



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de Sciences de la matière

Filière de chimie

Chimie des matériaux

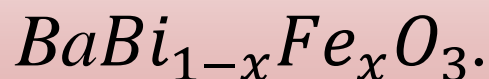
Réf. :

Présenté et soutenu par :

Ahlem Ksouri et Sonia Kaddour

Le : 24/09/2020

SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES



Jury :

Mlle. OUAKKAF AMIRA	M.C. « B » Université Med Khider-Biskra	Président
Mr. DJANI FAÏÇAL	M.C. « A » Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Mlle. MADOUÏ NADIA	M.C. « B » Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Au nom de DIEU le Clément et le Miséricordieux Louange à ALLAH le tout-puissant en tout premier lieu, nous remercions le bon DIEU, tout puissant, de nous donner la force, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Au terme de ce modeste travail, nous ressentons aussi bien la joie que le devoir de remercier tous ceux et toutes celles qui nous ont aidé de près ou de loin à l'élaboration de la présente étude et qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à notre formation scientifique.

A notre encadreur,

A Mr. DJANI FAIÇAL maître de conférences de classe A à l'université de Biskra, pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il nous a accordé ainsi que pour ses précieux conseils qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Au Président du Jury,

A Mlle. OUAKKAF AMIRA Président du jury maître de conférences de classe B, qui nous a fait l'honneur de présider notre jury.

Hommage respectueux.

A Mlle. MADOUÏ NADIA maître de conférences de classe B, pour avoir accepté d'être membre du jury et d'évaluer ce travail. Vifs remerciements.

Afin de n'oublier personne, nous vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui nous ont aidés à la réalisation de ce modeste mémoire surtout nos collègues étudiants en doctorat, Djamel Eddine et Wissam.



Merci

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

Aux êtres les plus chers que j'ai au monde ; *Mes parents.*

« Si je pouvais fleurir la terre de roses, si je pouvais illuminer le ciel entier d'étoiles scintillantes, je ne saurais jamais vous rendre,
même un peu le bonheur et la lumière que vous avez toujours été dans ma vie ».

A Mes chers frères : *Islem, Zoubir*

A Mes chères sœurs : *Imen, Houda, Wafa*

A ma chère amie : *Sonia*

A tous mes professeurs qui m'ont transmis le meilleur de leur savoir.

A toutes mes amies.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers *parents* qui ont fait preuve de beaucoup de patience et sacrifice

A Ma cher frère : *Saad*

A Mes chères sœurs : *Latifa, Ismahane, Imen, Radhia*

À ma très chère personne et meilleure amie : *Ahlem*

A toutes mes amies.

Sommaire

Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations	
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
CHAPITRE I :ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I.1. Introduction.....	4
I.2. Cristallochimie des oxydes a structure pérovskite	4
I.2.1. Généralités	4
I.2.2. Structure pérovskite idéal.....	5
I.2.3. Stabilité de la structure pérovskite	7
I.2.4. Types de pérovskites cristallines.....	8
I.2.4.1. Pérovskite tétragonale	8
I.2.4.2. Pérovskite Rhomboédrique	8
I.2.4.3. Pérovskite Orthorhombique	9
I.2.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	9
I.2.4.5. Polymorphisme	9
I.3. L'oxyde mixte $BaBiO_3$	9
I.3.1. Généralités	9
I.3.2. Les Propriétés	11
I.3.2.1. Propriétés électrique	11
I.3.2.2. Propriétés photocatalyse	13
I.4. La photocatalyse.....	14
I.4.1. Définition et Historique	14
I.4.2. Le principe	15
I.4.3. Les Applications	16
Références bibliographiques	18
CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHES ET TECHNIQUE DE CARACTIRISATION PHYSICO-CHIMIQUE:	21
II.1. Introductiuon	21
II.2. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes	21
II.2.1. Introduction	21
II.2.2. La méthode sol gel.....	21
II.2.2.1 Généralité.....	21

Sommaire

II.2.2.2. Principe du procédé sol gel.....	21
II.2.2.3. Terminologie.....	23
II.3. Techniques de Caractérisation	24
II.3.1. Diffraction des rayons X (méthode des poudres)	24
II.3.1.1. Principe de fonctionnement	24
II.3.1.2. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre	25
II.3.2. Analyse thermogravimétrie	26
II.3.3. Spectroscopie Infra Rouge (IR)	27
II.3.3.1. L'analyse de spectre infrarouge	28
II.3.4. La microscopie Électronique à Balayage (MEB)	28
II.3.5. Spectroscopie UV-Visible	29
II.3.5.1. Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT	30
Références bibliographiques	32
CHAPITRE III :SYNTHESE ET CARACTERISATION DES OXYDES $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) .	34
III .1. Introduction.....	34
III.2. Préparation des oxydes $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$	34
III.2.1. Produits de départ.....	34
III.2.2. Méthode de synthèse	35
III.3. Caractérisation des poudres de $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$	40
III.3.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR).....	40
III.4. Études précédentes de la caractérisation de composé $BaBiO_3$	43
III.4.1. Analyse par la diffraction des rayons X	43
III.4.2. Analyse par IR.....	44
III.4.3. Analyse par microscopie électronique à balayage	45
Références bibliographiques	47
conclusion générale	48

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 :Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale.....	5
Figure I.2 : représentations de la structure pérovskite cubique ABO_3	6
Figure I.3: Dans la pérovskite cubique ABO_3 , les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure	7
Figure I.4 : Angle d'inclinaison pour BiO_6 octaèdre à $BaBiO_3$	10
Figure I.5 :Résistivité électrique en fonction de la température pour un cristal de $BaPb_{0.8}Bi_{0.2}O_3$	11
Figure I.6 : Diagramme de phase proposé pour le système $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ avec groupes d'espace.....	12
Figure I.7 :Diagramme de phases proposé pour le système $Ba_{1-x}K_xBiO_3$	12
Figure I.8 :Dégradation photocatalytique de la rhodamine B et évolution de l'hydrogène sur des photocatalyseurs $BaBiO_3$ sous lumière visible	14
Figure I.9 : Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur.....	16

Chapitre II

Figure II.1 :Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel	22
Figure II.2 :Le Procédé Sol Gel.....	23
Figure II.3 :Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel	24
Figure II.4 :Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)	25
Figure II.5 :L'appareille de la diffraction des rayons X (MiniFlex 600 RigaKu)	26
Figure II.6 :Appareil ATD-ATG de marque LINSEIS STA 2400.	27
Figure II.7 :Instrumentation de la spectroscopie infrarouge (type Shimadzu)	28
Figure II.8 :Appareil MEB de type TESCAN VEGA3	29
Figure II.9 :Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance	30
Figure II.10 :Spectromètre UV-visible de type Uviline 9400	31

Chapitre III

Figure III.1 :Organigramme de synthèse des oxydes $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$ par la méthode sol-gel.	36
Figure III.2 :Les différentes étapes de préparation de l'oxyde $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$	39
Figure III.3 :Les spectres infrarouges de $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) (avant calcination).....	42
Figure III.4:DRX de $BaBiO_3$ calciné à $T= 800^\circ C$	43
Figure III.5:Diffractogramme de $BaBiO_3$ calcinée à $T= 800^\circ C$ [4].	44
Figure III.6 : Spectres infrarouges du bismuthate de baryum [3].	45
Figure III.7: MEB de $BaBiO_3$ préparé par sol gel [4].	46

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 :Positions atomiques dans la phase cubique pérovskite $Pm\bar{3}m$	6
Tableau I.2 :Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t	8
Tableau I.3 :Comparaison de l'activité photocatalytique de différents oxydes Bi-basés sous irradiation à la lumière visible [31].....	13

Chapitre III

Tableau III.1 :Matériaux de départ et l'agent complexant	35
Tableau III.2 :Quantités des précurseurs (en g) dissoutes séparément dans l'eau distillé ($V_T=547ml$) pour 0,02 mol d'oxyde.	35

Abréviations

ABO₃	Oxyde de type pérovskites
AB₂O₄	Oxyde de type spinelles
A₂B₂O₇	Oxyde de type pyrochlores
COV	Composés organiques volatils
DRX	Diffraction des rayons X
d_(hkl)	Distance entre les plans réticulaires
ASTM	American society testing materials
IR	Spectroscopie Infra Rouge
KBr	Bromure de potassium
ATG	Analyse thermogravimétrique
UV-Vis	Ultraviolet –visible
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
A	Absorbance

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Beaucoup de domaines de l'industrie chimique moderne sont basés sur les oxydes métalliques mixtes dont les oxydes de type pérovskite en raison de leur grande stabilité, leur excellente activité d'oxydation, leur prix le moins cher. Ils ont diverses applications en raison de leurs propriétés électroniques, catalytiques, optiques et magnétiques. Les oxydes de type Pérovskite ont la formule générale ABO_3 où A peut-être un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, B peut être un métal de transition. Les ions métalliques au site A et/ou B peuvent être partiellement substitués par d'autres ions métalliques [1].

Les propriétés des oxydes type pérovskite ABO_3 reliée à la nature des ions A et B et de leur état de valence. En générale, les ions du site A sont catalytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.) [2].

L'un des matériaux pérovskites, le baryum de bismuth $BaBiO_3$ (BBO) a attiré une attention particulière pour une large gamme d'applications dans le domaine électrique et les isolants topologiques [3, 4,5] et des recherches récentes ont attiré l'attention aussi sur l'activité photocatalytique de BBO, comme le fractionnement photocatalytique des molécules d'eau et la dégradation de Rhodamine et des composés organiques [4, 6,7].

À ce jour, des études approfondies ont été réalisées pour améliorer les propriétés de BBO au moyen de l'introduction des ions métalliques dans le site A ou/et le site B dans le réseau ABO_3 . Motivé par ces études, le dopage en ions métalliques pourrait être considéré comme une méthode efficace pour améliorer également son activité photocatalytique.

Le but de notre travail est la synthèse par la méthode sol-gel et la caractérisation des oxydes mixtes de formule $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) par différentes techniques (DRX, MEB, IR, U-Vis) et l'étudier l'effet de substitution du bismuth par le fer sur les propriétés structurales, et photocatalytiques.

Notre travail est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est une mise au point un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes de type pérovskite et généralité sur les propriétés d'oxyde BaBiO et les applications photocatalyse.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales : méthode de préparation, techniques de caractérisation physico-chimiques des matériaux utilisées.
- Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des oxydes $\text{BaBi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$), leurs caractérisations physico-chimiques, ainsi à l'étude de teste photocatalytique pour la dégradation des colorants organiques.

Enfin, notre travail se termine par une conclusion générale englobant les principaux résultats obtenus et les perspectives.

Références bibliographiques

- [1] Abdelhakim Benaicha, synthèse et propriétés des oxydes $\text{La Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2018).
- [2] Haliouche Abdelhak, Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $\text{La Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, mémoire de magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [3] Fanta Legesse et al. Synthesis and Characterization of BaBiO_3 Perovskite through Chemical Route. *Sci. Technol. Arts Res. J.*, Jan-March 2015, 4(1): 80-83.
- [4] N.V. Barkovskii. Physico-Chemical Bases of BaBiO_3 Perovskite Synthesis. *Russian Journal of General Chemistry*, 2019, Vol. 89, No. 2, pp. 173–184.
- [5] Arthur W. Sleight. Bismuthates: BaBiO_3 and related superconducting phases. *Physica C* 514 (2015) 152–165.
- [6] Junwang Tang, Zhigang Zou, and Jinhua Ye. Efficient Photocatalysis on BaBiO_3 Driven by visible Light. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 12779-12785.
- [7] A.M. Huerta-Flores et al. Visible-light-driven BaBiO_3 perovskite photocatalysts Effect of physicochemical properties on the photoactivity towards water splitting and the removal of rhodamine B from aqueous systems. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 368 (2019) 70-77.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux. [1]

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles : [1]

- ***Les pérovskites*** : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, par exemple : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaBiO_3$.
- ***Les spinelles*** : des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formées des cations A^{2+} et B^{3+} cas de (Co_3O_4) et des spinelles formées des cations A^{4+} et B^{2+} ($MnCo_2O_4$).
- ***Les pyrochlores*** : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

1.2. Cristallochimie des oxydes à structure pérovskite

1.2.1. Généralités

Le terme (pérovskite) vient du nom de minéralogiste russe Lev Alekseevich Perovski (1752-1856) [2] qui a étudié ces composés dont la formule générale est ABX_3 . Pour laquelle A est un alcalin ; un alcalino-terreux ou une terre rare ; B un métal de transition et X représente l'oxygène ; le soufre ou un halogène. La pérovskite, oxyde de titanate de calcium $CaTiO_3$, cristal ionique massif fut découverte en 1839 par le minéralogiste allemand Gustave Rose puis il s'est étendu à un nombre important d'oxydes cristallins et de cristaux ioniques massifs présentant une structure cristalline similaire.

Toutes ces variétés de compositions chimique et de symétrie structurales; font des structures pérovskite d'excellents matériaux multifonctionnel; applicables dans des domaines très variés tels que l'automobile; l'aérospatial; les mémoires ... de plus; la possibilité de les doper la présence de magnétisme de distorsions structurales du type Jahn_Teller ainsi que l'ouverture de gap entre les bandes d'énergie accroissent encore davantage les divers propriétés observées dans cette famille de matériaux [3.4]

I.2.2. Structure pérovskite idéal

La plupart des composés de formule ABO_3 cristallisent dans la structure pérovskite, qui correspond à la structure type $CaTiO_3$. Dans le cas idéal, cette structure est cubique de groupe d'espace $Pm3m$ [1], où B est placé au centre du cube entouré de huit ions de A qui sont situés au sommet du cube et six ions O^{2-} , formant un octaèdre, occupent les centres des faces [5].

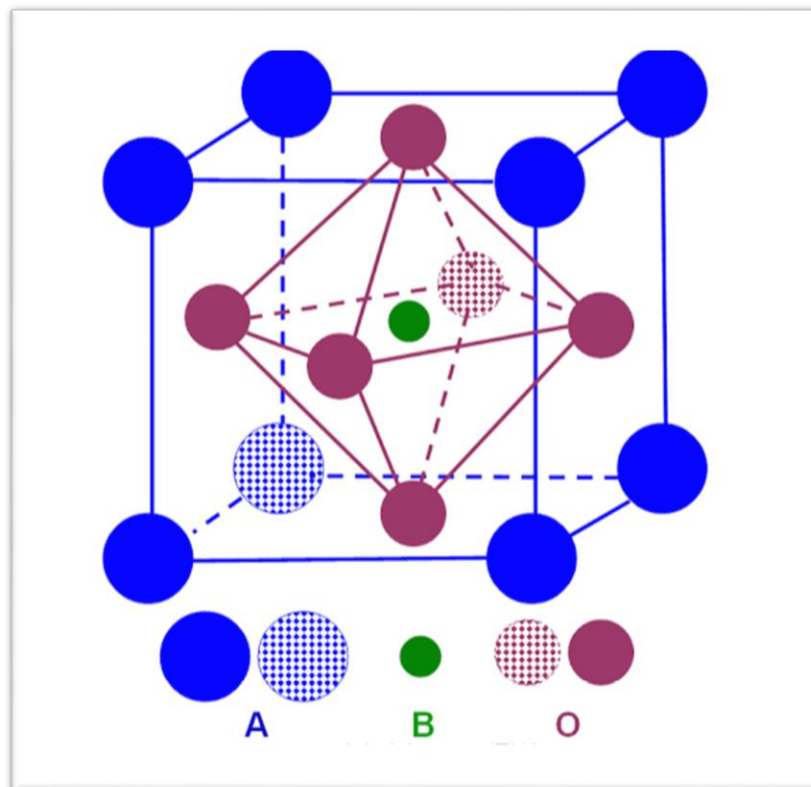


Figure I.1: Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale.

Généralement il y a deux représentations distinctes mais équivalentes qui diffèrent par le choix de l'origine de la maille (**Figure I.2**). Si l'atome A choisi comme origine, les atomes

d'oxygène occupent les centres des faces du cube (**Figure 1.2a**). Si l'origine de la maille est un atome B, les atomes d'oxygène sont situés au milieu de chacune des arêtes (**Figure 1.2b**). Les coordonnées cartésiennes réduites dans ces deux représentations de la structure pérovskite cubique sont données dans le **Tableau I.1**. Du point de vue structural, les deux représentations sont reliées par une traduction du vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$ [6].

Tableau I.1 : Positions atomiques dans la phase cubique pérovskite $Pm\bar{3}m$.

Origine : A (Figure 2a)	Origine : B (Figure 2b)
A (0, 0,0)	B (0, 0,0)
B (0.5 ,0.5, 0.5)	A (0.5 ,0.5, 0.5)
$O_1(0 ,0.5, 0.5)$	$O_1(0.5, 0, 0)$
$O_2(0.5, 0, 0.5)$	$O_2(0 ,0.5, 0)$
$O_3(0.5 ,0.5, 0)$	$O_3(0, 0, 0.5)$

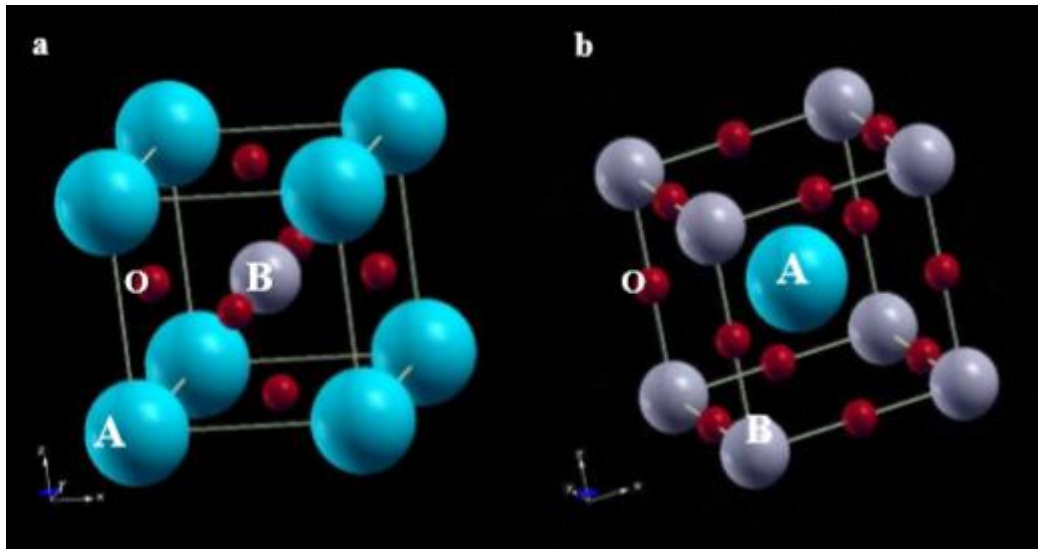


Figure 1.2: représentations de la structure pérovskite cubique ABO_3 .

I.2.3. Stabilité de la structure pérovskite

L'existence et la stabilité de cette structure, pour une large gamme de rayons ioniques, est déterminée de manière intuitive par des considérations stériques. En effet, la taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure. Les liaisons entre les oxygènes et les atomes A et B étant iono-covalentes, V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité, dit facteur de tolérance t , qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion O par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Peu de composés possèdent la structure idéale pérovskite cubique car les conditions requises sont assez restrictives. Le rayon r_A du site A doit être proche de celui de l'oxygène, $r_O = 0,140$ nm, et le rayon ionique r_B du site B doit être égal à $(\sqrt{2}-1)r_O$ [1].

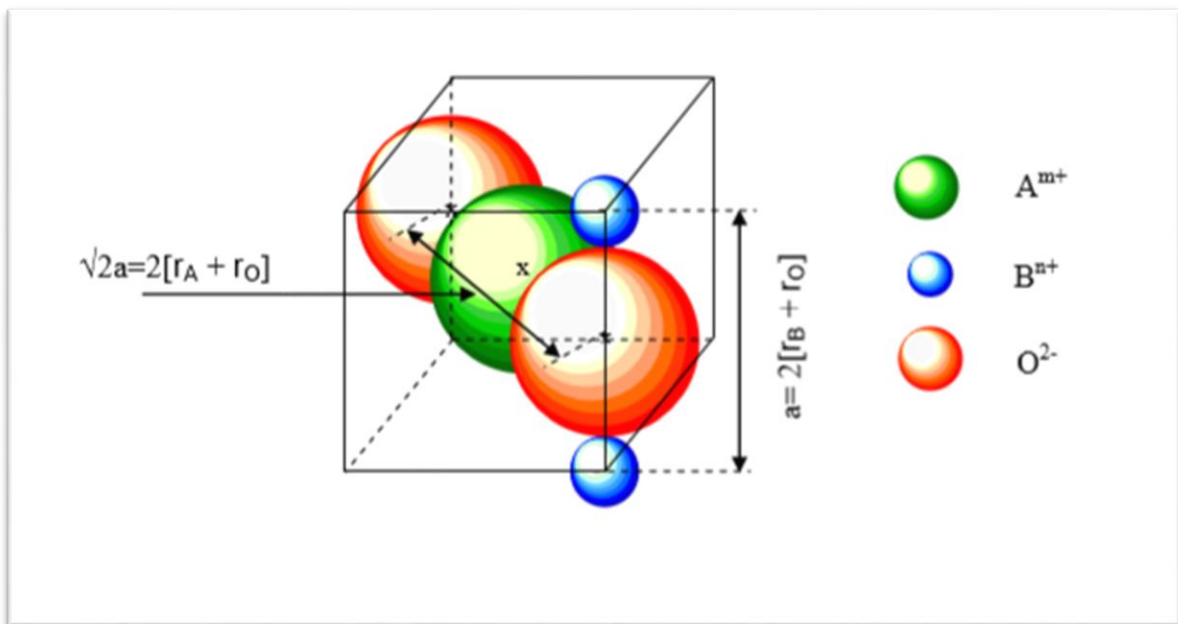


Figure I.3: Dans la pérovskite cubique ABO_3 , les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure.

Lorsque t est égal à 1, la structure est cubique. si il est peu différent de 1, une distorsion rhomboédrique $R3c$ peut apparaître. Elle correspond à une rotation des octaèdres BO_6 autour de la direction [1].

Si t s'écarte encore plus de 1 ($0.86 < t < 0.9$), le polyèdre autour des ions A est déformé, les angles B-O-B prennent alors une valeur inférieure à 180° et la symétrie devient orthorhombique (Pbnm). Lorsque $t < 0.86$, les octaèdres sont remplacés par des pyramides, le cation de transition B est alors en coordinence plan carré formant ainsi des couches de type fluorine. Pour $t > 1$, c'est la structure hexagonale qui apparaît [1].

Tableau I.2 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .

Valeur de t	$t < 0.85$	$0.85 < t < 0.9$	$0.9 < t < 1$	$t = 1$	$1 < t < 1.06$
Symétrie observée	Passage de pérovskite à fluorine	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	Hexagonale

I.2.4. Types de pérovskites cristallines

I.2.4.1. Pérovskite tétragonale :

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

I.2.4.2. Pérovskite Rhomboédrique :

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$ [1]. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont $LaAlO_3$, $PrAlO_3$, $LaNiO_3$, $LaCoO_3$.

I.2.4.3. Pérovskite Orthorhombique :

La structure $GdFeO_3$ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont :

$a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont $NaUO_3$, $NaMgF_3$, $LaYbO_3$ et un grand nombre de composés de lanthanide de type : $LnCrO_3$, $LnGaO_3$, $LnFeO_3$, $LnMnO_3$, $LnRhO_3$...Etc [1].

I.2.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) monocliniques ou ($AgCuO_3$ et $CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple les phases de-type $GdFeO_3$ ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo-maille monoclinique [1].

I.2.4.5. Polymorphisme :

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

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique [1].

I.3. L'oxyde mixte $BaBiO_3$

I.3.1. Généralités

$BaBiO_3$ a été synthétisé pour la première fois en 1963[7], qui appartient à la famille cristallographique de pérovskite (Robert M. Hazen, 1998) est connue par sa distorsion de charge, c'est-à-dire que Bi occupe deux sites distinctifs ayant une longueur de liaison de $Bi(1)-O = 2.28 \text{ \AA}$ et $Bi(2)-O = 2.12 \text{ \AA}$ (Sven Larsson, 1996).

Ces différences de distance sont à l'origine de la disproportion de charge survenue de la façon dont $2Bi^{4+} = Bi^{3+} + Bi^{5+}$, ce qui se traduit par la propriété isolante de ce composé [8].

$BaBiO_3$ est la première pérovskite avec une structure où les ions du même élément, le bismuth, sont ordonnés. Selon les données de diffraction des rayons X et des neutrons [9], et le $BaBiO_3$ monoclinique (groupe d'espace $I2/m$) existe à température ambiante et lors du chauffage subit des transformations de phase en phase rhomboédrique $R\bar{3}$ à $\sim 130^\circ\text{C}$ et de $R\bar{3}$ à $Fm\bar{3}m$ phases cubique à $\sim 480^\circ\text{C}$ [10].

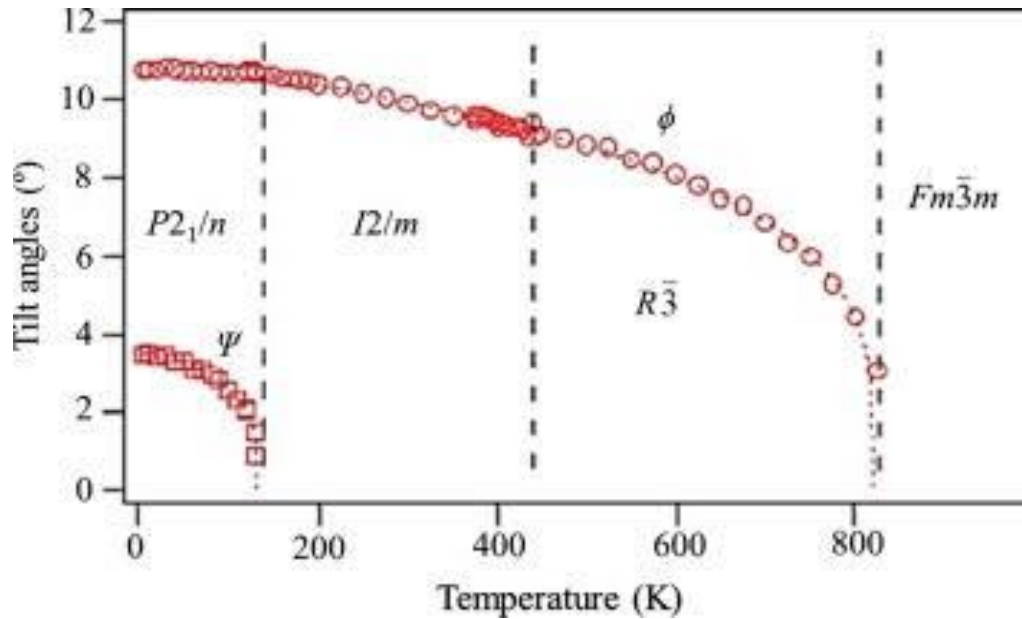


Figure I.4 : Angle d'inclinaison pour BiO_6 octaèdre à $BaBiO_3$ [11].

Toutes les méthodes de synthèse monoclinique de $BaBiO_3$ peuvent être divisées en types en phase solide [12–13], hydro-thermique [10] et sol-gel [14, 15,16]. Des méthodes de fusion et hydrothermales ont été appliquées pour faire croître des cristaux de $BaBiO_3$.

Selon les données publiées disponibles, les conditions expérimentales pour les synthèses de $BaBiO_3$ sont essentiellement différentes. Cet oxyde a été obtenu à partir de divers composés du baryum : BaO [17, 18], BaO_2 [19, 20–21], $BaCO_3$ [12, 22, 23, 24], $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ et BaO_2 [10], et $Ba(NO_3)_3$ [25-26]. Dans la plupart des ouvrages, l'oxyde Ba_2O_3 a été utilisé pour la synthèse, où l'hydrate de cristal $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ a servi de source de bismuth.

I.3.2. Les Propriétés

I.3.2.1. Propriétés électriques :

Le $BaBiO_3$ cubique a un nombre impair d'électrons dans chaque cellule unitaire et il devrait être un métal, du modèle de bande électronique simple, car la valence moyenne de Bi est de 4+, c'est-à-dire composée principalement de Bi 6s orbital devrait être à moitié remplie [8]. Cependant, $BaBiO_3$ expérimentalement (Takuya Hashimoto et al, 2008) est considéré comme un semi-conducteur de type P avec une faible concentration de supports de charge [27]. La largeur optique de la zone interdite $BaBiO_3$ est de 2,05 eV [28].

Mais, le dopage du père A ou B supprime les ondes de densité de charge pour produire les phases supraconductrices métalliques (Shen et al, 1990) ce qui signifie que la propriété semi-conductrice doit être changée en semi-métallique ou métallique par modification de la structure cristalline à une symétrie plus élevée avec un seul Bi site [8].

L'une des méthodes probables est une substitution partielle de cations à $BaBiO_3$. Il a déjà été signalé que la substitution K du site Ba ou Pb l'un des sites Bi entraîne une variation de la structure cristalline vers une symétrie plus élevée accompagnée d'une transition semi-conducteur – métal et qu'une transition supraconductrice est également observée dans Ba et $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ($x= 0,1 - 0,35$). On peut conclure que l'état chimique de Bi a été affecté par la substitution de cation entraînant une variation de la structure cristalline et des propriétés de conduction électrique (Takuya Hashimoto et al, 2008) [8]. La supraconductivité à haute température du K dopé dans le site Ba et du Pb dopé dans le site Bi a rendu ce composé très intéressant.

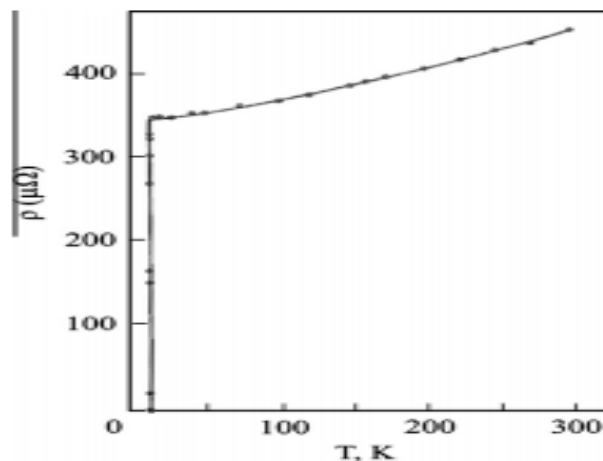


Figure I.5: Résistivité électrique en fonction de la température pour un cristal de $BaPb_{0.8}Bi_{0.2}O_3$ [29].

La supraconductivité en $Ba(Pb,Bi)O_3$ sur la plage d'acomposition $0,1 < x < 0,3$ a été découverte en 1975 par Sleight et al avec un T_c maximum de 13,5K [8].

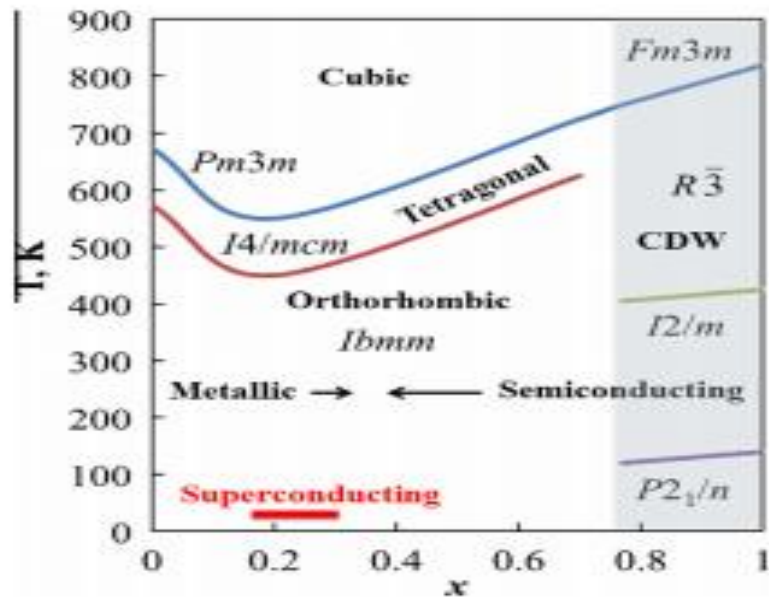


Figure 1.6: Diagramme de phase proposé pour le système $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ avec groupes d'espace.

La supraconductivité dans le $(Ba, K)BiO_3$ (pour $x = 0,4$) a été découverte en 1988 par Matthesis et ses collègues (grumann et al, 1994) [8].

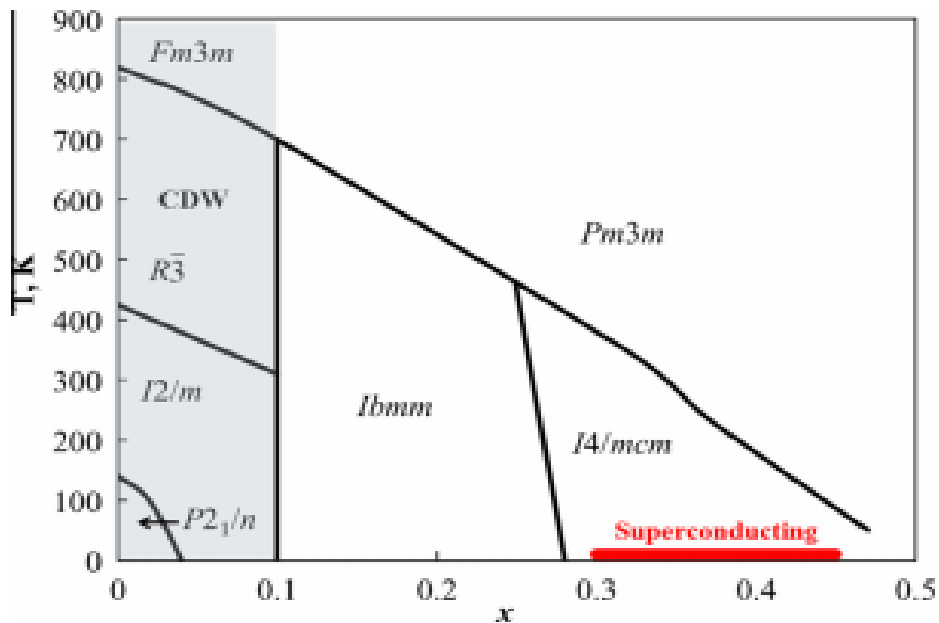


Figure 1.7: Diagramme de phases proposé pour le système $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ [30].

I.3.2.2. Propriétés photocatalyse :

L'oxyde $BaBiO_3$ peut absorber la lumière avec une longueur d'onde $\lambda < 650$ nm, qui couvre presque la région des UV à travers toute la lumière visible forte dans la lumière du soleil et l'éclairage d'une lampe intérieure. À notre connaissance, le matériau représente la bande interdite la plus étroite des photocatalyseurs à oxyde [31].

De plus, les nouvelles propriétés photochimiques du matériau sont démontrées par la décomposition photocatalytique des substances organiques (4-chlorophénol [32], aldéhyde acétique gazeux et solution aqueuse de bleu de méthylène [14]), ainsi que par la mesure du photocourant sous irradiation en lumière visible. Le mécanisme possible est également discuté sur la base du calcul théorique et des résultats expérimentaux [31].

Il est remarquable que $BaBiO_3$ ait la bande passante interdite la plus étroite parmi les photocatalyseurs d'oxyde contenant du bismuth. Par ailleurs, $BaBiO_3$ se caractérise par des potentiels adaptés d'une zone de valence et d'une zone de conductivité, et par une longue durée de vie et une grande mobilité des porteurs de charges générés par la lumière [32].

Tableau I.3 : Comparaison de l'activité photocatalytique de différents oxydes Bi-basés sous irradiation à la lumière visible [31].

a : La vitesse initiale indique la vitesse de réaction aux 20 premières minutes avec un filtre de coupure de 440 nm.

b : La vitesse initiale indique la vitesse de réaction aux 30 premières minutes avec un filtre de coupure de 420 nm.

Matériaux	Décomposition de l'acétaldéhyde (taux initial) $\mu\text{mol}/h^a$	Dégradation de MB (Taux initial) $\mu\text{mol}/h^b$
$CaBi_2O_4$	6.1×10^3	10
$ZnBi_{12}O_{20}$	2.9×10^3	0
$BaBiO_3$	7.1×10^3	81.6

Les matériaux $BaBiO_3$ est efficace pour la réaction de séparation de l'eau et la dégradation de la colorante rhodamine B dans les systèmes aqueux sous lumière visible [33].

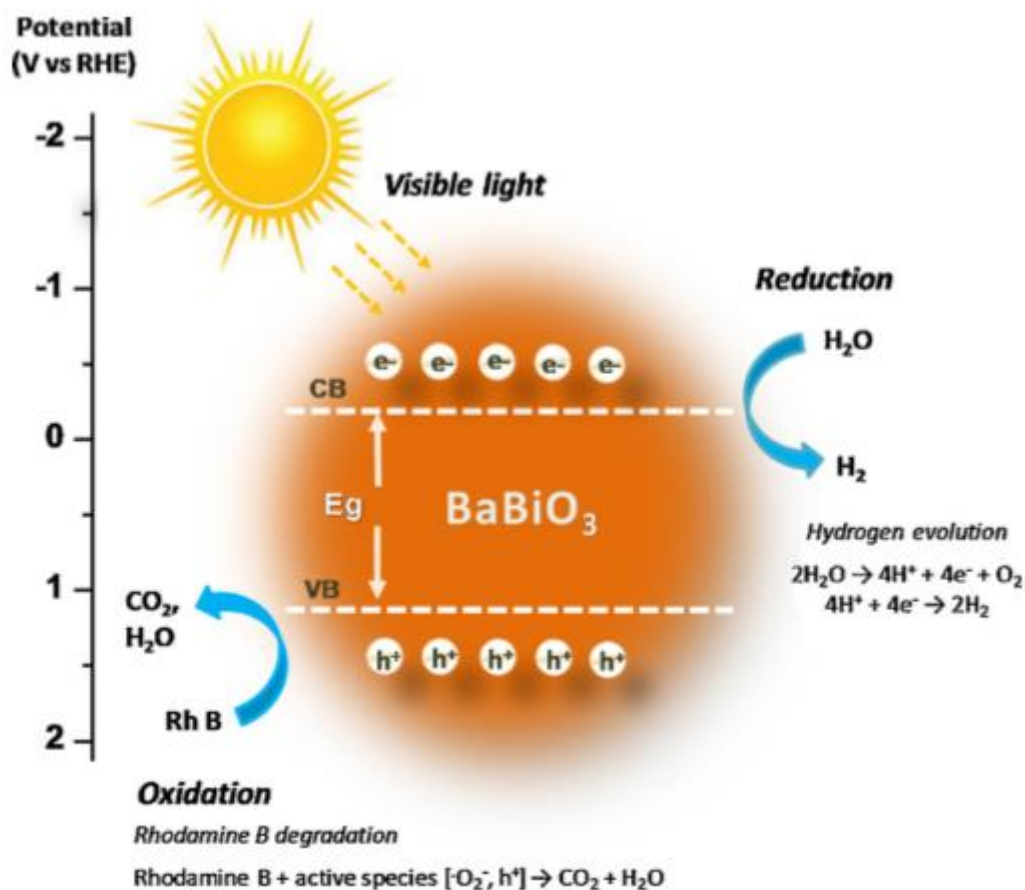


Figure 1.8: Dégradation photocatalytique de la rhodamine B et évolution de l'hydrogène sur des photocatalyseurs BaBiO₃ sous lumière visible [33].

1.4. La photocatalyse

1.4.1. Définition et Historique

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement, il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur [34].

Historiquement, la première publication admettant le terme « Photocatalyse » dans son titre remonte à 1911 dans un journal allemand par Bruner et al [35]. Cette publication a traité de la dégradation de l'acide oxalique sous illumination en présence de sels d'uranium.

Entre 1918 et 1927, Baur et al [36] ont montré l'oxydation et/ou la réduction de substrat (AgNO_3) par une suspension d'oxyde de zinc (ZnO) irradiée sous lumière solaire.

En France, la photocatalyse fut introduite par Marc Landau en 1913[37,38], ainsi développée en Europe avec le travail de Hauffe et Doerffler sur l'oxydation du CO en présence de ZnO publié en anglais dans Journal of Catalysis [39, 40] ...etc.

I.4.2. Le principe

En photocatalyse hétérogène, il existe cinq étapes réactionnelles [41] :

1. Transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur, c'est ce qu'on appelle la diffusion des matériaux.
2. Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur.
3. Réactions de surface (la photoréaction).
4. Désorption des produits de la réaction.
5. Transfert des produits réactionnels vers la phase fluide.

La spécificité de la photocatalyse hétérogène par rapport à la catalyse hétérogène réside dans l'étape (3) qui nécessite une activation du photocatalyseur par absorption des photons [34].

La Figure 1.9 présente le principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le dioxyde de titane (TiO_2) comme photocatalyseur.

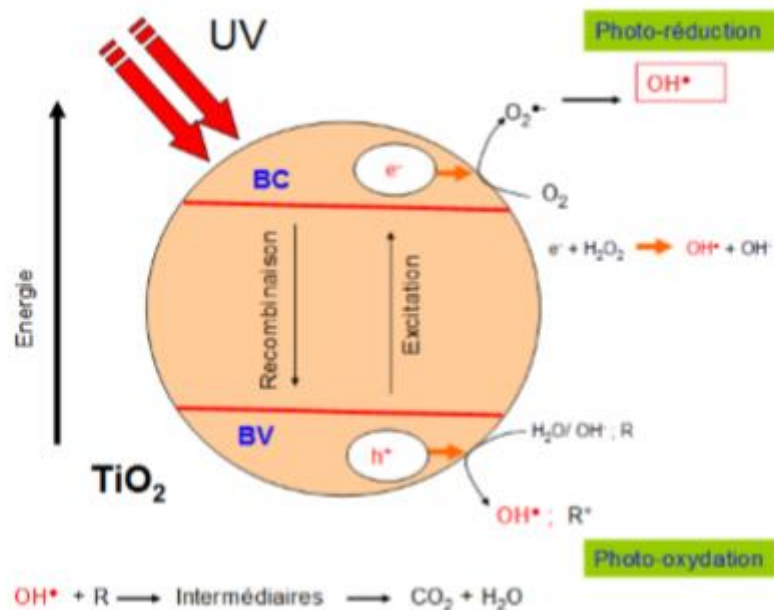


Figure I.9 : Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur.

I.4.3. Les Applications

La photocatalyse hétérogène apparaît comme un procédé de détoxification de l'eau et de l'air [42, 43]. Elle permet l'élimination de nombreux composés organiques sources de pollution tels que les engrais, les pesticides, les colorants, les solvants et les composés organiques volatils (COV) en les dégradant en espèces minérales non toxiques [44, 45].

Les applications de la photocatalyse sont nombreuses et l'objet de ce paragraphe n'est pas de présenter une liste exhaustive mais simplement d'avoir une idée des nombreuses perspectives que nous offre ce procédé : traitement de l'air et de l'eau, production d'hydrogène, chimie fine, utilisation du rayonnement solaire, décontamination et matériaux autonettoyants. Ces différentes pistes sont actuellement explorées par plusieurs chercheurs dans le domaine de la photocatalyse.

Depuis la publication de Fujishima et Honda en 1972, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène [46]. L'absorption des photons émis dans le visible par des photocatalyseurs en utilisant le rayonnement solaire présente un des enjeux majeurs dans la production d'hydrogène [47, 48].

La photocatalyse est également utilisée en chimie fine dans le but de synthétiser certaines molécules cibles en solution dans un solvant inerte. Les procédés d'oxydation sont les plus

courants pour fonctionnaliser certains réactifs notamment les alcanes et leurs produits d'oxydation [49, 50].

Enfin, on ne peut parler des applications de la photocatalyse sans évoquer le cas de la dégradation des polluants de l'air et de l'eau [51]. Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent.

Références bibliographiques

- [1] Adaika Kaltoum, Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $Cr_{1-x}Cu_xO_3$, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [2] Navrotsky, A. & Weidner, D.J ; American Geophysical Union : DC, Vol.45, (1989).
- [3] L.Ranno,A.Llobet,R.Tiron,and E.Favre-Nicolin.Applied Surface Science,188(1-2) :170-175,cited by(since 1996)50(2002).
- [4] D.M. Smyth. Annu.Rev.Mater.Sci, 15, p.329(1985).
- [5] Farida Bouremmad, Les manganites de type perovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques, Thèse de Doctorat, université de Constantine, (2010).
- [6] Boudali Abdelkader, Etude des propriétés structurales, élastique, électronique et optiques des pérovskites cubiques $LaAlO_3$ et $XTiO_3$ (X=Ca, Sr, Pb), Thèse de Doctorat, Université d'Oran, (2010).
- [7] R. Scholder, K.-W. Ganter, H. Gläser, and G. Merz, Z. Anorg. Allg. Chem. 319, 375 (1963).
- [8] Fanta Legesse et al. Synthesis and Characterization of BaBiO3 Perovskite through Chemical Route. Sci. Technol. Arts Res. J., Jan-March 2015, 4(1): 80-83.
- [9] Cox, D.E. and Sleight, A.W., Solid State Commun., 1976, vol. 19, no. 10, p. 969. doi 10.1016/0038-1098 (76) 90632-3.
- [10] Cox, D.E. and Sleight, A.W., Acta Cryst. B, 1979, vol. 35, no. 1, p. 1. doi 10.1107/S0567740879002417.
- [11] B.J. Kennedy, C.J. Howard, K.S. Knight, Z. Zhang, Q. Zhou, Structures and phase transitions in the ordered double perovskites $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$ and $Ba_2Bi^{3+}Sb^{5+}O_6$, Acta Cryst. B62 (2006) 537–546.
- [12] Bogatko, V.V and Venevtsev, J.N., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz., 1983, vol. 47, no. 4, p. 637.
- [13] Grumann, M., Balakrishnan, G., Tomy, C.V., and Mc Paul, D.K., Physica C, 1994, vol. 226, nos. 3–4, p. 288. doi 10.1016/0921-4534(94)90207-0.
- [14] Tang, J., Zou, Z., and Ye, J., J. Phys. Chem. C, 2007. Vol. 111, no. 34, p. 12779. doi 10.1021/jp0733441.
- [15] Licheron, M., Gervais, F., Coutures, J., and Choynet, J., Solid State Commun., 1990, vol. 75, no. 9, p. 759. doi 10.1016/0038-1098(90) 90241-3.
- [16] Lobo, R.P.S.M. and Gervais, F., Solid State Commun., 1996. Vol. 98, no. 1, p. 61. doi 10.1016/0038-1098(95) 00666-4.
- [17] Arpe, R. and Müller-Buschbaum, Hk., Z. Anorg. Allg. Chem., 1977, vol. 434, no. 1, p. 73. doi:10.1002/zaac.19774340107.
- [18] Kambe, S., Shime, I., Ohshima, S., Okuyama, K., and Sakamoto, K., Solid State Ionics, 1998, vol. 108, nos. 1–4, p. 307. doi 10.1016/S0167-2738 (98)00055-1.
- [19] Fesenko, E.G., Shuvaeva, E.T., and Goltsov, J.I., Kristallogr., 1972, vol. 17, no. 1, p. 419.
- [20] Uemura, Y.J., Sternlieb, B.J., Cox, D.E., Brewer, J.H., Kadono, R., Kempton, J.R., Kiefl, R.F., Kreitzman, S.R., Luke, G.M., Mulhern, P., Riseman, T., Williams, D.L., Kossler, W.J., Yu, X.H., Stronach, C.E., Subramanian, M.A., Gopalakrishnan, J., and Sleight, A.W., Nature, 1988, vol. 335, p. 151. doi 10.1038/335151a0.
- [21] Shizuya, M., Fujimura, S., Imai, H., Ji, X., and Uwe H., Physica C, 2001, vols. 357–360, pt. 1, p. 169. doi 10.1016/S0921-4534(01)00218-0.
- [22] Soldatov, A.G., Shiryaev, S.V., Barilo, S.N., and Vashchuk, V.V., J. Anal. Chem., 2000, vol. 55, no. 8, p. 791. doi 10.1007/BF02757917.
- [23] Ghosh, A., Solid State Commun., 1999. Vol. 112, no. 1, p. 45. doi 10.1016/S0038-1098(99)00284-7.
- [24] Tseng, D., Ruckenstein, E., J. Mater. Res., 1990, vol. 5, no. 4, p. 742. doi 10.1557/JMR.1990.0742.

- [25] Takahashi, T, Esaka, T, and Iwahara, H., *J. Solid State Chem.*, 1976, vol. 16, p. 317. doi 10.1016/0022-4596(76)90047-5.
- [26] Maruyama, T., Yamanaka, A., and Saito, Y., *Solid State Ionics*, 1989, vol. 36, nos. 1–2, p. 121. doi 10.1016/0167-2738(89)90070-2.
- [27] Lobo, R.P.S.M. and Gervais, F., *Phys. Rev. B*, 1995. Vol. 52, no. 18, p. 13294. doi 10.1103/PhysRevB.52.13294.
- [28] Yan, B., Jansen, M., and Felser, C., *Nature Phys.*, 2013, vol. 9, p. 709. doi 10.1038/NPHYS2762.
- [29] A.W. Sleight, J.L. Gillson, P.E. Bierstedt, High-temperature superconductivity in the $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ system, *Solid State Commun.* 17 (1975) 27–28.
- [30] D.T. Marx, P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, R.L. Hitterman, D.G. Hinks, S. Pei, B.Dabrowski, Metastable behavior of the superconducting phase in the $BaBi_{1-x}Pb_xO_3$ system, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1144–1156.
- [31] Junwang Tang, Zhigang Zou, and Jinhua Ye. Efficient Photocatalysis on $BaBiO_3$ Driven by visible Light. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 12779-12785.
- [32] Lakshminarasimhan, N., Park, Y., and Choi W., *Chem. Phys. Lett.*, 2008. Vol. 452, nos. 4–6, p. 264. doi 10.1016/j.cplett.2007.12.050.
- [33] A.M. Huerta-Flores et al. Visible-light-driven $BaBiO_3$ perovskite photocatalysts Effect of physicochemical properties on the photoactivity towards water splitting and the removal of rhodamine B from aqueous systems. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 368 (2019) 70-77.
- [34] Nidhal FESSI, Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering, Thèse de Doctorat, l'Université Claude Bernard Lyon 1, (2018).
- [35] L. Bruner, J. Kozak, Information on the photocatalysis in the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures, *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*, 17 (1911) 354-360.
- [36] E. Baur, A. Perret, The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide, *Helv. Chem. Acta*, 7 (1924) 910-915.
- [37] M. Landau, Action of ultraviolet rays on lactic acid, *Comptes Rendus Chim.*, 152 (1912) 1308-1309.
- [38] M. Landau, Le phénomène de la photocatalyse, *Comptes Rendus Chim.*, 156 (1913) 1894-1896.
- [39] W. Doerffler, K. Hauffe, Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces, *Journal of Catalysis*, 3 (1964a) 156-170.
- [40] W. Doerffler, K. Hauffe. Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*, 3 (1964b) 171-178.
- [41] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucault, O. Zahraa, Cinétique et catalyse, *Génie des Procédés de l'Ecole de Nancy, Technique et Documentation, Lavoisier.* (1996).
- [42] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1 (2000) 1-21.
- [43] B. I. Stefanov, N. V. Kaneva, G. Li Puma, D. Dushkin, Novel integrated reactor for evaluation of activity of supported photocatalytic thin films: Case of methylene blue degradation on TiO_2 and nickel modified TiO_2 under UV and visible light, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 382 (2011) 219-225.
- [44] Y. Cao, Y. Yu, P. Zhang, L. Zhang, T. He, Y. Cao, An enhanced visible-light photocatalytic activity of TiO_2 by nitrogen and nickel–chlorine modification, *Separation Purification Technol.*, 104 (2013) 256-262.
- [45] C. B. Almquist, P. Biswas, Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO_2 on its photoactivity, *J. Catal.*, 212 (2002) 145-156.
- [46] J. M. Herrmann, from catalysis by metals to bifunctional photocatalysis, *Catalysis* 39 (2006) 3-10.

- [47] A. Mukherji, C. H. Sun, S. C. Smith, G. Q. Lu, L. Z. Wang. Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped $Ba_5Ti_4O_{15}$ under solar irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 15674-15678.
- [48] Shimura K., H. Yoshida. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy Environ. Sci.*, 4: (2011) 2467-2481.
- [49] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progr. Solid State Chem.*, 32 (2004) 33-177.
- [50] J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, B. T. Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *J. Hazardous Materials*, 146 (2007) 624-629.
- [51] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.

CHAPITRE II :
METHODES DE SYNTHESSES
ET TECHNIQUE DE
CARACTIRISATION
PHYSICO-CHIMIQUE

II.1. Introduction

En général, les propriétés des oxydes mixtes dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes ont été utilisées pour les obtenir, nous explicitons dans ce chapitre la méthode que nous avons utilisée pour la synthèse et les techniques de caractérisation [1].

II.2. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes

II.2.1. Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore,). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes. Nous explicitons dans ce qui suit la méthode utilisée dans ce travail [2].

II.2.2. La méthode sol gel

II.2.2.1. Généralité :

Le procédé sol gel est connu depuis longtemps [3,4]. La technique sol gel est un procédé particulièrement bien adapté à la fabrication des matériaux de grande homogénéité et pureté, sous forme de poudres et de films [2].

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application [5].

II.2.2.2. Principe du procédé sol gel :

La préparation des matériaux par voie sol-gel au laboratoire doit passer par les étapes suivantes (*Figure II.1*) :

- ✓ Formation d'un sol : mise en solution des précurseurs de base,
- ✓ Gélification,
- ✓ Formation d'un xérogel ou aérogel par le séchage.

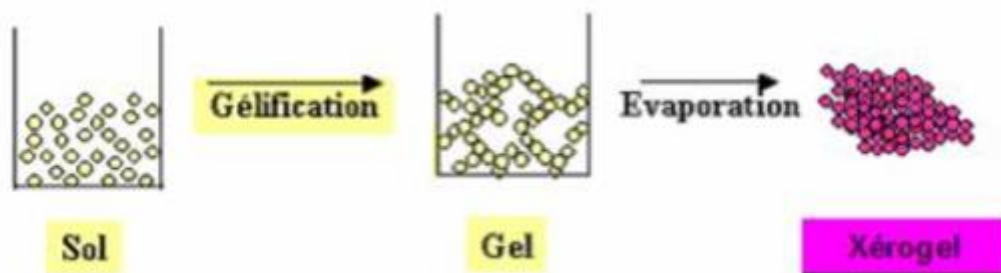


Figure II.1 : Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel [6].

Afin d'obtenir une poudre cristallisée, le xérogel doit passer au traitement thermique [7,8].

Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

- Le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.
- Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage).
- Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures.

Les précurseurs utilisés dans le procédé sol gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle ($-C_nH_{2n+1}$) [9]. ou à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse.

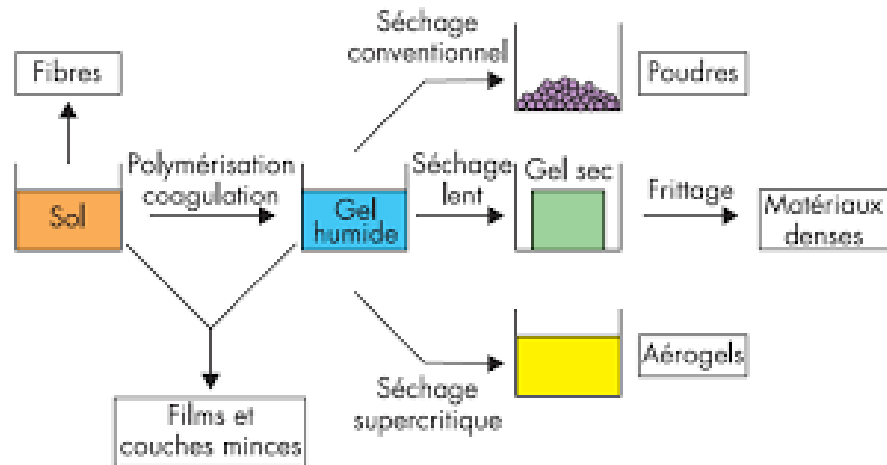


Figure II.2 : Le Procédé Sol Gel.

II.2.2.3. Terminologie :

Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861 [2].

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides, plus denses que le liquide, restent dispersées, leur taille doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) restent supérieures aux forces de gravitation.

Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique.

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

- **Les xérogels** : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [10].

- Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [11].

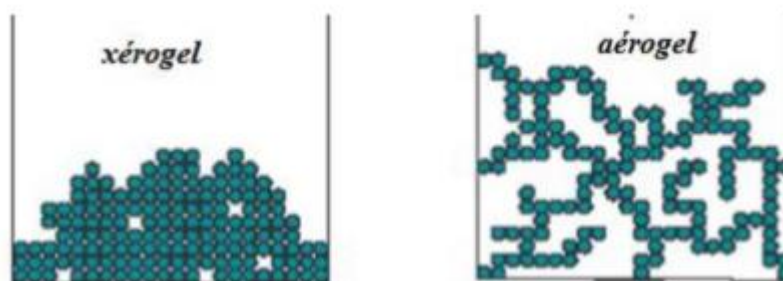


Figure II.3: Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel.

II.3. Techniques de Caractérisation

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des solides. Dans notre travail, nous avons utilisé les techniques suivantes : DRX, IR, ATG, UV Visible, MEB.

II.3.1. Diffraction des rayons X (méthode des poudres)

La diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline [12].

II.3.1.1. Principe de fonctionnement :

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

Son principe consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans de l'indice de Miller hkl) parallèle au support, en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon (*Figure II.4*). Un faisceau de rayons est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de BRAGG [13] :

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

Avec :

- $d_{(hkl)}$: distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille.
- θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.
- n : ordre de la diffraction.
- λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

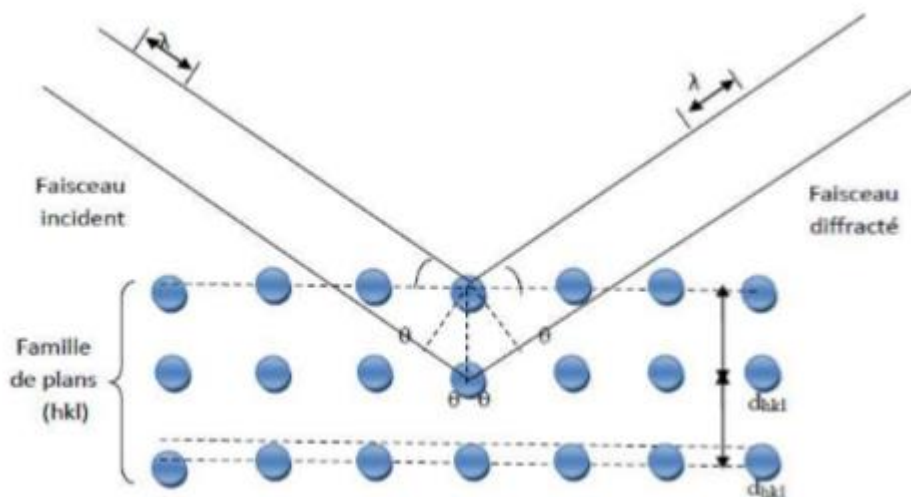


Figure II.4 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

II.3.1.2. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre :

Pour identifier la phase, dans notre poudre, on compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM et/ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les d_{hkl} correspondant aux intensités les plus élevées.

L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités $I(hkl)$ [12].



Figure II.5 : L'appareil de la diffraction des rayons X (MiniFlex600 RigaKu).

II.3.2. Analyse thermogravimétrie

Une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple [14].

La thermogravimétrie est l'association, de la pesée continue de substance participant à une réaction chimique donnée avec une variation linéaire de la température des substances en fonction du temps. La courbe comporte différents paliers correspondant à la perte des substances sous forme de vapeurs (eau,..) ou gaz (CO, CO₂, etc.) issues des réactions chimiques. Dans la thermogravimétrie, l'élévation de la température imposée aux substances soumises à la pesée continue peut être assez importante, il est alors indispensable que les substances ainsi chauffées

ne se volatilisent pas de façon appréciable. Cette restriction est valable aussi bien pour les substances pures que pour les phases mixtes dont la composition pourrait alors varier. Les solides sont en générale moins volatiles que les liquides, on comprend que la thermogravimétrie est surtout employée pour étudier les réactions des solides [15].

Ce type d'analyse mesure le changement massique d'un matériau en fonction du temps et de température donnée dans une atmosphère contrôlée, et est utilisé en recherche pour le but de déterminer l'humidité absorbée par le matériau, la stabilité thermique du solide, le point de décomposition d'un explosif, le mécanisme de dégradation et la cinétique des réactions [16].



Figure II.6 : Appareil ATD-ATG de marque LINSEIS STA 2400.

II.3.3. Spectroscopie Infra Rouge (IR)

La spectroscopie infra rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [17].

Dans le domaine des sciences de matériaux, la spectroscopie infrarouge est utilisée en complément des analyses de caractérisation, pour connaître les liaisons entre les atomes, ou encore connaître les substitutions qui s'y sont produites. L'infrarouge permet aussi d'en déduire l'évolution de ces matériaux vis à vis de leur environnement, c'est-à-dire elle permet de caractériser les composés qui se sont introduits dans le matériau, tel que l'eau liée à la molécule; dans ce cas-là, elle est sous forme -OH et son pic apparaît vers les 3000 cm^{-1} [18], d'où les vibrations fondamentales des molécules étudiées sont situées dans le moyen IR (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).

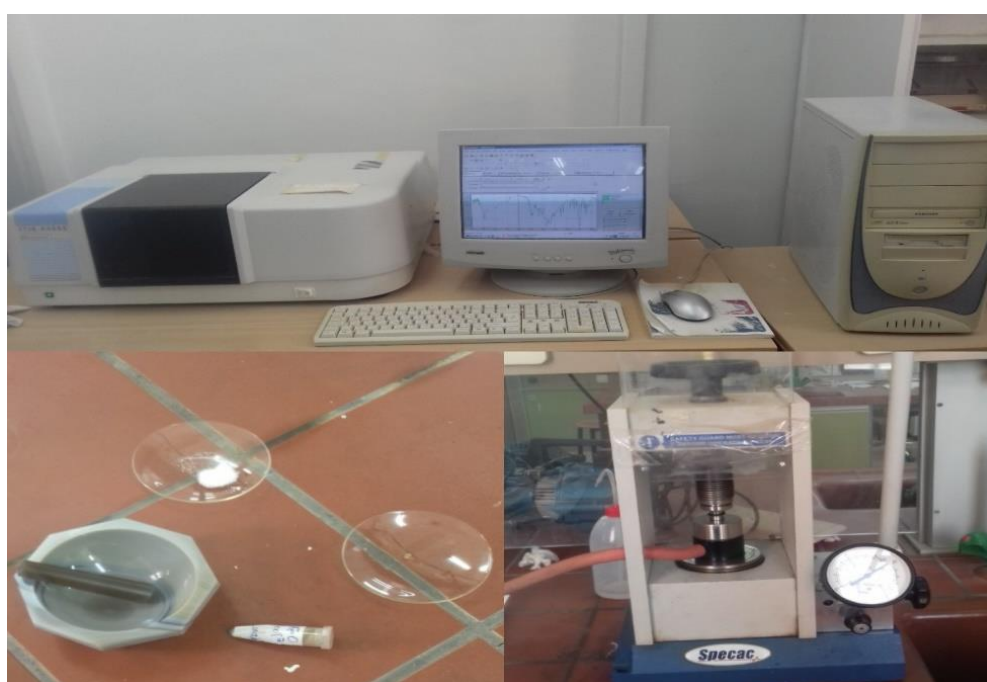


Figure II.7 : Instrumentation de la spectroscopie infrarouge (type Shimadzu).

II.3.3.1. L'analyse de spectre infrarouge :

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 0,001g de l'échantillon à étudier avec 0,2g de bromure de potassium (KBr), le mélange est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ensuite analysé à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier. Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectués par le rayonnement infrarouge [19].

La comparaison de bandes observées d'un spectre infrarouge par les tables de référence permet l'identification des composés étudiés [20,21].

II.3.4. La microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse non destructive, qualitative et semi quantitative (EDX).

Le principe de la microscopie électronique à balayage s'appuie sur les interactions électron - matière. Le faisceau d'électrons émis par le canon du microscope, provoque lors de son impact un ensemble d'événements dans l'échantillon, tels que l'émission des électrons secondaires (rétrodiffusés et Auger), l'émission des rayons X, ...etc.

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour déterminer la morphologie des particules ainsi que leurs tailles, mais aussi les éléments présents au sein de l'échantillon (EDX) [22].

Le microscope électronique à balayage au laboratoire de physique (des couches minces) de l'université de Biskra est de type TESCAN VEGA3.

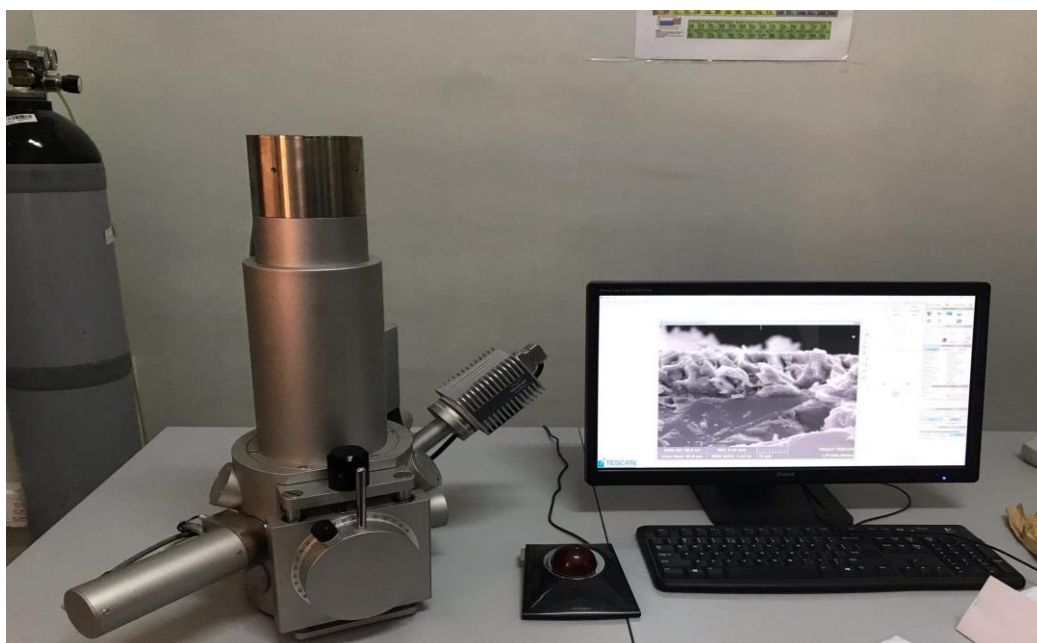


Figure II.8 : Appareil MEB de type TESCAN VEGA3.

II.3.5. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode de caractérisation très commune dans Les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [23].

Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. [24].

Le domaine spectral UV-visible s'étend environ de 800 à 100 nm, Il est divis é en trois parties :

- Le visible : 800 nm - 400 nm.
- L'UV-proche : 400 nm - 200 nm.
- L'UV-lointain : 200 nm - 100 nm.

II.3.5.1. Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT :

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

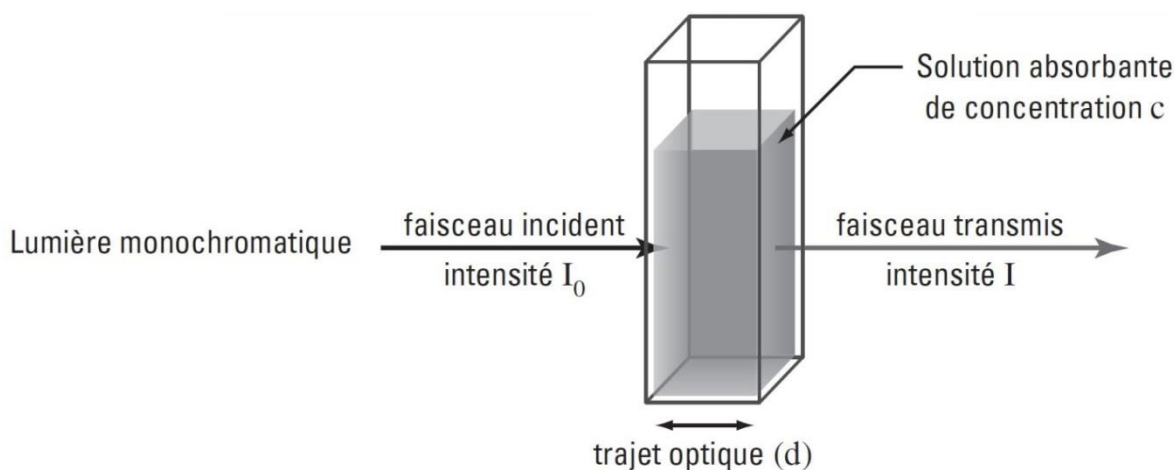


Figure II.9 : Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance.

L'absorbance est définie comme suit :

$$A = \log (I_0/I) = -\log T$$

T : est la transmittance définie par la relation suivante :

$$T = (I/I_0)$$

Avec :

I_0 : Intensité lumineuse incidente.

I : Intensité lumineuse transmise.

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

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

Avec :

- A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm).
- ℓ : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).
- C : Concentration de la substance absorbante (mol/L) [24].



Figure II.10 : Spectromètre UV-visible de type Uviline 9400.

Références bibliographiques

- [1] Farida Bouremmad, Les manganites de type perovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques, Thèse de Doctorat, université de Constantine, (2010).
- [2] Adaika Kaltoum, Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $Cr_{1-x}Cu_xO_3$, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [3] J. Ebelmen, "Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether", Ann. Chim. Phys., Sér. 3, 57 (1846) 319-355.
- [4] W. Geffcken, E. Berger, Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser, Deutsches Reichspatent 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (1939).
- [5] Ilham Chadli, Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode solgel, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2017).
- [6] C.Viazzi, thèse de l'Université de Toulouse (2007)24-25.
- [7] D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, Solid State Ionics 109 (1998) 239 - 245.
- [8] Z.Cranjak Orel, I.Mušivec, Nanostructured Materials, Vol.12 (1999) 399 – 404.
- [9] A .Hammouche, Thèse de Doctorat, Grenoble (France), (1989).
- [10] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002).
- [11] M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental (1995) 325337.
- [12] Rida Kamel, Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ (M=Sr et Ce), Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2008).
- [13] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [14] Diafi M, Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium, Thèse de doctorat, université de Biskra, (2013).
- [15] Bahmani, A. Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O, thèse de doctorat, université d'Oran, (2012).
- [16] Aouissi M, Élaboration et caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium, Mémoire de magister, université de Biskra, (2015).
- [17] D. Skoog, Analisis Instrumental, Mc Graw Hill, México, (1989).
- [18] Méthodes Spectrométriques D'analyse Et De Caractérisation, Génie des Procédés, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [19] Bouchel W, Synthèse et caractérisation et propriétés photocatalytiques des oxydes BaFe₂O₄ et CeO₂, Mémoire de master, université de Biskra, (2018).
- [20] L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, John Wiley, New York, (1960).
- [21] G. Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies, Table and Charts. John Wiley, New York, (1980).
- [22] Khelifi Tassadit, Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de $Bi_{1-x}Al_xFeO_3$. Application : capteur d'humidité, Mémoire de master, Université Mouloud de Tizi-Ouzou, (2017).

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESSES ET TECHNIQUE DE CARACTIRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

[23] Yarik S. Moussous L, Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite/TiO₂, Mémoire de master, université de Bejaïa, (2016).

[24] Kh Fardjallah, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes à base de Sr Sr (Fe, Ni, Al) O₃, Mémoire de Master, Université de Biskra, (2017).

CHAPITRE III :
SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION DES
OXYDES



III.1. Introduction

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la Coprécipitation, le séchage par atomisation et le sol gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [1]. Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique, la méthode sol-gel a été retenue [2].

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physicochimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux.

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode sol-gel pour élaborer les poudres du matériau $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Ces poudres sont caractérisées en utilisant ATG, DRX, IR, MEB et finalement une étude de l'activité photocatalytique de ces composés.

III.2. Préparation des oxydes $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$:

La méthode sol gel a été utilisée pour préparer les oxydes $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$), elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de no échantillon, car possédant la propriété de chélate les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

III.2.1. Produits de départ

Les matériaux de départ sont des nitrates de baryum, de bismuth (III) pentahydraté et, de fer (III) nonahydraté : $[Ba(NO_3)_3]$, $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$, $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$. L'agent complexant est un acide carboxylique (acide citrique monohydrate $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$).

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES OXYDES
BaBi_{1-x}Fe_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0,2)

	Matériaux de départ (nitrates)			L'agent complexant
	<i>Ba(NO₃)₃</i>	<i>Bi(NO₃)₃·5H₂O</i>	<i>Fe(NO₃)₃·9H₂O</i>	<i>Acide citrique C₆H₈O₇·H₂O</i>
Masse molaire (g/mol)	261,35	485,11	404,00	192,12
Solubilité dans l'eau (g/l)	87	insoluble	très soluble	592

Tableau III.1: Matériaux de départ et l'agent complexant.

III.2.2. Méthode de synthèse

En respectant la condition $n_{\text{acide citrique}} = n_{\text{Ba}^{+3}} + n_{\text{Bi}^{+3}} + n_{\text{Fe}^{+3}}$, on dissout chaque quantité m(g) de nitrates métalliques : [Ba(NO₃)₃], [Bi(NO₃)₃·5H₂O], [Fe(NO₃)₃·9H₂O] et d'acide citrique dans des volumes d'eau distillé. On mélange les solutions des nitrates en un seul bécher, et on met ce mélange dans un bain marie à 80°C, avec agitation continue. Ensuite on ajoute l'acide citrique dissout dans l'eau distillé, gout à gout avec la burette.

La température de mélange est fixée à 80°C relatif à celle de la vaporisation du solvant afin d'obtenir un gel. Afin d'éliminer le solvant résiduel, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, pour obtenir une poudre fine amorphe. Ce broyage ne prend pas plus de dix minutes, grâce à la taille très fine des grains de ces poudres.

Finalement les poudres obtenues ont été calcinée à T= 800°C pendant 5 heures, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min, pour former la phase d'oxyde pérovskite.

Tableau III.2: Quantités des précurseurs (en g) dissoutes séparément dans l'eau distillé (V_T=547ml) pour 0,02 mol d'oxyde.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES OXYDES
BaBi_{1-x}Fe_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0,2)

Dopage	Oxydes	m _{Ba(NO₃)₃} (g)	m _{Bi(NO₃)₃·5H₂O} (g)	m _{Fe(NO₃)₃·9H₂O} (g)	m _{C₆H₈O₇·H₂O} (g)
0%	BaBiO ₃	5,2270	9,7022	0	7,6848
5%	BaBi _{0,95} Fe _{0,05} O ₃	5,2270	9,2170	0,4040	7,6848
10%	BaBi _{0,90} Fe _{0,10} O ₃	5,2270	8,7319	0,8080	7,6848
15%	BaBi _{0,85} Fe _{0,15} O ₃	5,2270	8,2468	1,2120	7,6848
20%	BaBi _{0,80} Fe _{0,20} O ₃	5,2270	7,7617	1,6160	7,6848

L'organigramme suivant présente les différentes étapes d'élaboration de notre matériau :

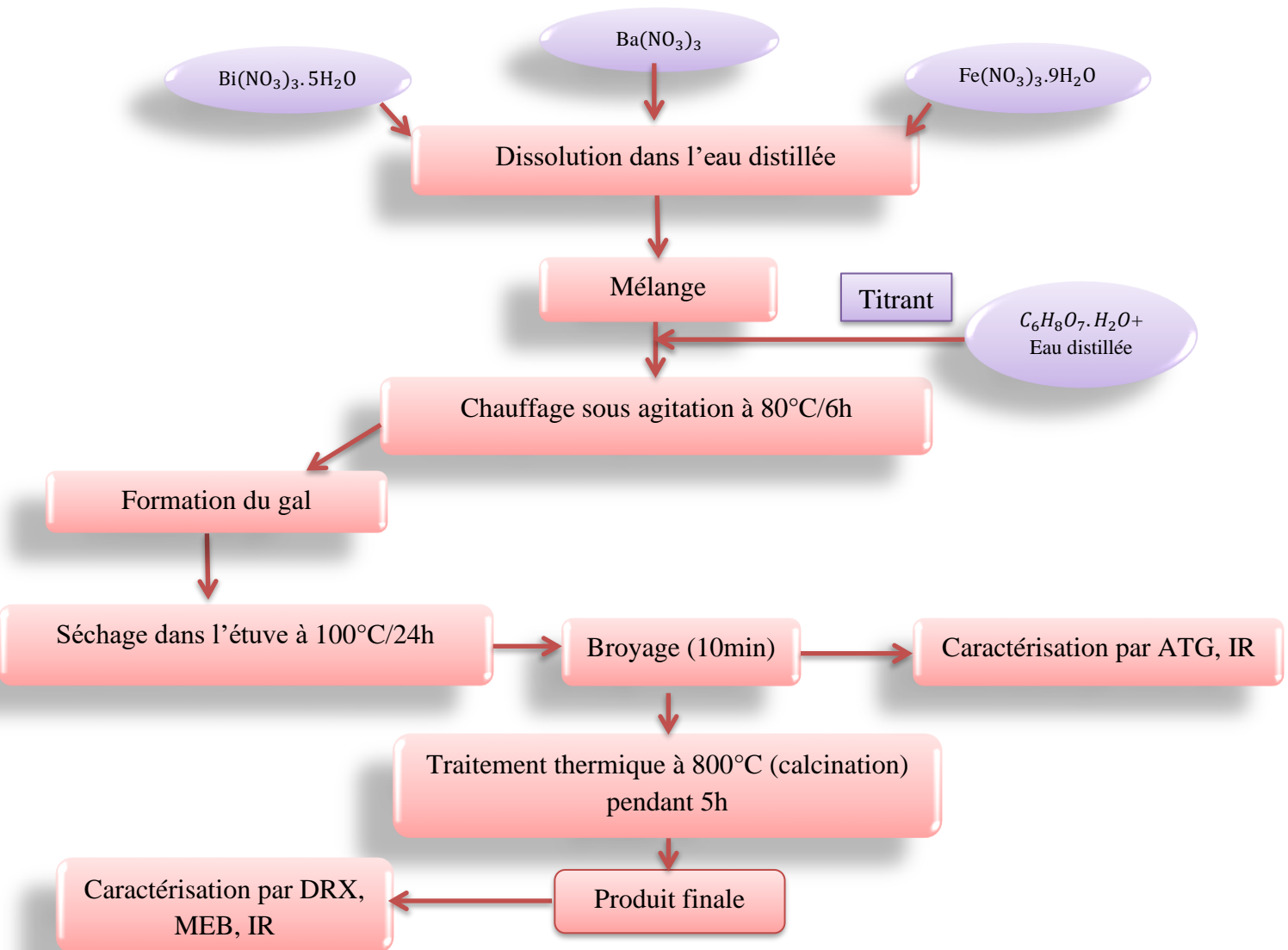
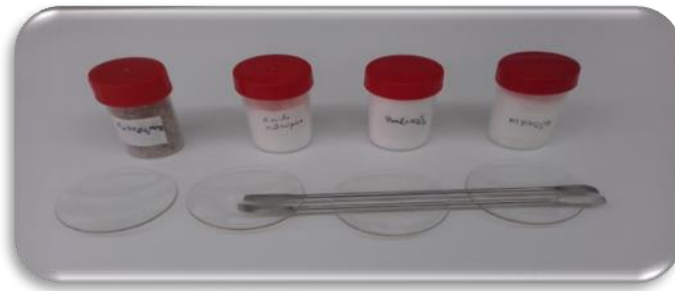


Figure III.1: Organigramme de synthèse des oxydes BaBi_{1-x}Fe_xO₃ par la méthode sol-gel.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES OXYDES
 $\text{BaBi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$)

1



Produits de départ



2

La pesée des masses

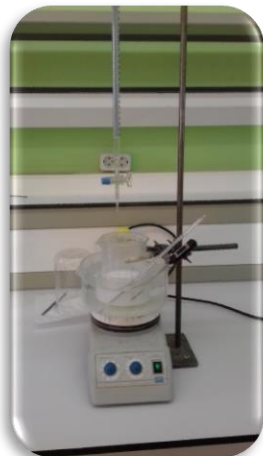


3

Dissolution des précurseurs



4



Le mélange et chauffage à 80°C



5

Formation du gel



6

Séchage dans l'étuve à 100°C/24h



7

Broyage 10 min

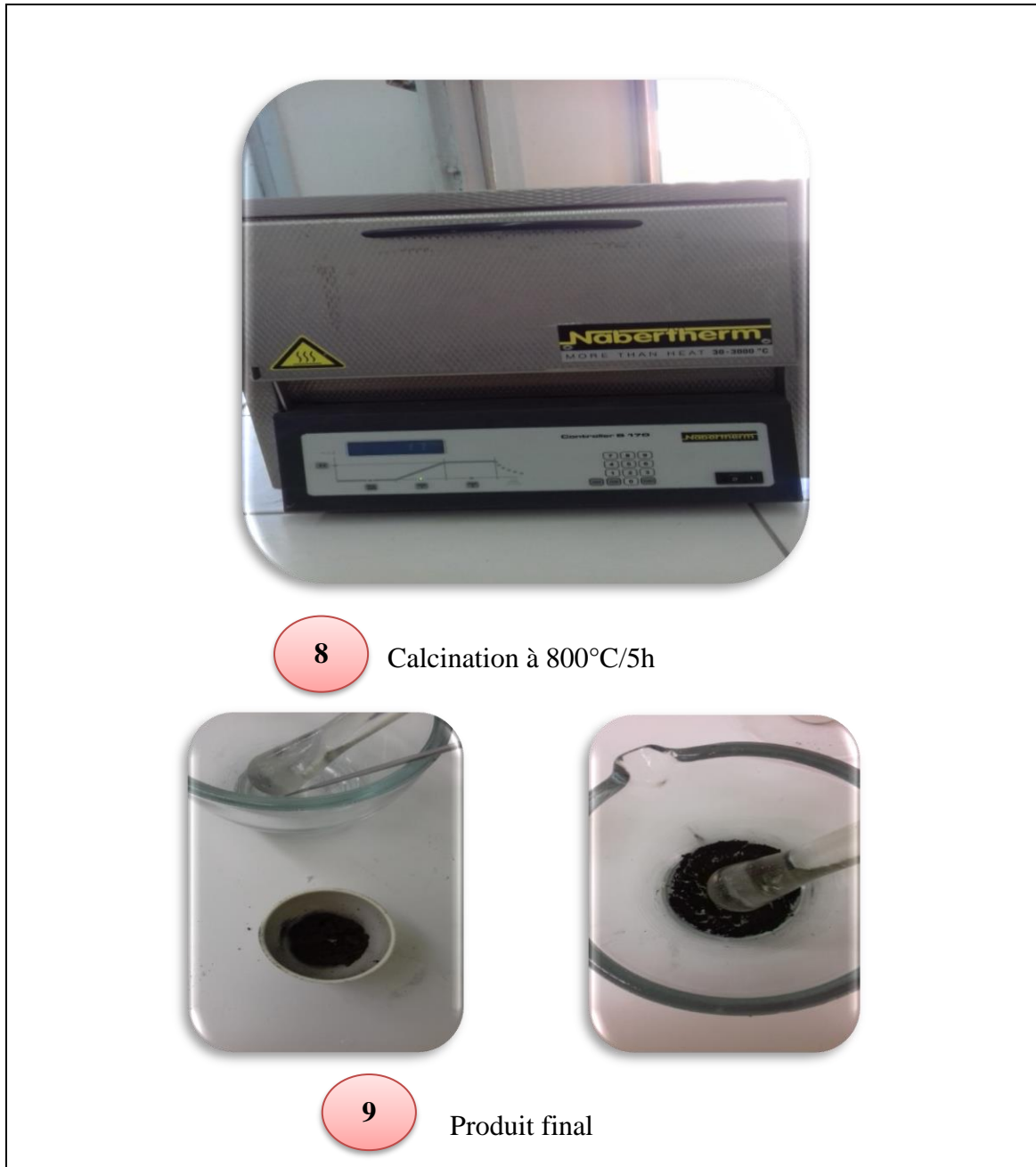


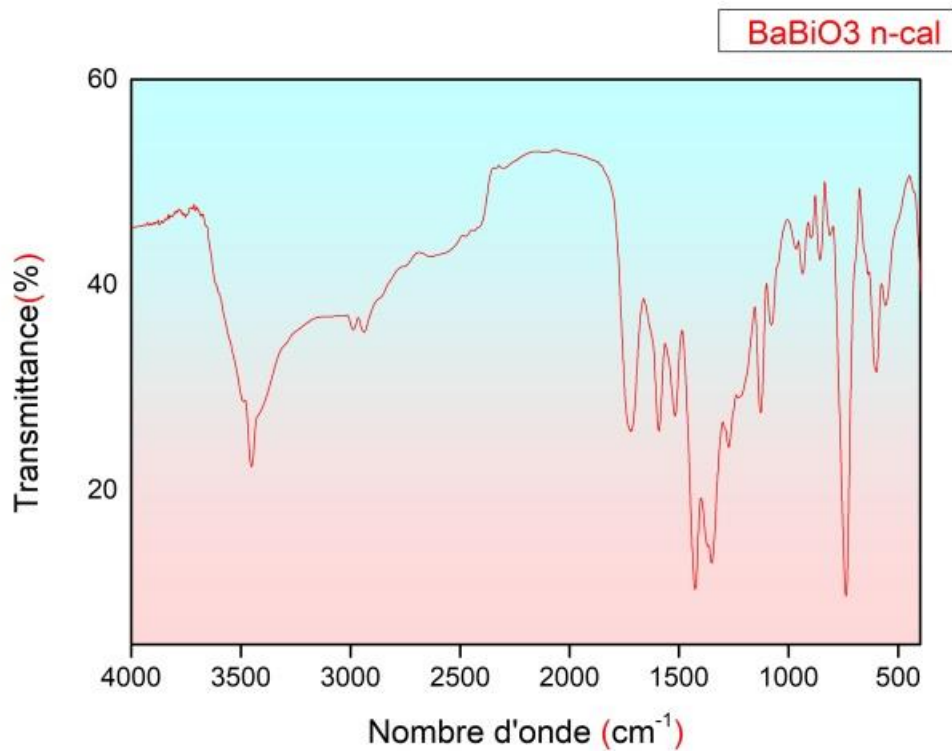
Figure III.2: Les différentes étapes de préparation de l'oxyde $\text{BaBi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

III.3. Caractérisation des poudres de $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$

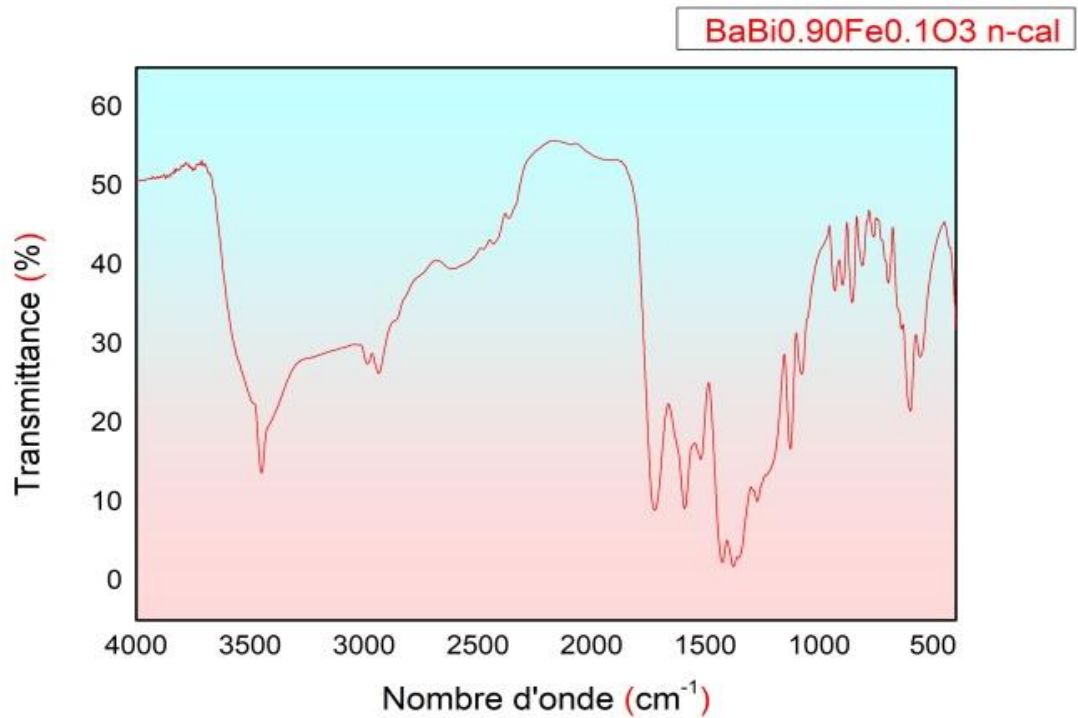
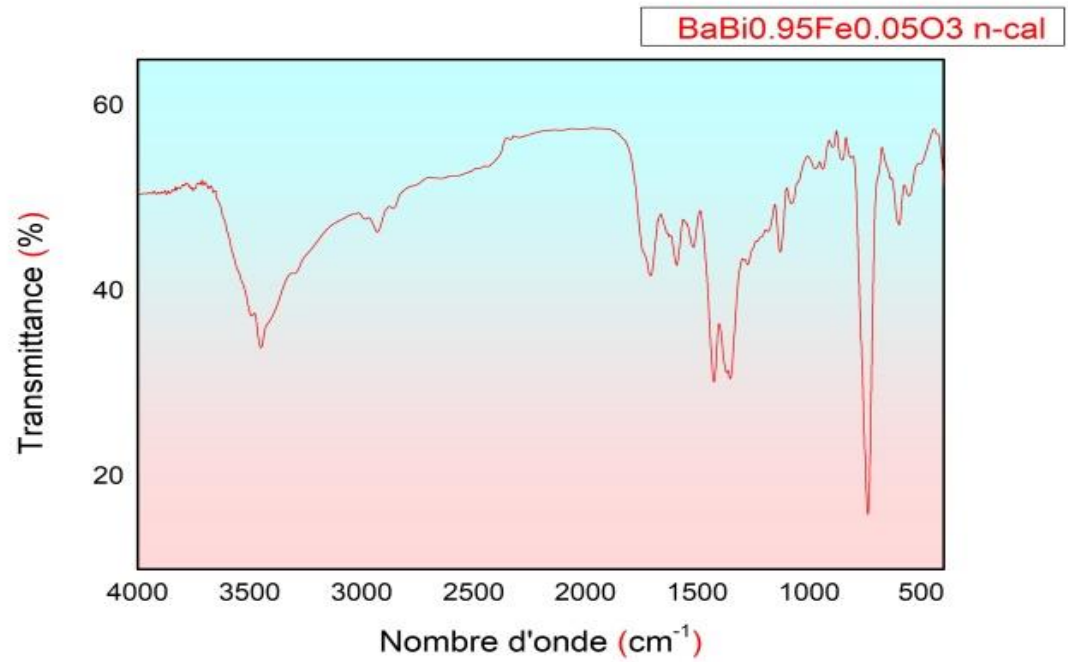
III.3.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges en transmission relatives à l'oxyde $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourier (FT-IR 8400s Shimadzu). Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre $400-4000\text{ cm}^{-1}$ pour l'infrarouge moyen. La technique de granulés de KBr a été utilisée (1 mg de l'échantillon pour 200 mg de KBr).

Les spectres infrarouges des composés avant calcination sont représentés sur les figures suivantes :



CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES OXYDES
 $\text{BaBi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$)



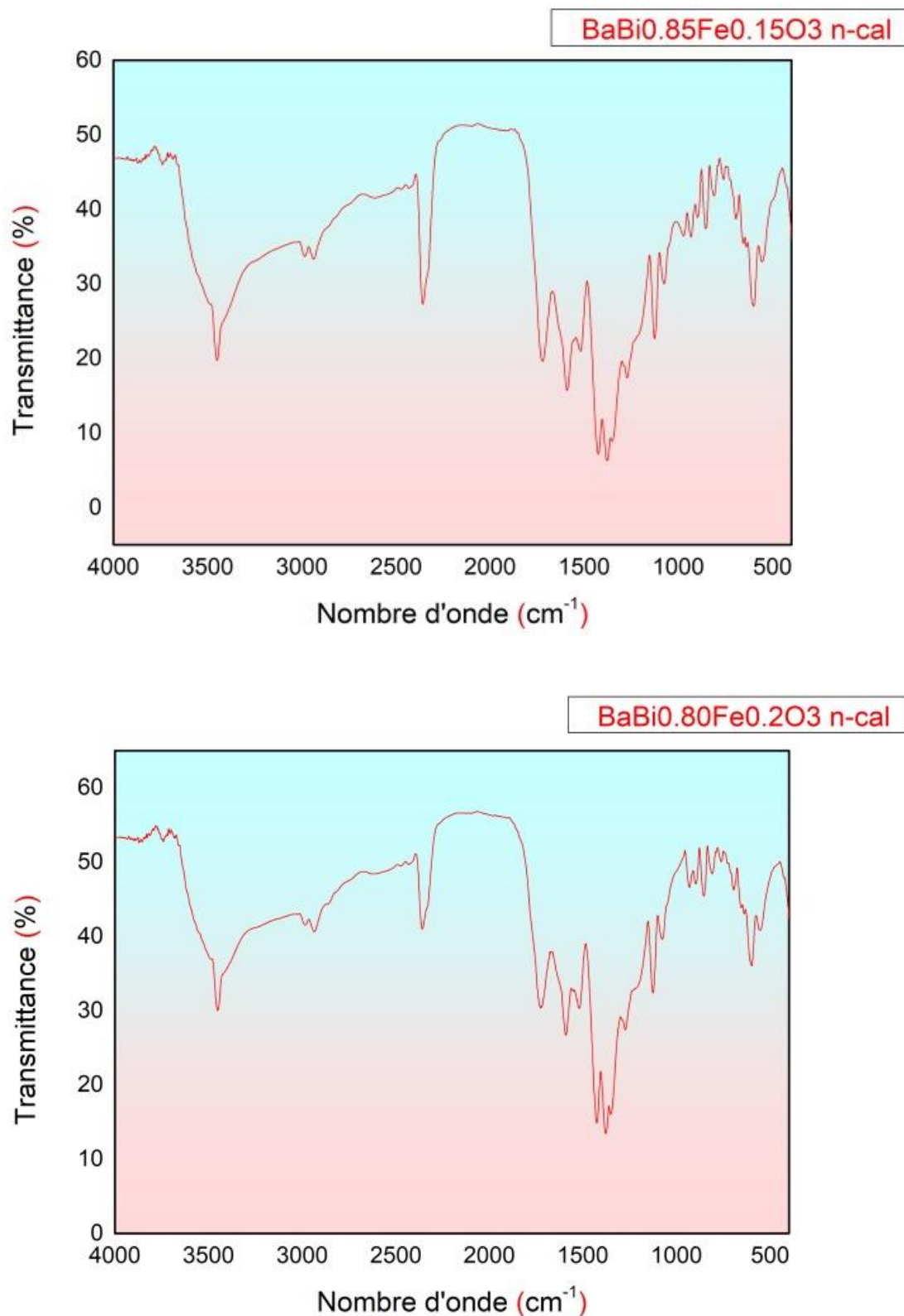


Figure III.3: Les spectres infrarouges de $\text{BaBi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) (avant calcination).

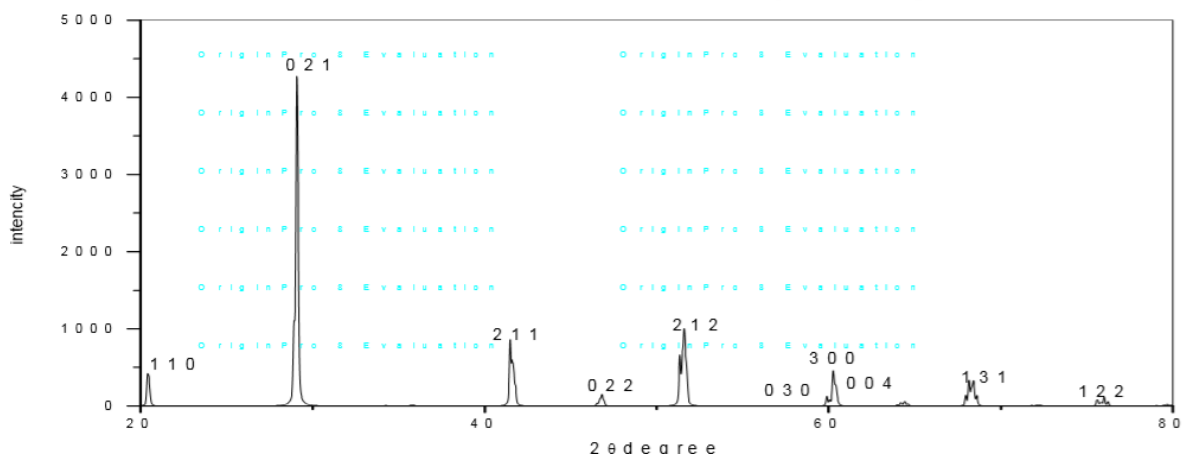
Les spectres infrarouges de BaBi_{1-x}Fe_xO₃ présente une large bande caractéristique à 3440 cm⁻¹, cette bande est attribuée la vibration d'élongation du groupement d'hydroxyle (OH) du solvant (eau) ou attribuée à (OH) d'agent complexant (acide citrique). Des bandes à environ 1700 cm⁻¹ correspondent à la vibration de valence de liaison (C=O) de l'acide carboxyle. Et des bandes apparaissent à 1420 cm⁻¹ qui peuvent être interprétée par la vibration d'étirement de la bande métal-oxygène (Ba-O) et des bandes à environ 1330-1410 cm⁻¹ correspondent à la vibration de déformation de (OH). Et dans les spectres infrarouges pour le dopage X=0 et x=5% il y a une bande fine de forte intensité à environ 702 cm⁻¹ qui peut être interprétée par la vibration d'étirement de la bande métal-oxygène (Bi-O) et cette bande est moins intense dans les spectres de dopage pour X=10% et 15%, 20%, cela peut être dû à la substitution de Bi par le Fe.

III.4. Études précédentes de la caractérisation de composé BaBiO₃

III.4.1. Analyse par la diffraction des rayons X

À partir de l'étude de Fanta Legesse et al, et comme le montre la Figure III.4 :

Le matériau BaBiO₃ a été examiné par diffraction des rayons X pour la pureté de phase et ainsi montré une seule phase de BaBiO₃ et de paramètre a = 6.33Å, b = 6.12Å, c = 8.62Å et avec β = 90.171. Cela confirme que BaBiO₃ a une structure monoclinique à température ambiante. La taille des objets en utilisant la formule Shearer était également de 85 nm. La densité DRX était de 6,13 g / Cm³ [3].



Et aussi une autre étude (BaBiO₃ préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol, calciné à 800°C/5h par méthode sol gel) montre que BaBiO₃ est un composé qui se cristallise dans la structure pérovskite de type monoclinique avec un groupe d'espace Pnma et de paramètre a = 6.1721Å, b = 6.1301Å, c = 8.6617Å [4].

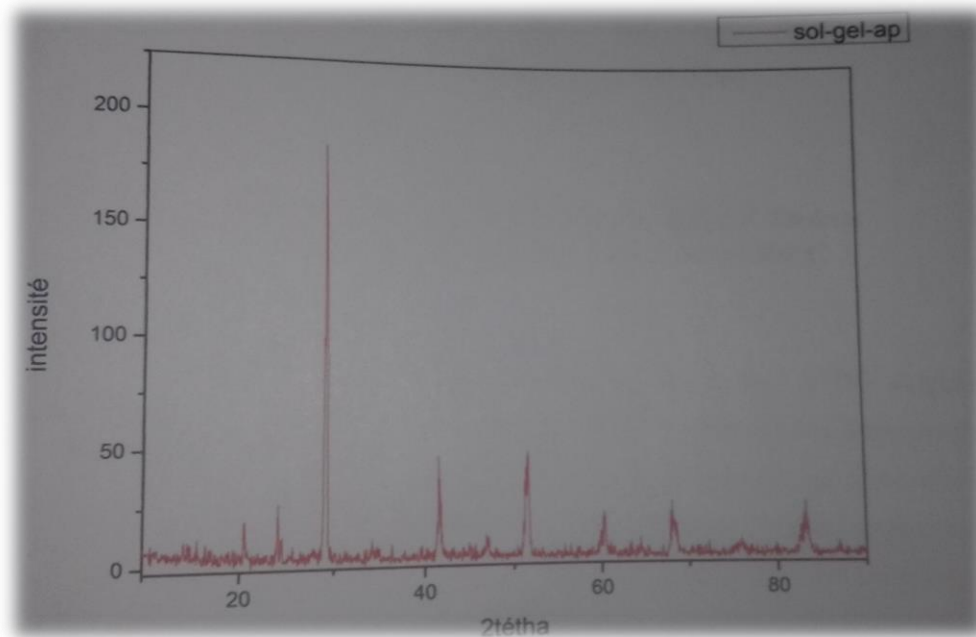


Figure III.5: Diffractogramme de BaBiO₃ calcinée à T= 800°C [4].

III.4.2. Analyse par IR

À partir de l'étude de Fanta Legesse et al, le spectre IR de BaBiO₃ est enregistré entre 400-4000 cm^{-1} (Figure III.6) [3] :

Le BaBiO₃ pur montre une absorption à 1420 cm^{-1} qui est considérée comme une caractéristique de l'échantillon et est attribuée aux vibrations d'étirement de la bande métal-oxygène (Ba-O), et le pic d'absorption au voisinage de 700 cm^{-1} et 540 cm^{-1} est attribué à la vibration de la liaison Bi-O.

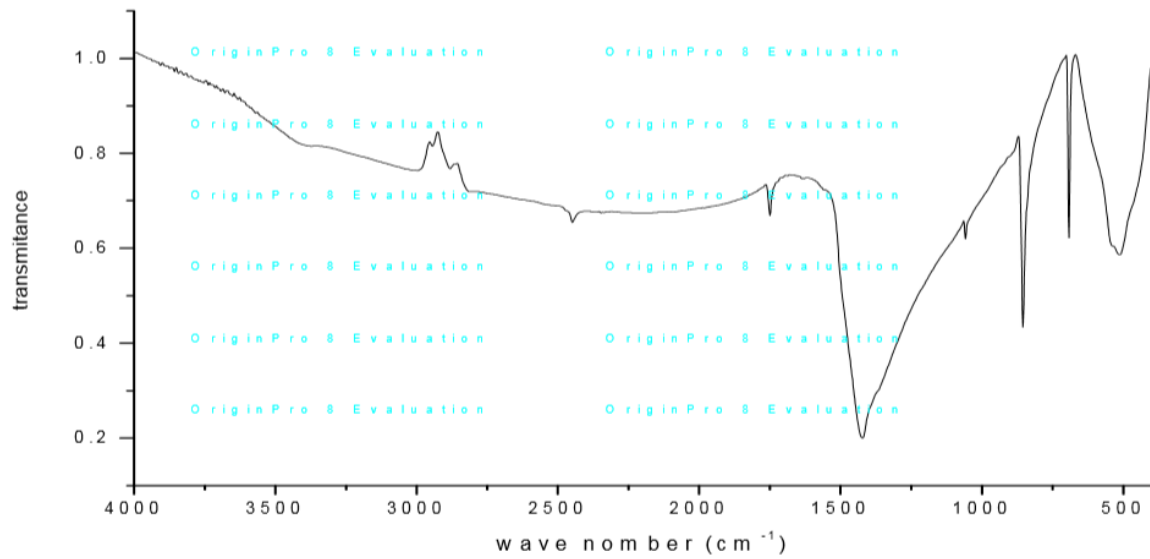


Figure III.6: Spectres infrarouges du bismuthate de baryum [3].

III.4.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

À partir d'une étude précédente, l'analyse de morphologie de bismuthate de baryum a été effectuée par un appareil MEB de type Quanta 250 au centre de recherche CRAPC.

La figure III.7 représente la morphologie obtenue par la méthode sol gel. Cette image montre également la présence de vides (espaces) entre les particules, et ces derniers augmentent dans l'échantillon BaBiO_3 préparé par la méthode sol gel [4].

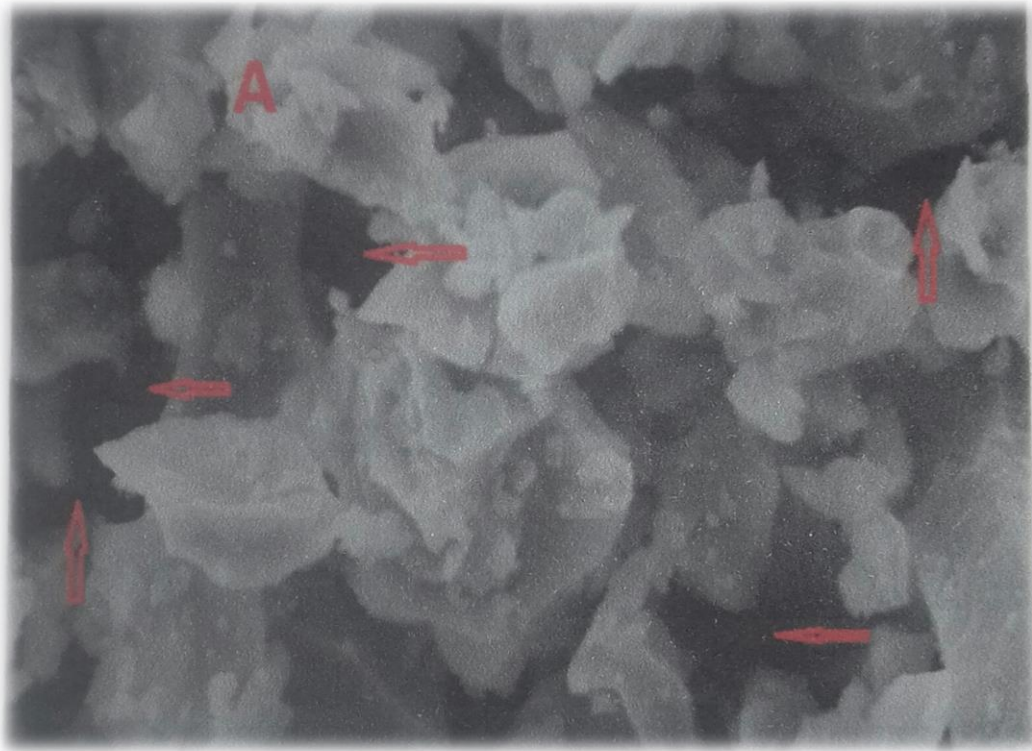


Figure III.7: MEB de BaBiO_3 préparé par sol gel [4].

Références bibliographiques

- [1] H.K. Park, Y.S. Han, D.K. Kim, C.H. Kim, J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998) 785.
- [2] S.Hayashi, K.Fukaya, H.Saito, J. Mater. Sci. Lett. 7 (1988) 457.
- [3] Fanta Legesse et al. Synthesis and Characterization of BaBiO_3 Perovskite through Chemical Route. Sci. Technol. Arts Res. J., Jan-March 2015, 4(1): 80-83.
- [4] Dekhili mourad, Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte BaBiO_3 , Mémoire de master, université de Biskra, (2016/2017).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans cette étude, l'objectif de notre travail était consacré à la synthèse par la méthode sol gel, la caractérisation physicochimique et l'étude photocatalytique des oxydes pérovskite de formule $\text{BaBi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$). La calcination sous 800°C pendant 5 heures a permis l'obtention de la phase pure.

Mais à cause du COVID-19 et de coordination insuffisante, les laboratoires universitaires ont été fermés, c'est pourquoi les travaux pratiques et les caractérisations des composés n'ont pas été achevés après la calcination et nous n'avons pas atteint les principaux résultats pour étudier les composés et conclure l'effet de la substitution de Bi par le Fe sur les propriétés cristallines et photocatalytiques. Les échantillons ont été uniquement synthétisés et caractérisés avant la calcination par IR.

Les résultats obtenus par IR avant calcination montre :

- L'apparition de bande vers 3440 cm^{-1} de la liaison (OH) liées au solvant (eau) ou l'acide citrique.
- La bande observée vers 1420 cm^{-1} pour toutes les compositions peut être interprétée par la vibration d'élongation de la liaison Ba-O et peut confirmer la formation de la structure pérovskite.

Et à partir des résultats des études précédentes, nous concluons :

- L'étude par diffraction des rayons X, montre la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure monoclinique à température ambiante.
- Les spectres infrarouges à l'oxyde BaBiO_3 calciné à 800°C , indiquent que la bande à 1420 cm^{-1} est considérée comme une caractéristique de l'échantillon et est attribuée aux vibrations d'étirement de la bande métal-oxygène (Ba-O). Le pic d'absorption au voisinage de 700 cm^{-1} et 540 cm^{-1} est attribué à la vibration de la liaison Bi-O.
- La morphologie d'oxyde est visualisée par la microscopie électronique à balayage (MEB), et montre que les espaces intermoléculaires sont plus significatifs.

Finalement, on conclut par les perspectives d'évolution de BaBiO_3 :

BaBiO_3 est utilisé comme photocatalyseur pour la décomposition des substances organique dans l'UV et dans la lumière visible, il possède la bande passante interdite la plus étroite parmi les photocatalyseurs d'oxyde contenant du bismuth. Par ailleurs, BaBiO_3 se caractérise par des potentiels adaptés d'une zone de valence et d'une zone de conductivité, et aussi par une longue durée de vie et une grande mobilité des porteurs de charges générés par la lumière.

Par conséquent, Il est possible de développer et améliorer les propriétés de ce composé à partir de la modification chimique comme le dopage ou le couplage avec un autre semi-conducteur ...etc. C'est pour élargir son domaine de photocatalyse et transférer son utilisation dans le domaine pratique et technologique.

Résumé

Dans ce travail nous avons préparés des poudres d'oxyde pérovskite $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) par la méthode de sol gel, en utilisant des sels de nitrate de métal comme précurseurs de cations et l'acide citrique comme agent complexant. Ces poudres sont calcinées sous $800^\circ C$ pendant 5 heures pour obtenir la phase pure. Mais à cause du COVID-19, les échantillons ont été uniquement synthétisés et caractérisés avant la calcination par IR. L'analyse par spectroscopie IR montre l'apparition de bande à 3440 cm^{-1} de la liaison (OH) de l'eau ou l'acide citrique, et bande observée vers 1420 cm^{-1} pour toutes les compositions peut être interprétée par la vibration d'élongation de la liaison Ba-O. Et à partir des résultats des études précédentes : Le DRX, montre la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure monoclinique à température ambiante. Le IR après calcination montre l'existence de la bande métal-oxygène (Ba-O) vers 1420 cm^{-1} et de la liaison Bi-O voisinage de 700 cm^{-1} et 540 cm^{-1} . Le micrographie MEB montre que les espaces intermoléculaires sont plus significatifs.

Abstract

In this work we have prepared oxide powders perovskite $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) by the method of sol-gel, employing metal nitrate salts as cations precursors and citric acid as a complexing agent. the powder is calcined in $800^\circ C$ for 5 hours to obtain the pure phase. But due to COVID-19, samples were only synthesized and characterized before IR calcination. IR spectroscopic analysis shows a band at 3440 cm^{-1} of the water or citric acid (OH) bond, and a band observed at 1420 cm^{-1} for all compositions can be interpreted as the bond extending vibration Ba-O. And from the results of previous studies: XRD, shows the formation of a pure perovskite phase with a monoclinic structure at room temperature. Le IR après calcination montre l'existence de la bande métal-oxygène (Ba-O) à 1420 cm^{-1} et de la liaison Bi-O à de 700 cm^{-1} et 540 cm^{-1} . The SEM micrograph shows that the intermolecular spaces are more significant.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بتحضير مسحوق من أكسيد بيروفسكايت $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) باستخدام طريقة محلول هلام التي تستخدم أملاح نترات المعادن كسلائف للكابتونات وحمض الستريك كعامل معقد. هذه المساحيق تم إحراقه تحت حرارة 800 درجة مئوية لمدة 5 ساعات مما أدى إلى تشكل الطور النقي ولكن بسبب COVID-19 تم تصنيع العينات فقط ودراسة خصائصها قبل التخليق بواسطة الأشعة تحت الحمراء. يُظهر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء اهتزاز عند 3440 cm^{-1} وسببه من رابطة الماء أو حمض الستريك وآخر عند 1420 cm^{-1} لجميع التركيبات يمكن تفسيرها عن طريق اهتزاز استطالة رابطة Ba-O. ومن نتائج الدراسات السابقة : DRX يُظهر تكوين طور البيروفسكايت النقي ببنية أحادية الميل في درجة حرارة الغرفة. وتظهر الأشعة تحت الحمراء بعد التخليق وجود رابطة الأكسجين المعدني (Ba-O) حوالي 1420 cm^{-1} و بالقرب من 700 cm^{-1} و 540 cm^{-1} خاص بتمدد واهتزاز الرابط Bi-O. يوضح مجهر MEB أن الفراغات بين الجزيئات أكثر أهمية.