volume  
0.000 1.54190 10.5511 10.5511 10.5511 90.00 90.00 90.00 1174.62  
0.0000 0.00000 0.0032 0.0000 0.0000 0.000 0.000 0.000 0.357

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	1	14,542	14,542	14,5414	0.0006
3	1	1	28,074	28,074	28,0492	0,0248
2	2	2	29,3472	29,3472	29,3238	0,0234
0	0	4	34,0147	34,0147	33,988	0,0267
3	1	3	37,1698	37,1698	37,1439	0,0259
0	4	4	48,8708	48,8708	48,8289	0,0419
6	2	2	57,9817	57,9817	57,9827	-0,001
4	4	4	60,8272	60,8272	60,826	0,0012
0	0	8	71,521	71,521	71,5414	-0,0204
6	2	6	79,1143	79,1143	79,1356	-0,0213
0	4	8	81,5943	81,5943	81,6179	-0,0236

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0239

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.0228

**Bi<sub>1.5</sub>Nb<sub>1.5</sub>Zn O<sub>7</sub>(T= 920 C°)**

Final values : (Standard errors on 2nd line)

-----

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	10.5587	10.5587	10.5587	90.00	90.00	90.00	1177.16
0.0000	0.00000	0.0018	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.199

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	1	14,5305	14,5305	14,5309	-0.0004
3	1	1	28,0359	28,0359	28,0286	0,0073
2	2	2	29,3168	29,3168	29,3022	0,0146
0	0	4	33,9819	33,9819	33,9628	0,0191
3	1	3	37,1411	37,1411	37,1162	0,0249
0	4	4	48,8062	48,8062	48,7915	0,0147
6	2	2	57,9326	57,9326	57,937	-0,0044
4	4	4	60,7738	60,7738	60,7776	-0,0038
0	0	8	71,4748	71,4748	71,482	-0,0072
6	2	6	79,0578	79,0578	79,0675	-0,0097
0	4	8	81,5357	81,5357	81,5467	-0,011

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0133

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.012

# Résumé

---

## Résumé

L'objectif principal de ce travail de mémoire repose sur la synthèse par voie solide et la caractérisation structurale et morphologique des matériaux de type pyrochlore de formule chimique générale  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ . Nous avons confirmés par l'analyse DRX la formation de la structure pyrochlore possédant un système cristallin cubique de groupe d'espace **Fd3m**. L'affinement de paramètre de maille « **a** » a révélé une augmentation de ce paramètre en fonction de la fraction (**x**) de substitution, sachant que (**x**) varie entre  $0 \leq x \leq 1$ . L'analyse par infrarouge nous a confirmé la présence de principales bandes caractérisant la phase cubique pyrochlore, et l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré la présence des grains de différentes tailles, variant entre **26  $\mu\text{m}$**  et **2  $\mu\text{m}$** .

Les composés synthétisés ont été utilisés comme des catalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène. Le temps est le facteur qui a été examiné pour suivre le processus de dégradation. L'étude a bien indiqué que les meilleurs rendements ont été obtenus avec les composés pyrochlore  **$\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{CuO}_7$** ,  **$\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_7$**  et  **$\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{ZnO}_7$** .

**Mot clés :** Oxyde, Pyrochlore, photocatalyse, UV-visible, BM.

## Abstract:

The main objective of this work of memory rests on the solid synthesis and the structural and morphological characterization of the pyrochlore type materials of general chemical formula  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ . We confirmed by the **XRD** analysis the formation of the pyrochlore structure possessing a cubic crystalline system of space group **Fd3m**. The mesh parameter refinement "**a**" revealed an increase of this parameter as a function of the substitution fraction (**x**), knowing that (**x**) varies between  $0 \leq x \leq 1$ . Infrared analysis confirmed the presence of the main bands characterizing the pyrochlore cubic phase, and analysis by scanning electron microscopy (**SEM**) showed the presence of grains of different sizes, ranging between **26  $\mu\text{m}$**  and **2  $\mu\text{m}$** .

The synthesized compounds have been used as catalysts for the degradation of methylene blue. Time is the factor that has been examined to follow the degradation process. The study indicated that the best yields were obtained with pyrochlore compounds  **$\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{CuO}_7$** ,  **$\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_7$**  and  **$\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{ZnO}_7$** .

**Key words:** Oxide, Pyrochlore, Photovoltaic, Visible UV, BM.