

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. LAMOURI Chaima

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

**Etude des propriétés photocatalytique de MBiO_3 avec
(M=Ce, Fe) synthétisés par voie Sol-Gel**

Soutenu le : 11/09/2022

Devant le jury:

M^r. KADARI Ahmed

M^{elle}. SEHIL Hafida

M^r. BADAoui Mohamed

Président

Examinatrice

Promoteur

Pr à UNIV -Tiaret

MCA à UNIV -Tiaret

MCA à UNIV -Tiaret

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

بسم الله الرحمن الرحيم

*Merci beaucoup pour tous vise en premier lieu à Dieu Tout- Puissant,
Nous a guidés vers le chemin de la connaissance.*

*Nous tenons à remercier notre entraineur pour Mr **BADAoui MOHAMED**
qui nous a assurées l'encadrement avec compétence et responsabilité,*

*On tient à remercier également les membres du jury M^{elle}. **SEHIL Hafida** et
M^r. **KADARI Ahmed** pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce modeste
travail et de l'enrichir par leurs propositions*

*Nous a remis les documents intéressant qui a mis à notre disposition, pour elle
Ses précieux conseils et tous les confort et remercier les équipes de laboratoire
chimique dans l'Université de Tiaret et l'ensemble de la recherche dans les
énergies renouvelable, qui nous accueillis.*

Nous Nous exprimons également notre gratitude à tous les plus brillants

Enfin, nos chers parents et les familles ici pour exprimer notre

Plus sincères remerciements et profonde dans

Leur reconnaissance Sacrifices, le soutien et l'encouragement.

Chaima

DEDICACES

*Tout d'abord, je veux rendre grâce à Dieu,
C'est ainsi que je dédie ce travail
L'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien
moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est
toujours sacrifié pour me voir réussir. à toi mon père.
La lumière de mes jours, la source de mes efforts, la
flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman
que j'adore.*

*Ivies chers frères pour leur appui et leur encouragement,
Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé,
qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont
accompagné durant mes études supérieures, mes
aimables amis, collègues d'étude, et frères de cœur.*



SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale.....	1-3
----------------------------	-----

1^{ère} PARTIE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I: État de l'art

I.1. Introduction	06
I.2. Les oxydes métallique.....	06
I.2.1. Les oxydes métalliques simples.....	06
I.2.2. Les oxydes métalliques mixtes.....	06
I.3. Les familles des oxydes métalliques mixtes.....	06
I.3.1. Les Spinelles.....	06
I.3.1.1 La structure spinelle.....	07
I.3.2. Les Pérovskite.....	08
I.3.2.1 Généralité sur la structure Pérovskite.....	09
I.4. Les isolant, Semi-conducteur, conducteur.....	09
I.5. Définition d'un semi-conducteur.....	10
I.5.1. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur.....	10
I.5.2. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur.....	11
I.5.2.1. Semi-conducteur de type n « donneur »	11
I.5.2.2. Semi-conducteur de type p « accepteur »	12
I.6. Composé BiFeO ₃	12
I.7. Propriétés de BiFeO ₃	13

I.7.1.	Propriétés optiques.....	13
I.7.2.	Propriétés électriques.....	13
I.7.3.	Propriétés multiferroïque.....	13
I.8.	Les applications photocatalytiques de BFO.....	14
I.9.	La photocatalyse.....	14
I.9.1.	Définition.....	14
I.9.2.	Photocatalyse hétérogène.....	14
I.9.2.1.	Principe général de la photocatalyse hétérogène.....	14
a)	Production de paire électron/trou.....	15
b)	Séparation des électrons et des trous.....	15
c)	Réactions d'oxydation et de réduction.....	15
d)	Dégradation des molécules organiques.....	16
I.9.3.	Facteur affectant la photocatalyse hétérogène	16
I.9.4.	Avantage de la photocatalyse.....	17
I.9.5.	Application de la photocatalyse.....	17
I.10.	Conclusion.....	17

Chapitre II : Techniques de Synthèse et Caractérisations

II.1.	Introduction.....	19
II.2.	Méthode de Préparation des pérovskites.....	19
II.2.1.	Procédé Sol-Gel.....	19
II.2.1.1.	Généralité.....	19

A)	Voie inorganique ou colloïdale.....	20
B)	Voie métalo-organique ou polymérique	20
II.2.1.2.	Réactions chimiques prédominantes.....	21
a)	Réaction d'hydrolyse.....	21
b)	Réaction de condensation.....	22
II.2.1.3.	Gélification et structure du gel.....	23
II.2.1.4.	paramètres influençant la cinétique des réactions.....	23
II.2.1.5.	Vieillessement du gel.....	25
II.2.1.6.	Séchage des gels.....	25
II.2.1.7.	Les avantages du procédé sol-gel	27
II.2.2.	Synthèse par méthode co-précipitation.....	27
II.3.	Techniques de caractérisations.....	28
II.3.1.	Diffraction par les rayons X	28
II.3.2.	Spectrométrie infra-rouge.....	29
II.3.2.1.	L'analyse de spectre infrarouge.....	29
II.4.	Conclusion.....	29

2^{ème} partie

ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Synthèse et Caractérisations des Catalyseurs

III.1.	Introduction.....	32
III.2.	Protocole de Synthèse	32
III.3.	Préparation des matériaux	32
III.3.1.	Préparation de BiFeO ₃	32
III.3.2.	Préparation de BiCeO ₃	35

III.4.	Caractérisation des matériaux.....	38
III.4.1.	Caractérisation par Diffraction du rayon X	38
III.4.2.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR	41
III.4.3.	Caractérisation par le PH de point Zéro (PH _{pzc}).....	42
III.5.	Conclusion.....	44

Chtapitre IV : Activité photocatalytique des catalyseurs

IV.1.	Introduction.....	47
IV.2.	Produit et méthodes analytique.....	47
IV.2.1.	Réactif.....	47
IV.2.1.1.	Bleu de méthylène	47
IV.2.2.	Plan expérimental.....	48
IV.2.3.	Dosage de BM.....	48
IV.2.3.1.	Préparation de la solution mère de BM.....	48
IV.2.3.2.	Détermination de la longueur d'onde maximale.	48
IV.2.3.3.	Préparation des solutions diluées de BM.....	49
IV.2.4.	Description du réacteur photocatalytique.....	49
IV.2.5.	Etude de l'activité photocatalytique	50
IV.2.5.1.	la dégradation photocatalytique de BM par les deux catalyseurs.....	51
IV.2.5.1.1.	Effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique.....	51
IV.2.5.1.2.	Influence de la concentration initiale de BM.....	52
IV.2.5.1.3.	Influence de la quantité de catalyseur.....	54
IV.2.5.1.4.	Influence de PH.....	55

IV.3. Conclusion.....	57
Conclusion générale	59
Références bibliographiques.....	62

Liste des Abréviations

Symbole	Signification
AB₂O₃	la formule générale des spinelles
ABO₃	la formule générale des Pérovskite
BFO	BiFeO ₃
BCO	BiCeO ₃
n	Ordre de la diffraction
hkl	Indices de Miller
d_{hkl}	Distance réticulaire
θ	Angle de Bragg
d	Distance interatomique
JCPDS	Joint Commette on Powder
λ	Longueur d'onde
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
h⁺	Trou Positif
e⁻	électron
eV	Electron volt
PH	Potentiel d'hydrogène
DRX	Diffraction des rayons X
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
PZC	PH de Zéro charge
g	Gramme
L	Litre
nm	nanomètre
HCl	Acide chlorhydrique
NaOH	Hydroxyde de sodium
T	Température
t	temps
M	mol/l
LED	Lampe émission d'iode

Liste des figures

<i>Figure N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre I		
Figure I-01	La structure idéale d'oxyde spinelles.....	07
Figure I-02	La structure spinelle.....	08
Figure I-03	La structure idéal d'oxyde pérovskites	09
Figure I-04	Les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure pérovskite ABO_3	09
Figure I-05	Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.....	10
Figure I-06	Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur.....	11
Figure I-07	$BiFeO_3$ dans la structure pérovskite.....	13
Figure I-08	Principe de la photocatalyse.....	16
Chapitre II		
Figure II-01	le procédé Sol-Gel.....	21
Figure II-02	Schématisation du processus d'hydrolyse.....	22
Figure II-03	processus de condensation	23
Figure II-04	les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.....	24
Figure II-05	Types de séchages	26
Figure II-06	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices $h, ketl$	28
Figure II-07	Instrumentation de la spectroscopie infrarouge (Shimadzu).....	29
Chapitre III		
Figure III-01	Les différentes étapes de la synthèse de $BiFeO_3$ par voie sol gel....	34
Figure III-02	Les différentes étapes de la synthèse de $BiCeO_3$ par voie sol-gel....	37
Figure III-03	Spectre DRX des poudres de $BiFeO_3(BFO)$	38
Figure III-04	Spectre DRX des poudres de $BiCeO_3(BCO)$	39
Figure III-05	Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X	40
Figure III-06	Spectre FTIR des poudres de $BiCeO_3$ à déférente température de Calcination.....	41

Figure III-07	Spectre FTIR des poudres de BiFeO ₃ à déférente température de Calcination.....	42
Figure III-08	PH du point de charge nulle de BiFeO ₃	43
Figure III-09	PH du point de charge nulle de BiCeO ₃	43
Figure III-10	Modification de la charge de surface du BiFeO ₃ en fonction du PH.....	44
Figure III-11	Modification de la charge de surface du BiCeO ₃ en fonction du PH.....	44

Chapitre IV

Figure IV-01	Structure chimique du BM	47
Figure IV-02	Solution mère de BM conserve.....	48
Figure IV-03	les solutions de BM diluées.....	49
Figure IV-04	Montage du dispositif de dégradation.....	50
Figure IV-05	Test d'adsorption, l'appareille centrifugeuse et UV-vis.(de la gauche à droite).....	50
Figure IV-06	Effet de la température de calcination de BiCeO ₃ sur la dégradation du BM.	51
Figure IV-07	Effet de la température de calcination de BiFeO ₃ sur la dégradation du BM.....	52
Figure IV-08	Effet de la concentration initiale de BM sur l'activité photocatalytique de BiCeO ₃	53
Figure IV-09	Effet de la concentration initiale de BM sur l'activité photocatalytique de BiFeO ₃	53
Figure IV-10	Influence de la masse de catalyseur(BCO) sur la photodégradation de BM	54
Figure IV-11	Influence de la masse de catalyseur (BFO) sur la photodégradation de BM.....	55
Figure IV-12	Influence du PH sur la cinétique de la dégradation BM.....	56
Figure IV-13	Influence du PH sur la cinétique de la dégradation BM.....	56

Liste des tableaux

<i>Tableau N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre III		
Tableau III-01	Caractéristiques des produits de départs.....	32
Tableau III-02	Dissolution des précurseurs employés dans la synthèse du BiFeO ₃ par voie sol gel.....	33 33
Tableau III-03	Dissolution des précurseurs employés dans la synthèse du BiCeO ₃ par voie sol gel.....	36 36
Tableau III-04	La taille moyenne des cristallites des poudres BiFeO ₃ et BiCeO ₃ calciner a T=600°C et T=800°C.....	41
Chapitre IV		
Tableau IV-01	Propriétés de bleu de méthylène(BM).....	47

Introduction générale

Introduction générale

Le développement de l'humanité au 21^{ème} siècle est conditionné par deux enjeux majeurs : l'énergie et l'environnement [1]. Les nanosciences et nanotechnologies sont des domaines interdisciplinaires réunissant les physiciens, les chimistes et les ingénieurs pour répondre à ces enjeux tels que la recherche d'énergies renouvelables pour le développement durable et les nouvelles technologies pour captage du carbone et la protection de l'environnement. Parmi les sujets actuels en nanosciences et en nanotechnologies.

Les nanomatériaux se développent rapidement et de manière explosive, et attirent énormément d'attention. Ils continuent à présenter un potentiel prometteur et ont trouvé des applications dans les cellules solaires, les piles à combustible, les batteries secondaires, les super condensateurs, la purification de l'air et de l'eau et l'élimination des polluants atmosphériques internes et extérieurs. Pour résumer les développements passés et encourager les efforts futurs [2].

Les matériaux ont toujours défini le niveau de développement de notre civilisation ; les premiers pas de l'humanité ont été marqué par l'âge de la pierre du bronze et de fer. Aujourd'hui, ils jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les mutations technologiques. Les progrès techniques sont en grande partie tributaires de la mise au point de matériaux nouveaux aux performances améliorées [3].

La science des matériaux est l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux (la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure). Toutes les propriétés des matériaux solides sont évidemment déterminées par leur structure cristalline. Il est évident que toutes les propriétés des matériaux solides dépendent de leur structure cristalline [4].

Cette dernière est liée par la technique de synthèse. Pour cette raison, plusieurs voies de synthèse sont utilisées au laboratoire, soit des procédés à haute température (Synthèse à l'état solide, traitement thermochimique de verre et de gel), soit à basse température (Co-précipitation, synthèse hydrothermale). Les oxydes des métaux de transition n'ont pas cessé de susciter l'intérêt aussi bien des physiciens que des chimistes à cause des nombreuses et diverses propriétés remarquables.

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes qui contiennent plusieurs types de cations métalliques de différents états d'oxydations. Ces cations métalliques se combinent avec des ions oxygène pour former une structure cristalline bien définie. On trouve certaines structures très simples, comme la structure type CuO et les pérovskites et les spinelles. Plusieurs oxydes ternaires de métaux de transition, y compris BiFeO₃, BiCeO₃ et d'autres, ont été préparés avec succès et révèlent de bonnes propriétés physico-chimiques et catalytiques [5].

BiFeO₃ est un composé chimique inorganique avec une structure de type pérovskite. C'est l'un des matériaux les plus prometteurs en raison des propriétés multiferroïque qu'ils 'expose à température ambiante. Ça ne vaut rien ça la capacité d'exposer la polarisation électrique et magnétique, crée un grand potentiel d'application dans la conception de dispositifs avancés où nous pouvons utiliser le ferroélectrique et propriétés ferromagnétiques dans le même dispositif. BiFeO₃ est le matériau multiferroïque monophasé le plus attractif en raison de ses températures de transition de phase élevées - température de Curie T=830°C et température de Néel T=370°C. BiFeO₃ se caractérise par un magnétisme faible à température ambiante [6].

La méthode sol-gel est une voie chimique très intéressante en raison de sa simplicité et de sa flexibilité dans l'utilisation de divers matériaux précurseurs, ce qui permet la synthèse à faible coût de matériaux amorphes et polycristallins. Comme son nom l'indique, le processus sol-gel est la conversion d'un sol en gel. Le procédé sol-gel est donc une série de réactions d'hydrolyse et de condensation des monomères alcalins inorganiques qui forment des particules colloïdales (sol) et les convertit en un réseau continu (gel) [7].

Les oxydes mixtes offrent les avantages d'une activité catalytique comparable à celle des catalyseurs à base de métaux nobles d'un prix de revient plus faible, d'une utilisation à haute température et d'une résistance à la désactivation [8]. La photocatalyse au contact de semi-conducteurs apparaît comme une méthode de choix pour le traitement de la pollution organique de l'eau et de l'air. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques et est réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

- ✚ Au cours du premier chapitre, nous présenterons le travail bibliographique que nous avons effectué. Dans un premier temps fait une brève présentation générale des des oxyde mixte. Dans un deuxième temps nous décrivons les propriétés du oxyde de bismuth ferrite ainsi que leurs domaines d'application. et se termine par une explication détaillée du principe de la photocatalyse.
- ✚ Le deuxième chapitre commence par une synthèse sur les différentes méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisations des oxydes métalliques.
- ✚ Le troisième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux de synthèse des différents matériaux (BiFeO_3 et BiCeO_3) par procédé Sol-Gel, leurs caractérisations par plusieurs techniques et leurs application autant que photocatalyseurs pour la dégradation de polluant organique (colorant) sous rayonnement visible dans le chapitre quatre.

1^{ère} partie
Etude
Bibliographique

Chapitre I
État de l'art

I.1. Introduction

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes qui contiennent des cations métalliques à divers états d'oxydation [9]. Ces cations forment une liaison avec les ions oxydes (O^{2-}), résultant en une phase cristallographique définie. Les méthodes de préparation, la nature chimique et la composition chimique de ces oxydes sont évidemment importantes[10].

I.2. Les oxydes métalliques

I.2.1. Les oxydes métalliques simples

A température ambiante, un métal peut être un excellent conducteur de chaleur et d'électricité[11]. La plupart des métaux sont réactifs avec l'oxygène. Et tout métal qui entre en contact avec du dioxygène (chaud ou froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique. Cette famille contient des composés de formule AB_x [12].

Métal + dioxygène → oxydemétallique

Exemples : L'oxyde de cuivre CuO , L'oxyde de nickel NiO

I.2.2. Les oxydes métalliques mixtes

En général, les oxydes mixtes sont des phases homogènes solides contenant une variété de cations métalliques à divers états d'oxydation et d'atomes d'oxygène ($M_1xM_2yO_z$), ou M_1 est le symbole chimique de l'atome de Métal (1), M_2 est le symbole chimique de l'atome de Métal (2), O Le symbole de l'atome d'oxygène, " x ", " y " et " z " sont des entiers naturels[13].

I.3. Les familles des oxydes métalliques mixtes

Les oxydes mixtes sont classés en deux familles :

I.3.1. Les spinelles

Les spinelles sont des oxydes de formule AB_2O_4 ou A et B, qui sont généralement des éléments de métaux de transition. Il existe deux types de spinelles : les spinelles formées par les cations A^{+2} et B^{+3} cas de ($MgAl_2O_4$) et spinelles formées par des cations A^{+4} et B^{+2} cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$) [14].

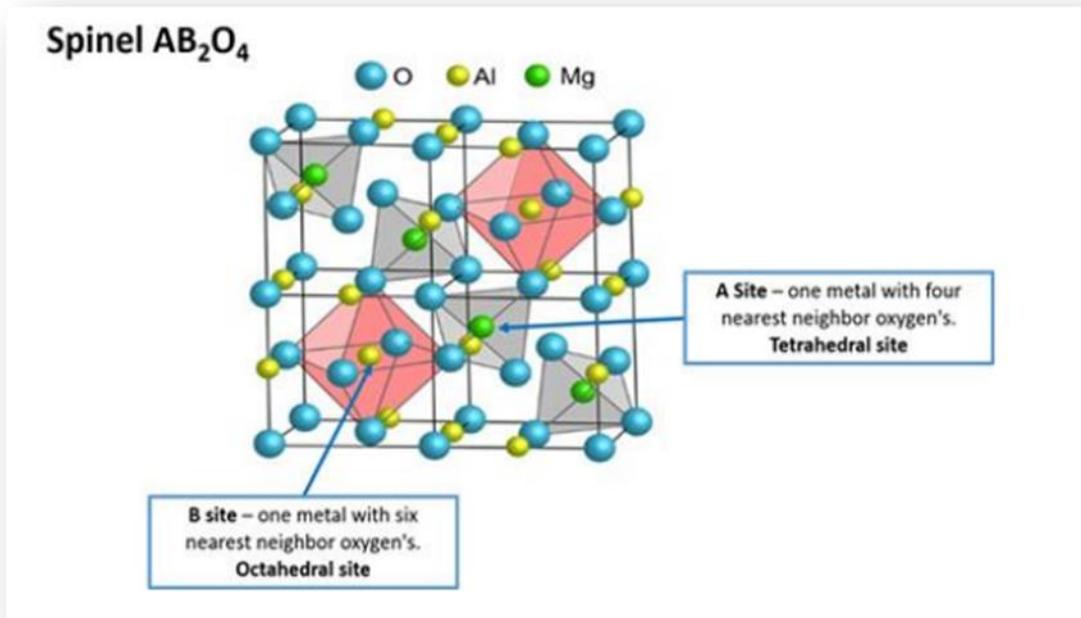


Figure I-01: La structure idéale d'oxyde spinelles[15].

I.3.1.1. La structure spinelle

pour la première fois La structure spinelle a été réalisée par Bragg (1915) et Nishikawa (1915)[16]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques[17].

Les sites tétraédriques seront désignés par la lettre A, tandis que les sites octaédriques seront désignés par la lettre B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique à deux groupes de formes AB_2O_4 [17]. Parce qu'il est difficile de décrire la structure, nous procéderons à la plus petite maille cubique multiple. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène qui fournissent 32 sites B et 64 sites A. Seuls 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des activités commerciales. En conséquence, la plus petite maille cubique contient 8 groupes de matrices de forme AB_2O_4 [9].

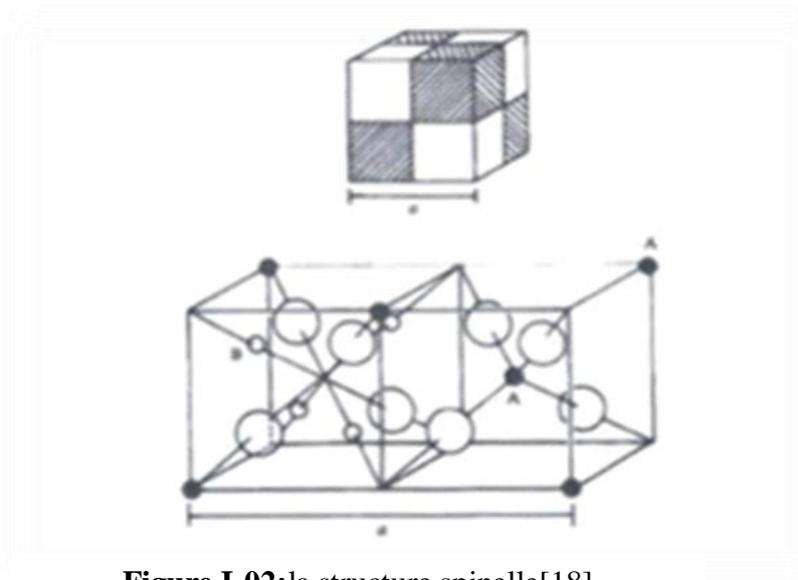


Figure I-02: la structure spinelle[18].

I.3.2. Les pérovskites

Cette famille contiennent des composés de formule ABO_3 ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, Telque : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BiFeO_3$ [19]. Les pérovskites ont une large gamme de propriétés électriques : il existe des pérovskites isolantes, des pérovskites semi-conductrices, des conducteurs ioniques, des conducteurs métalliques, et des pérovskites supraconductrices.

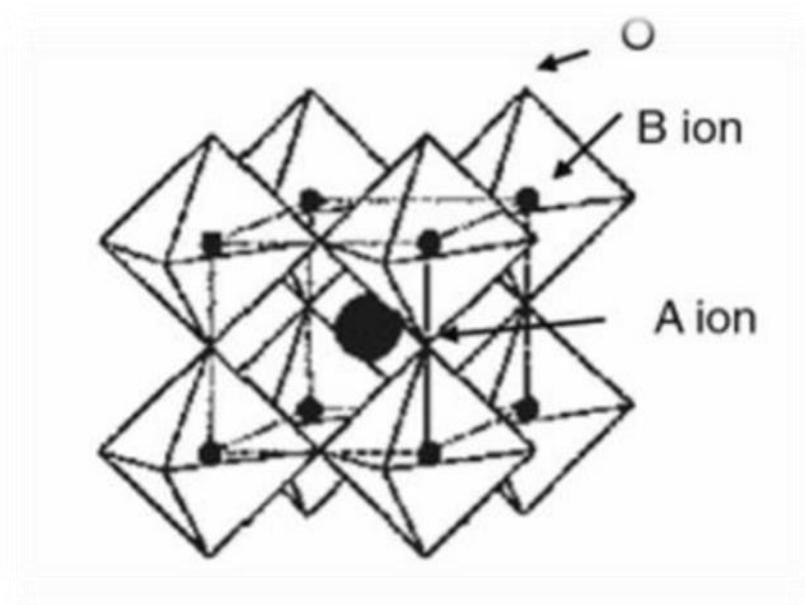


Figure I-03: La structure idéal d'oxyde pérovskites[20].

I.3.2.1. Généralités sur la structure pérovskite

Le terme pérovskite revient à l'année 1830 par le minéralogiste Gustav Rose à partir d'échantillons provenant de l'Oural ramenés par Lev Alexeïevitch Perovski, et il était à l'origine associé au minéral CaTiO_3 [21]. Ce terme a été généralisé à un nombre incroyablement important de composés possédant la même structure cristalline [22].

La forme générale de la structure pérovskite est ABX_3 qui réunie à la structure de minéral d'origine ou l'anion X peut être : O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^- et Br^- . Le tableau périodique ci-dessous donne les éléments qui occupent généralement les sites cationiques des sites A ou B[23].

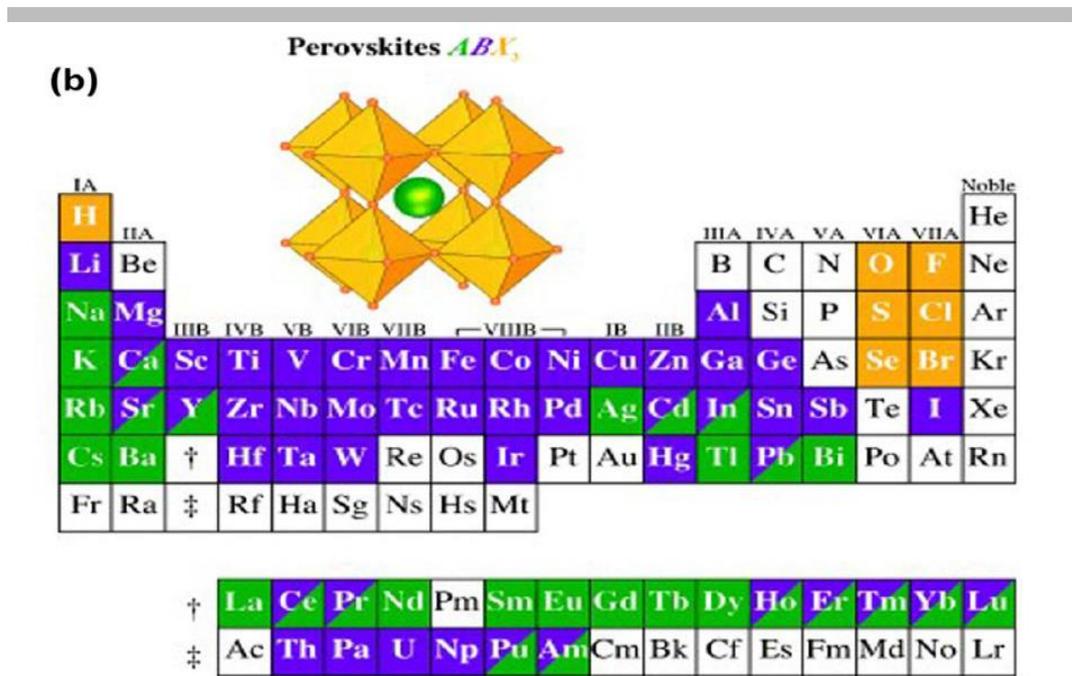


Figure I-04 : les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure pérovskite ABO_3 [24].

I.4. Les matériaux isolant, semi-conducteur, conducteur

Les propriétés électriques d'un matériau sont un moyen courant de le classer. Un composant peut être classé comme isolateur, conducteur ou semi-conducteur[25]. Les matériaux de conductivité $\sigma < 10^{-14}\text{S/cm}$ (diamant 10^{-14}S/cm) sont considérés comme isolants, les matériaux de semi-conductivité $10^{-8}\text{S/cm} < \sigma > 10^3\text{S/cm}$ (silicium 10^{-5}S/cm à 10^3S/cm) sont considérés comme conducteurs, et les matériaux de conductivité $10^3\text{S/cm} < \sigma$ (argent 10^6S/cm) sont considérés comme conducteurs[26]. Les trois types de matériaux contiennent une bande de valence (BV) et une bande de conduction (BC).

La différence entre les trois types de matériaux est la distance qui sépare la bande de valence (la bande d'énergie qui est complètement remplie d'électrons) de la bande de conduction (définie comme le premier niveau d'énergie au-dessus de la bande de valence lorsque les électrons sont accidentellement excités) ou ce qu'on appelle la bande interdite (cette bande) [27].

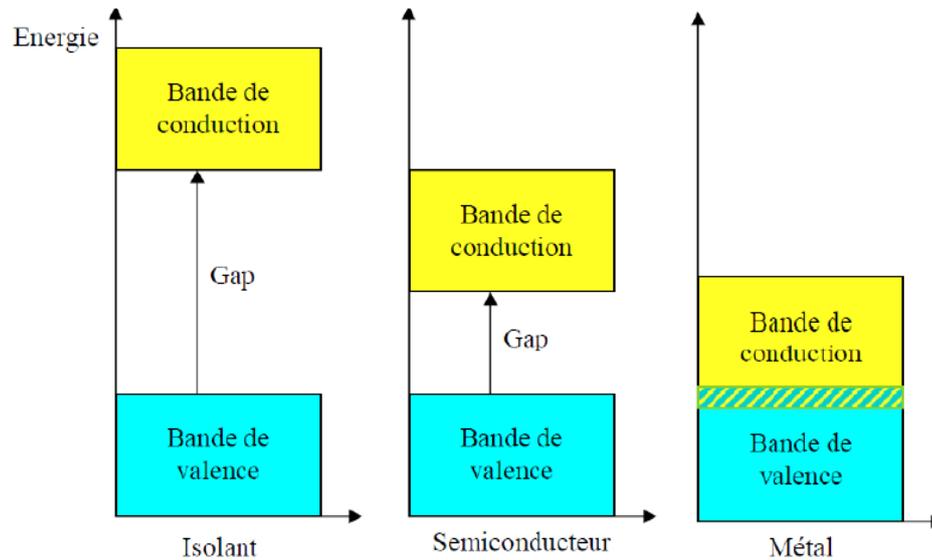


Figure I-05: Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur[27].

I.5. Définition d'un semi-conducteur

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui se distinguent par la présence d'une bande interstitielle notée E_g , également appelée « gap », qui sépare les bandes de conduction et de valence ; et, selon les propriétés de cette bande interstitielle, on parle de son caractère intrinsèque ou extrinsèque, ainsi que du type de transition qui se produit au sein du matériau[28].

I.5.1. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur intrinsèque est défini comme un cristal pur idéal, c'est-à-dire non pollué par des impuretés et pouvant modifier la concentration de porteurs (électrons, trous)[29].

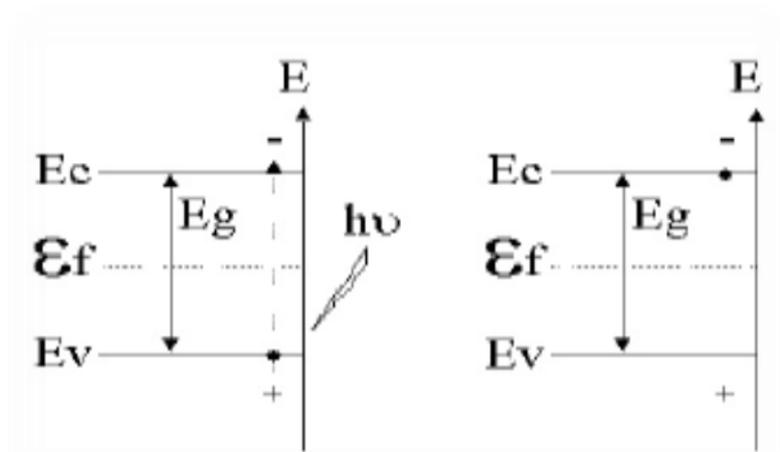


Figure I-06: Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur[29].

Dans ce cas .La bande de conduction est vide en électrons libres à 0 K et la bande de valence pleine d'électrons engagés dans les liaisons de la matrice. Sous l'effet d'une agitation thermique ou par photo excitation, les électrons peuvent passer de la bande de valence vers la bande de conduction, il se crée des électrons libres dans la bande de conduction et des trous positifs dans la bande de valence qui permettent la conduction électrique du matériau.

Le largeur de la bande interdite E_g définit le seuil d'absorption du matériau et la relation (1) précise la longueur d'onde λ_a minimale nécessaire pour permettre la transition de l'électron[28].

$$E_g = \frac{h.c}{\lambda_a} \tag{1}$$

I.5.2. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur résistant avec des impuretés spécifiques[29]. Il existe deux types de semi-conducteur extrinsèque.

I.5.2.1. Semi-conducteur de type n « donneur » :

Les atomes dopants remplacent les atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction, selon le mécanisme:



((BC) bande de conduction)

D : l'élément donneur

I.5.2.2. Semi-conducteur de type p « accepteur » :

Les éléments dopants présentent un défaut d'électron par rapport à la matrice et captent un électron de la bande de valence selon la réaction³ :



((BV) bande de valence).

I.6. Composé BiFeO₃

La ferrite de bismuth BiFeO₃ (BFO) est l'un des matériaux multiferroïques monophasiques les plus prometteurs à température ambiante. Il possède à la fois des propriétés ferroélectronique et antiferromagnétiques, ce qui en fait un pôle de recherche pour le développement de dispositifs multifonctionnels. Ces propriétés comprennent une ferroélectricité Currie élevée ($T_C \sim 1103 \text{ K}$), un antiferromagnétisme Néel élevé ($T_N \sim 643 \text{ K}$), une piézoélectricité sans plomb et une photoélectricité exceptionnelle dans le domaine visible[30,32].

En raison de ces propriétés, BiFeO₃ est particulièrement utile dans les domaines de la ferroélectronique, du magnétisme, de la piézoélectronique et des dispositifs photovoltaïques.

De plus, la combinaison de ces propriétés pourrait priver les appareils électroniques de multiples fonctions dans la prochaine génération. Royen et Swars [33] en ont fait la synthèse pour la première fois en 1957.

De nombreuses études ont par la suite été réalisées sur ce composé, principalement sur les céramiques, motivées par l'intérêt d'un possible fort couplage magnétoélectrique au sein de ce matériau. Cependant, pendant de nombreuses années, les propriétés physiques et structurales de BiFeO₃ ont été une source de débats et de controverses parmi divers groupes de recherche et de laboratoire. Il a une structure pérovskite déformée de manière rhomboédrique avec le groupe d'espace R3c à température ambiante [34].

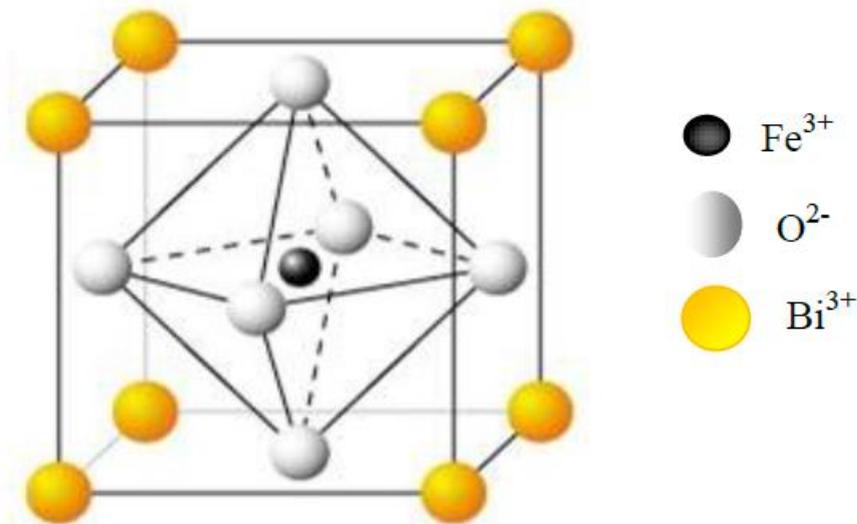


Figure I-07: BiFeO_3 dans la structure pérovskite [26].

I.7. Propriétés de BiFeO_3

I.7.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de ce matériau provoquent une absorption dans le domaine visible. Celle-ci est liée à une énergie de bande interdite de 2.8eV à température ambiante, correspondant à l'absorption théorique des longueurs d'onde inférieures à 443nm.

I.7.2. Propriétés électriques

D'après les mesures de conductivité, BiFeO_3 a un comportement semi-conducteur thermiquement actif. De plus, le pouvoir oxydant du gaz du circuit reconstitué augmente sa conductivité. Cela induit la réaction de défaut pour les plus fortes pressions d'oxygène, ce qui facilite la conduction suite à l'augmentation du nombre de porteurs de charges (électron ou trou électronique).

I.7.3. Propriétés multiferroïque

La ferrite de bismuth (BFO) est un bon matériau pour l'étude des multiferroïque car c'est l'un des rares oxydes dans lesquels les ordres ferroélectrique et magnétique coexistent à température ambiante. La ferroélectricité du BFO est due à la distorsion pseudo-cubique de la structure pérovskite, entraînant un déplacement des cations Bi^{3+} et Fe^{3+} et une déformation des octaèdres d'oxygène. Ce déplacement est à l'origine de la séparation des barycentres des charges positives et négatives, impliquant une polarisation spontanée [35].

I.8. Les applications photocatalytiques de BFO

Des études récentes montrent que les nanoparticules de BFO ont de bonnes activités photocatalytiques dans le visible, qui peuvent être utilisées comme nouvelle lumière visible ou comme Photocatalyseurs réactifs pour la décomposition organique. Zhu et al. [36]. synthétisé des nanoparticules sphériques de BFO monocristallines de type pérovskite avec diamètres de 10 à 50 nm par voie hygrothermique à micro-ondes, qui ont montré une activité photocatalytique efficace pour la dégradation de la rhodamine B en solution aqueuse sous irradiation à la lumière visible. Gao et al [37]. ont synthétisé des nanoparticules de BFO, qui ont augmenté le taux de dégradation du méthyle orange à un niveau élevé lorsqu'il est exposé à la lumière visible. Yu et al [38]. Ont rapporté que les nanoparticules de BiFeO_3 de la structure pérovskite présentaient également d'excellentes propriétés de détection de gaz, ce qui était potentiellement utile pour les capteurs de gaz de haute qualité.

I.9. La photocatalyse:

I.9.1. Définition:

La photocatalyse est un processus qui permet de dégrader un composé organique par l'activation d'un photo catalyseur par la lumière (photons)[39], elle ce fait par l'adsorption initiale d'une radiation lumineuse ou les réaction photochimiques se passent à la surface de catalyseur

I.9.2. Photocatalyse hétérogène

Le terme photocatalyse fait référence à l'accélération d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement, donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface[40].

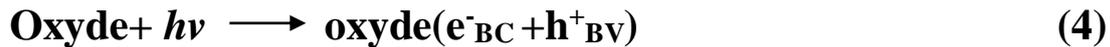
Plusieurs Photocatalyseurs tel que : TiO_2 , ZnO , Bi_2O_3 , CeO_2 ,...etc., ont été testés pour la dégradation photochimique des produit chimiques organiques[41].

I.9.2.1. Principe général de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie et une bande de conduction entièrement vide [42]. Le processus peut être décomposé en quatre étapes distinctes :

a) Production de paire électron/trou :

Sous l'influence d'une irradiation lumineuse, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction ($E_{\text{lumineuse}} > E_g$), un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e^-_{CB}), perdu un trou dans la bande de valence (noté h^+_{VB}). Il y a alors formation d'un site d'oxydation appelé trou positif (h^+) dans la bande de valence et d'un site de réduction avec libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction (réaction 4).



b) Séparation des électrons et des trous :

La durée de vie des paires électron-trou (e^-/h^+) est très courte et leur recombinaison est exothermique.



Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut limiter la recombinaison (h^+/e^-). Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.

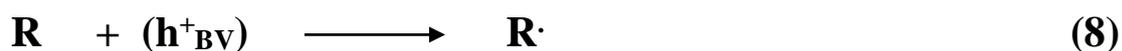
c) Réactions d'oxydation et de réduction :

Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction avec des accepteurs tels que le dioxygène peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire O_2^- [43].

La réaction (6) limite la recombinaison des charges.



D'autre part, les trous positifs (h^+) sont capables d'oxyder H_2O (réaction 7), en radical hydroxyle (OH^\cdot) ainsi les polluants R en R^\cdot (réaction 8)



d) **Dégradation des molécules organiques :**

Les $\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$, $\text{R}\cdot$ se sont des radicaux très oxydants et peuvent décomposer des Composés organiques tels que les colorants.

L'eau et le dioxyde de carbone sont les produits finaux[44].

La **Figure I-08** résume les différentes réactions au niveau du catalyseur tout en expliquant la dégradation des polluants.

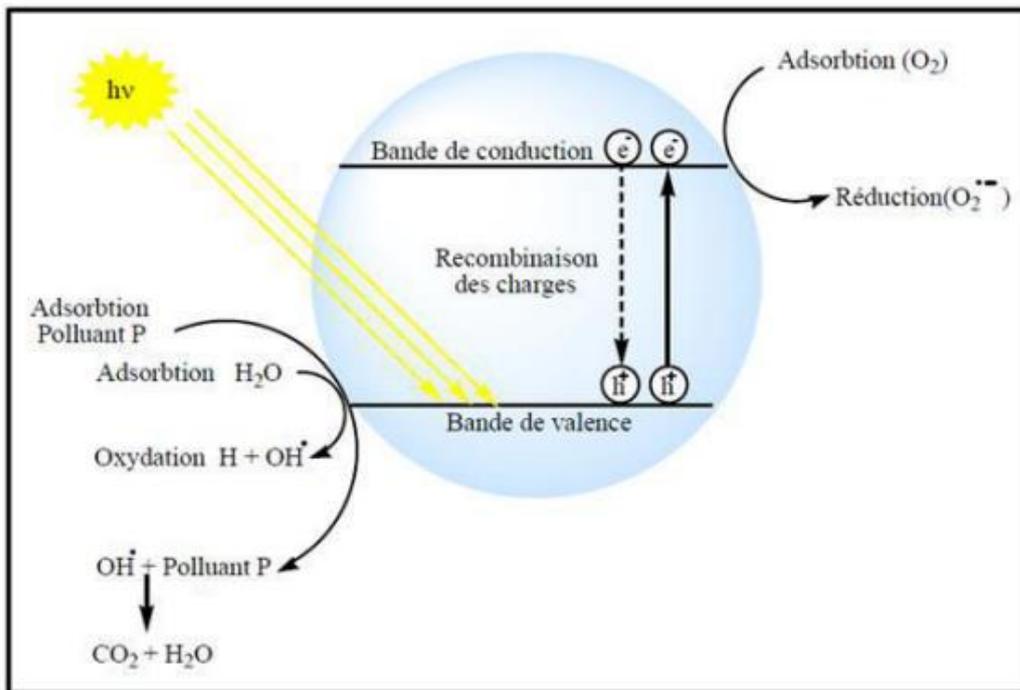


Figure I-08: Principe de la photo catalyse [45].

I.9.3. Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène

Nous pouvons énumérer les facteurs suivants comme facteurs influençant la dégradation photocatalytique :[45]

- la présence des accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$...)
- le pH de la solution aqueuse
- la concentration en catalyseur
- la concentration initiale en polluant
- le flux lumineux
- la température
- la présence d'ions en solution.

1.9.4. Avantages de la photocatalyse

Parmi les nombreux avantages de la photocatalyse, citons :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie[46].

1.9.5. Applications de la photocatalyse

Le procédé photocatalytique est utilisé dans divers domaines, notamment :

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton ciments,..).
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles)[47].

I.10. Conclusion

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations générales, nous avons donné un certain nombre de définitions qu'il est nécessaire de connaître avant d'entreprendre notre travail. Un aperçu général sur les oxydes métalliques simples et mixtes, une généralité sur les matériaux conducteurs, semi-conducteurs, isolants, Propriétés et l'application de BiFeO₃ ainsi un aperçu sur La photocatalyse hétérogène. Au final, notre intérêt est de porter sur la synthèse des oxydes mixtes de type Pérovskite et l'application de ces derniers dans la dégradation photocatalytique pour dégrader le colorant (bleu de méthylène) en milieu aqueux.

Chapitre II

Technique de synthèse et

caractérisation

II.1. Introduction:

Ce chapitre traite d'une part la description des méthodes de synthèse et d'autre part les techniques de caractérisation.

II.2. Méthode de Préparation des pérovskites:

Les Méthodes de synthèse des oxydes mixtes dans La chimie des solides offres divers modes de préparation physico-chimiques et catalytiques des oxydes mixtes de type pérovskite. Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Il existe plusieurs méthodes de synthèse d'oxydes mixtes par voie solide ou liquide, comme le sol-gel, la coprécipitation, etc..... [48].

II.2.1. Procédé Sol-Gel

La technique sol-gel est une méthode d'élaboration de matériaux permettant la synthèse des verres, des céramiques et des composés hybrides organo-minéraux à partir de précurseurs chimiques en solution.

Ce procédé permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques par traitement thermique ultérieur. Les conditions de ce procédé offrent la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Cependant, le commencement de la polymérisation sol-gel date des années 1930 avec l'utilisation pour la première fois, par la firme allemande Schott, d'un procédé sol-gel pour fabriquer des récipients en verre. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

L'idée de base de ce procédé repose sur l'utilisation d'une série de réactions d'hydrolyse condensation, c'est-à-dire la création d'un réseau tridimensionnel d'oxyde à partir d'une solution gélifiée [49].

II.2.1.1. Généralité

Le terme "sol-gel" est une abréviation pour « solution-gélification ».

Avant d'atteindre l'état de gel, le système est liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules, ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de divers monomères partiellement hydrolysés.

Le terme "sol" fait référence à la dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ».

La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Le gel est constitué d'un réseau d'oxygène gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques qui assurent la cohésion mécanique en conférant au matériau un caractère rigide et indéformable (un gel peut avoir un caractère élastique mais pas de viscosité macroscopique).

Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals.

Le temps nécessaire pour qu'un "sol" se transforme en "gel" est appelé "temps de gel" (ou "point de gel"). Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

A) Voie inorganique ou colloïdale: obtenu à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est moins chère, mais plus difficile à maîtriser, c'est pourquoi elle est encore peu utilisée. Cependant, c'est la méthode préférée pour obtenir des matériaux de construction en céramique.

B) Voie métalo-organique ou polymérique : obtenu à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la création de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la **Figure II-01**

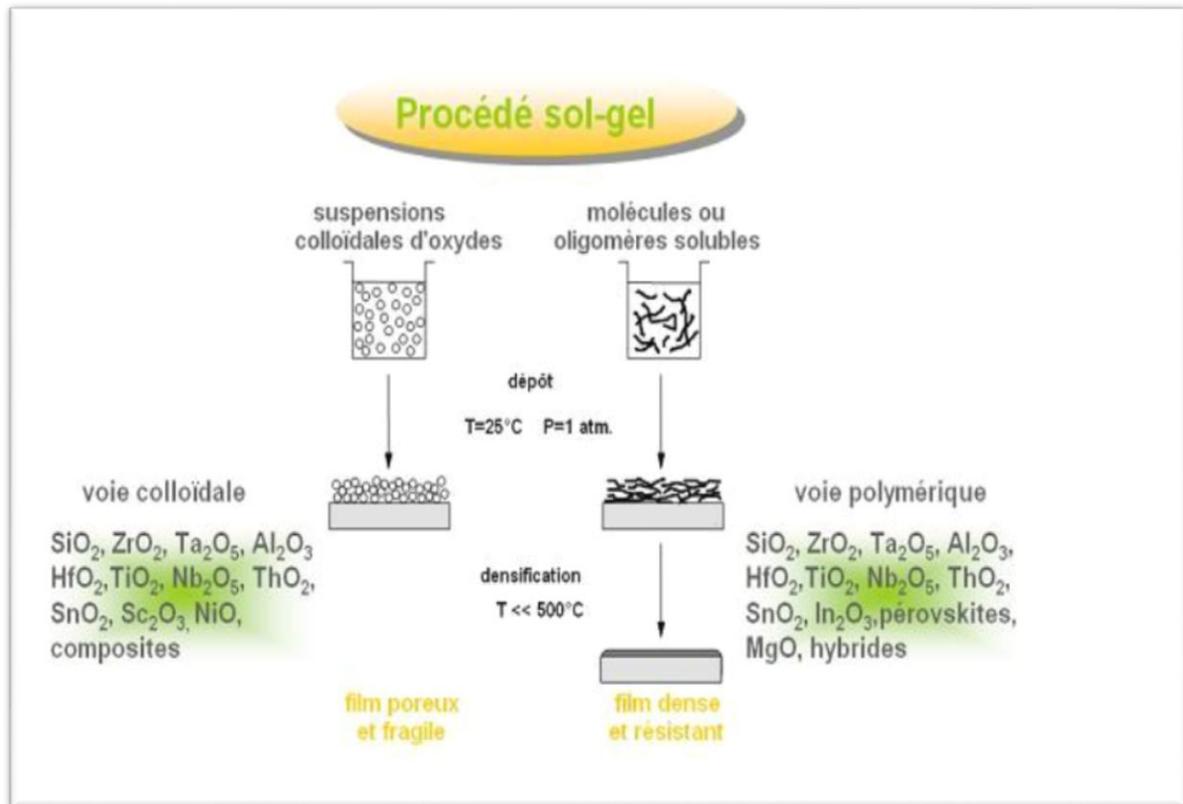


Figure II-01: le procédé Sol-Gel[49].

II.3.1.2. Réactions chimiques prédominantes

Cette méthode utilise des précurseurs moléculaires en solution, qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes via des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d'un précurseur, qui est typiquement un alcoxyde métallique de formule : $\text{M}(\text{OR})_n$ ou M :est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ au quel un solvant s'ajoute; Parfois, un catalyseur et de l'eau sont utilisés. Pour clarifier, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur appropriés[50].

Les réactions les plus courantes peuvent être divisées en deux catégories :

a) Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau due aux ions H^+ et OH^- produits par dissolution dans l'eau. Il s'agit donc de la substitution nucléophile d'un ligand $-\text{OH}$ par un ligand $-\text{OR}$. Cette réaction se produit à la suite de la consommation d'eau et de la libération d'alcool, et elle est caractérisée par des groupements hydroxyle ($\text{R}-\text{OH}$), comme le démontre la réaction chimique ci-dessous[50].



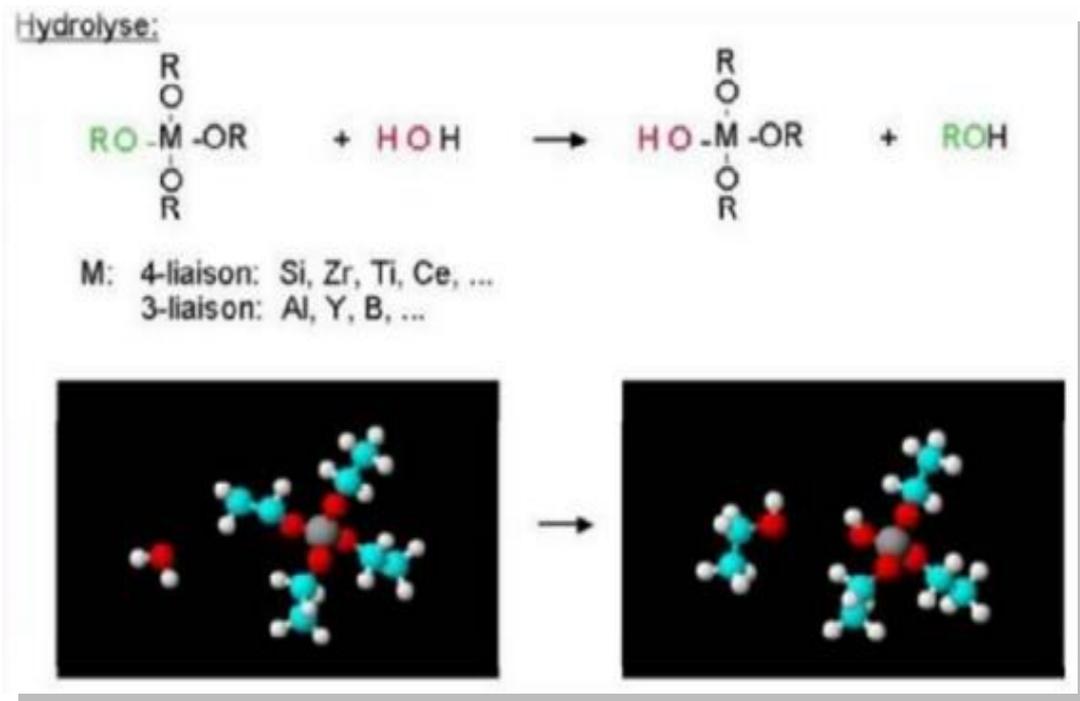


Figure II-02: Schématisation du processus d'hydrolyse[51].

b) Réaction de condensation

Les groupements (HO-M (-OR)_{n-1}) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 3), soit avec une molécule de l'alkoxyde M(-OR) en donnant une molécule d'alcool (réaction 2), entraînant ainsi la création des ponts MO-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M.

Ceci conduit à la création d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi[50].

Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante:



La deuxième réaction peut aussi être schématisée comme suit :

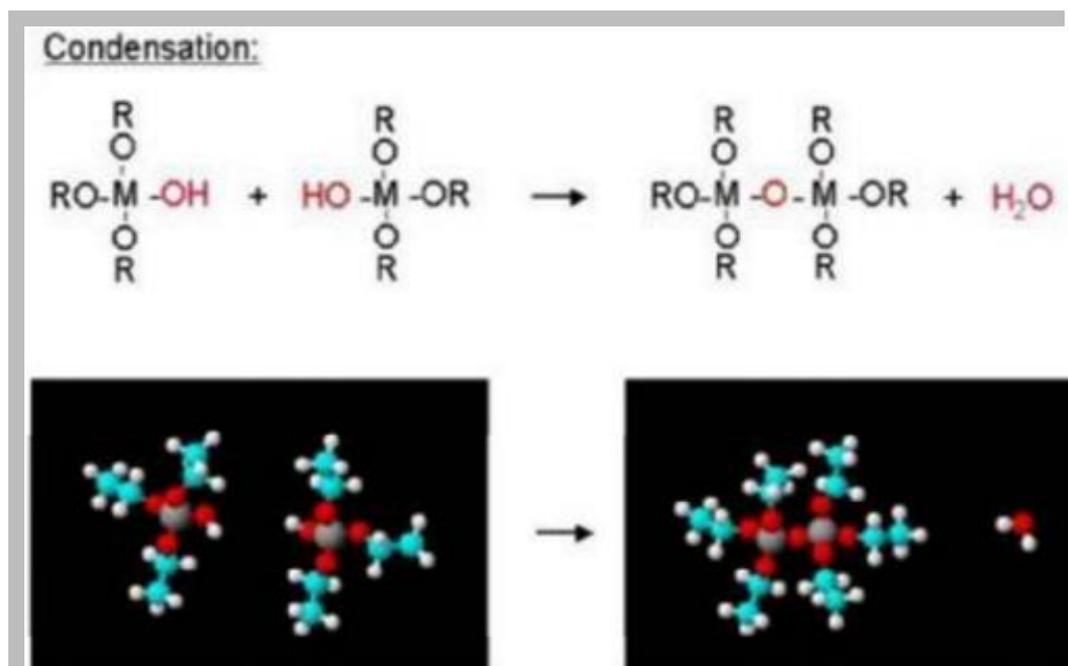


Figure II-03: processus de condensation[51].

II.2.1.3. Gélification et structure du gel

Ces réactions conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M(ou M-OH-M) dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs n'ayant pas réagi. La phase « gel » dans le procédé sol-gel est définie et distinguée par un « squelette » solide en 3D inclus dans une phase liquide.

La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé dans lequel les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel. Les réactions permettant d'obtenir ce matériau se déroulent à température ambiante[49].

II.2.1.4. paramètres influençant la cinétique des réactions

Le passage du sol au gel est irréversible dans le cas des précurseurs d'alcoxyde. La structure finale du gel se forme au cours des réactions, et détermine ainsi ses propriétés futures. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration:

- **La température:** le premier facteur à considérer dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a un effet sur les taux d'hydrolyse et de condensation depuis la préparation du sol jusqu'au stockage. En clair, plus il est élevé, plus les réactions sont rapides.

- **Le choix de l'alcoxyde et de la concentration** [52]: cette décision est prise en fonction de la réactivité de l'alcoxyde et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. En ce qui concerne la concentration dans le sol, elle est particulièrement importante lors de la condensation ; après tout, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.
- **Le solvant** [53]: Les alcoxydes étant insolubles dans l'eau, il est nécessaire d'associer les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur dans un solvant commun. Il est donc préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants qui pourraient altérer la cinétique de la réaction. En conséquence, le point de départ est généralement une solution alcoolique.
- **Le pH du sol (choix du catalyseur)**[54,55] : étant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il apparaît évident que le PH jouera un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réactions : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupements OR par OH^- (hydrolyse), alors que l'anion OH^- , attiré par le métal électro-négatif M, préfère la formation de liaison M-O-M (condensation). Pour résumer, un milieu acide favorise l'hydrolyse tandis qu'un milieu basique accélère la condensation.

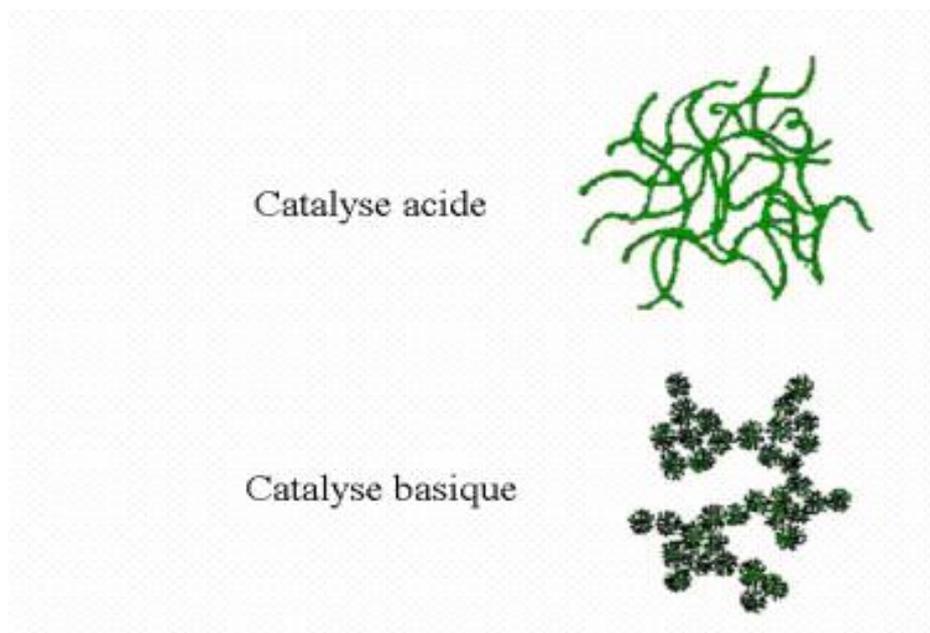


Figure II-04: les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.

Cette figure montre les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux ; au contraire, une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique.

II.2.1.5. Vieillessement du gel

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble du processus d'évolution du gel dans le temps est appelé vieillessement. Le vieillessement du gel se manifeste par des modifications physico-chimiques qui surviennent après gélification. 3 procédés peuvent être réalisés :

- ✚ la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- ✚ le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation)
- ✚ La transformation de phase ou synérèse.

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation entraîne une restructuration du matériau. avec élimination du solvant : c'est ce qu'on appelle la "synérèse". Il est possible de sécher le gel dans des conditions atmosphériques ou supercritiques, selon la synérèse. Dans ces deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant.

II.2.1.6. Séchage des gels

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le processus de séchage requis pour obtenir le matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau s'échappe pendant que le gel se solidifie. Le processus d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchages qui peuvent être utilisés pour d'obtenir des matériaux de types différents (**Figure II-05**).

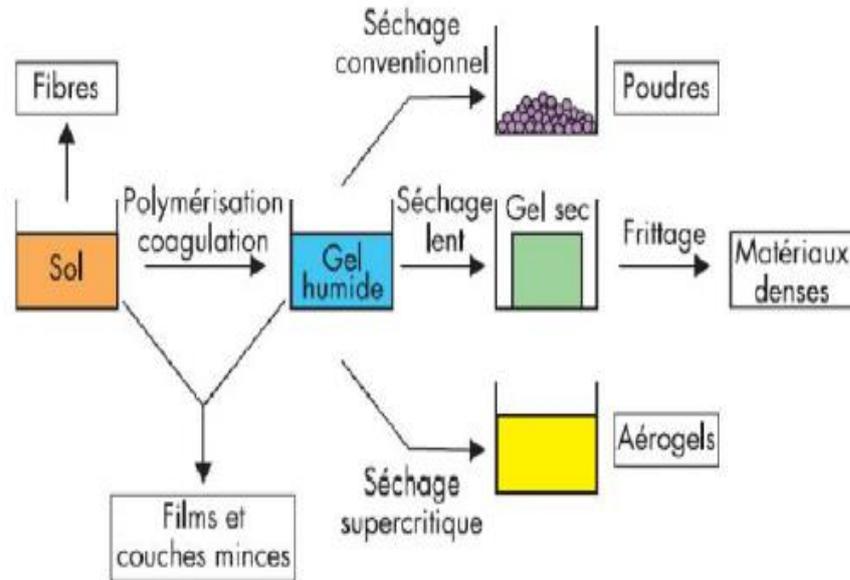


Figure II-05: Types de séchages [49].

- **Xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%**

L'évaporation du solvant conduit à la formation d'un xérogel sur lequel un traitement thermique à température contrôlée peut être appliqué pour densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées.

Le séchage du gel est une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. L'obtention d'un matériau solide est donc difficile du fait des tensions internes qui apparaissent lors du séchage et peuvent provoquer la fissuration du matériau.

- **aérogel : séchage dans des conditions critiques (dans un autoclave à haute pression) n'entraînant aucune ou très peu de réduction de volume**

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. En conséquence, un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles est obtenu. Le passage du « sol » au « gel », dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation[49].

II.2.1.7. Les avantages du procédé sol-gel

- ✚ Faible coût énergétique : les gels séchés peuvent être vitrifiés ou frittés à des températures inférieures à celles utilisées dans l'industrie pour les matériaux conventionnels de première génération.
- ✚ Fonctionnement simple: la viscosité des sols et des gels permet la production directe de matériaux sous diverses formes, y compris des couches minces, des fibres, des poudres fines et des matériaux solides.
- ✚ Des matériaux sur mesure : la maîtrise des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les propriétés du matériau en fonction de l'application.une plus grande pureté et homogénéité du matériau.
- ✚ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération[56].

II.2.2. Synthèse par méthode Co-précipitation

La méthode de synthèse par Co-précipitation, proposée par Wackowski et ses collaborateurs, utilise du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Le produit résultant est décomposé à 300 °C puis calciné sous oxygène à 500 °C. Cette méthode produit des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30 m²/g.

Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats[57]. Les qualités chimiques (homogénéité, Stœchiométrie) et physique (forme des grains, granulométrie) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance :

- Contrôle du PH.
- Temps d'agitation.
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
- Contrôle de la température ambiante[57].

II.3. Techniques de caractérisations:

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des Oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes:

II.3.1. Diffraction par les rayons X

La diffraction des rayons X (*DRX*) est une technique rapide et analytique rapide de caractérisation des matériaux qui est principalement utilisée pour fournir certaines informations sur la structure cristalline de la matière, les tailles des cellules unitaires, l'identification qualitative de la phase, la taille des cristallites, les mesures de contraintes et l'étude de l'orientation préférée dans les cristaux[58].

Le principe de technique *DRX* est basé sur la diffraction des rayons X monochromes par les plans atomiques des cristaux de matériaux étudiés. Un faisceau incident de rayons X monochromatique est focalisé sur l'échantillon à caractériser et interagit avec le nuage électronique de ces atomes. La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée:

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

Où :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire.

θ_{hkl} : Angle d'incidence des rayons X (angle de Bragg)

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

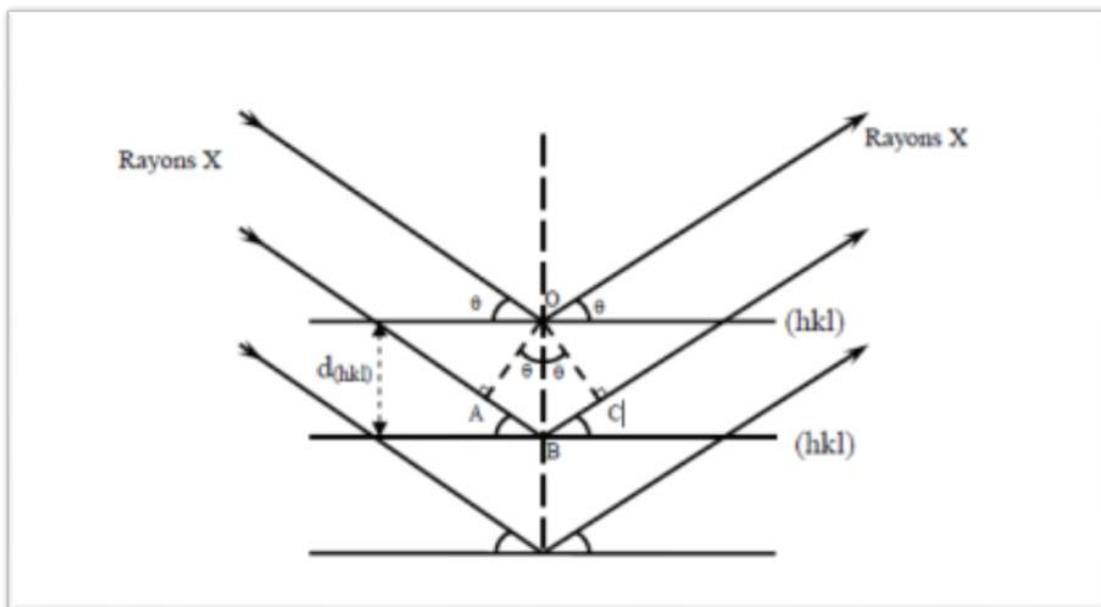


Figure II-06: Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k, l [59].

II.3.2. Spectrométrie infra-rouge

La méthode d'identification connue sous le nom de spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille[60].



Figure II-07:Instrumentation de la spectroscopie infrarouge (Shimadzu)[60].

II.3.2.1. L'analyse de spectre infrarouge

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 0,001 g de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr).Après cela, 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[61].

II.4. conclusion:

Dans ce chapitre nous avons présenté les méthodes utilisées dans la synthèse de notre oxyde et aussi les techniques de caractérisation que nous avons utilisés.

2^{ème} partie:

Etude Expérimentale

Chapitre III
Synthèse et Caractérisation
des catalyseurs

III.1. Introduction:

Ce chapitre est consacré à la présentation du protocole de l'élaboration utilisé dans la synthèse des oxyde BiFeO_3 et BiCeO_3 ainsi la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

III.2. Protocole de synthèse

Dans ce travail, le procédé sol-gel utilisés pour l'élaboration des matériaux à base de l'oxyde de fer et de bismuth (BiFeO_3), et à base de l'oxyde de Cérium et de bismuth (BiCeO_3) Les réactifs utilisés dans la synthèse ainsi leurs puretés et producteurs sont regroupés dans le tableau ci- dessous:

Tableau III-01:Caractéristiques des produits de départs.

Produits commercialisés	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté(%)	Fournisseur
Nitrate de Bismuth	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485 .01	99	Biochem chemopm
Nitrate de fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404.15	99	E.Merck, Dramastadt
Nitrate de Cérium	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434.23	99.5	REacton
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210.14	99.5	Janssen

III.3. Préparation des matériaux

III.3.1. Préparation de BiFeO_3 (BFO)

On dissout dans un bécher contenant 100 ml d'eau distillé, une masse de (40.4g) de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et une masse de (48.5g) de nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sous agitation pendant 24h. Une fois la solution est homogène, on y introduit 10g d'acide citrique dissoutes dans 50ml d'eau. On y ajoute 50g de hydroxyde de sodium dans un 200ml pour avoir le PH=9.

Le ballon est ensuite plongé dans un bain d'huile dont la température est fixée à 80°C pendant environ 4 heures en maintenant toujours l'agitation. À la fin de la réaction, on obtient un gel qu'on fait lavage avec l'eau et éthanol ensuite fait sèche dans une étuve réglée à 100°C pendant 24 heures. La poudre ainsi obtenue est broyée soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée. Une étape de calcination est ensuite effectuée sur la poudre dans un four à moufle porté à T=600°C et T=800°C pendant 5 heures.

Tableau III-02: Dissolution des précurseurs employés dans la synthèse du BiFeO₃ par voie sol gel.

Réactifs	Préparation des précurseurs	
<p>Nitrate de bismuth pentahydraté</p> 		  <p>(I) : 48.5g + 100ml eau distillé</p>
<p>Nitrate de fer nanohydraté</p> 		  <p>(II) : 40.4g + 100 ml eau distillé</p>
<p>L'acide citrique</p> 		  <p>(III) : 10g + 50ml eau distillé</p>

Les Différentes étapes de synthèse sont regroupées dans l'organigramme suivant :

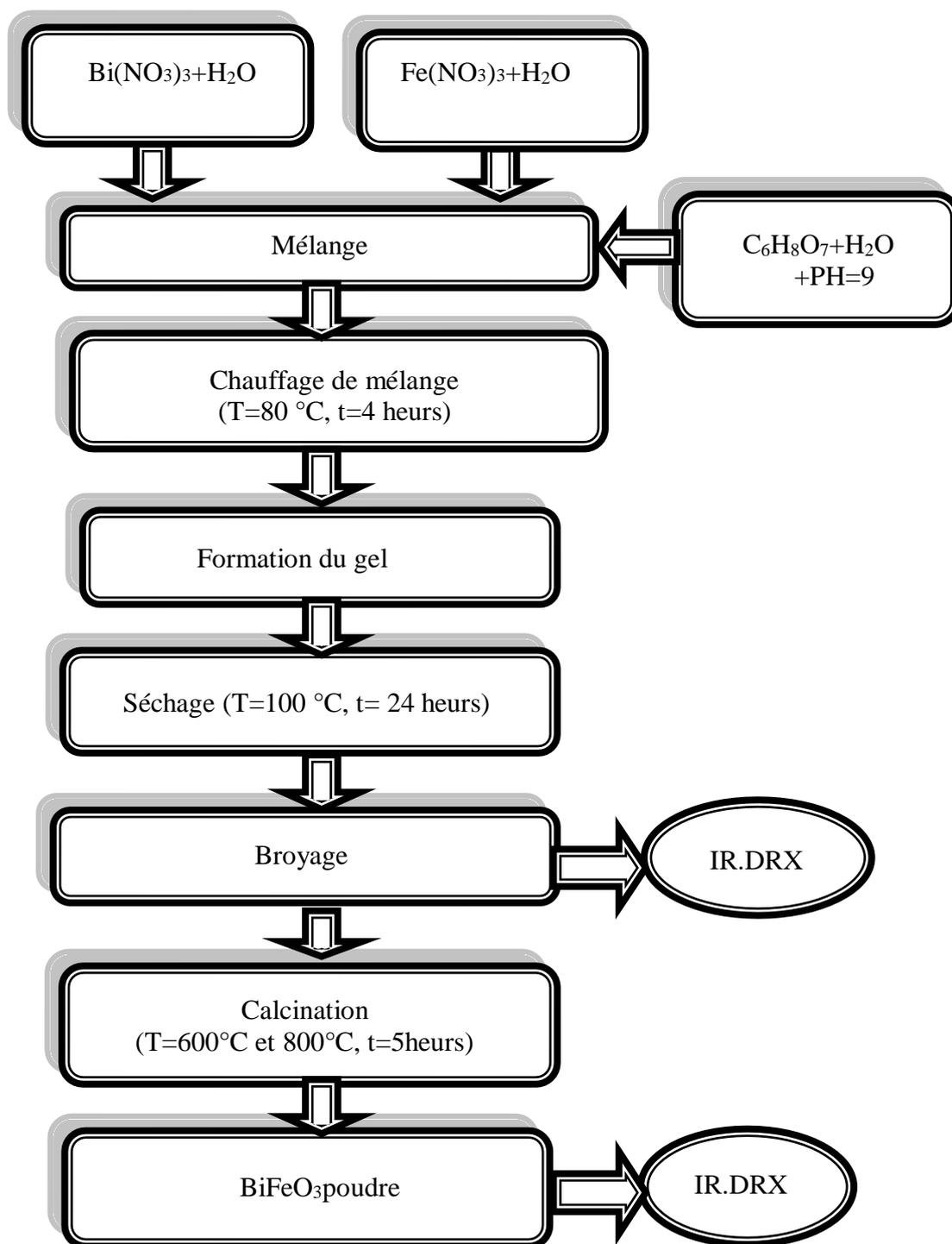


Figure III-01: Les différentes étapes de la synthèse de BiFeO_3 par voie sol-gel.

III.3.2. Préparation de BiCeO₃ (BCO)

On dissout dans un bécher contenant 100 ml d'eau distillé, une masse de (43.4g) de nitrate de cérium (Ce(NO₃)₃.9H₂O) et une masse de (48.5g) de nitrate de bismuth (Bi(NO₃)₃.5H₂O) sous agitation pendant 24h. Une fois la solution est homogène, on y introduit 10g d'acide citrique dissoutes dans 50ml d'eau. On y ajoute 50g de hydroxyde de sodium dans un 200ml pour avoir le PH=9. Le ballon est ensuite plongé dans un bain d'huile dont la température est fixée à 80°C pendant environ 4 heures en maintenant toujours l'agitation. À la fin de la réaction, on obtient un gel qu'on fait lavage avec l'eau et éthanol ensuite fait sèche dans une étuve réglée à 100°C pendant 24 heures. La poudre ainsi obtenue est broyée soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée. Une étape de calcination est ensuite effectuée sur la poudre dans un four à moufle porté à T=600°et T=800°C pendant 5heures.

Tableau III-03: Dissolution des précurseurs employés dans la synthèse du BiCeO_3 par voie sol gel.

Réactifs	Préparation des précurseurs	
Nitrate de bismuth pentahydraté 		 (I) : 48.5g + 100ml eau distillé
Nitrate de cérium hexahydraté 		 (II) : 43.4g + 100 ml eau distillé
L'acide citrique 		 (III) : 10g + 50ml eau distillé

Les Différentes étapes de synthèse sont regroupées dans l'organigramme suivant :

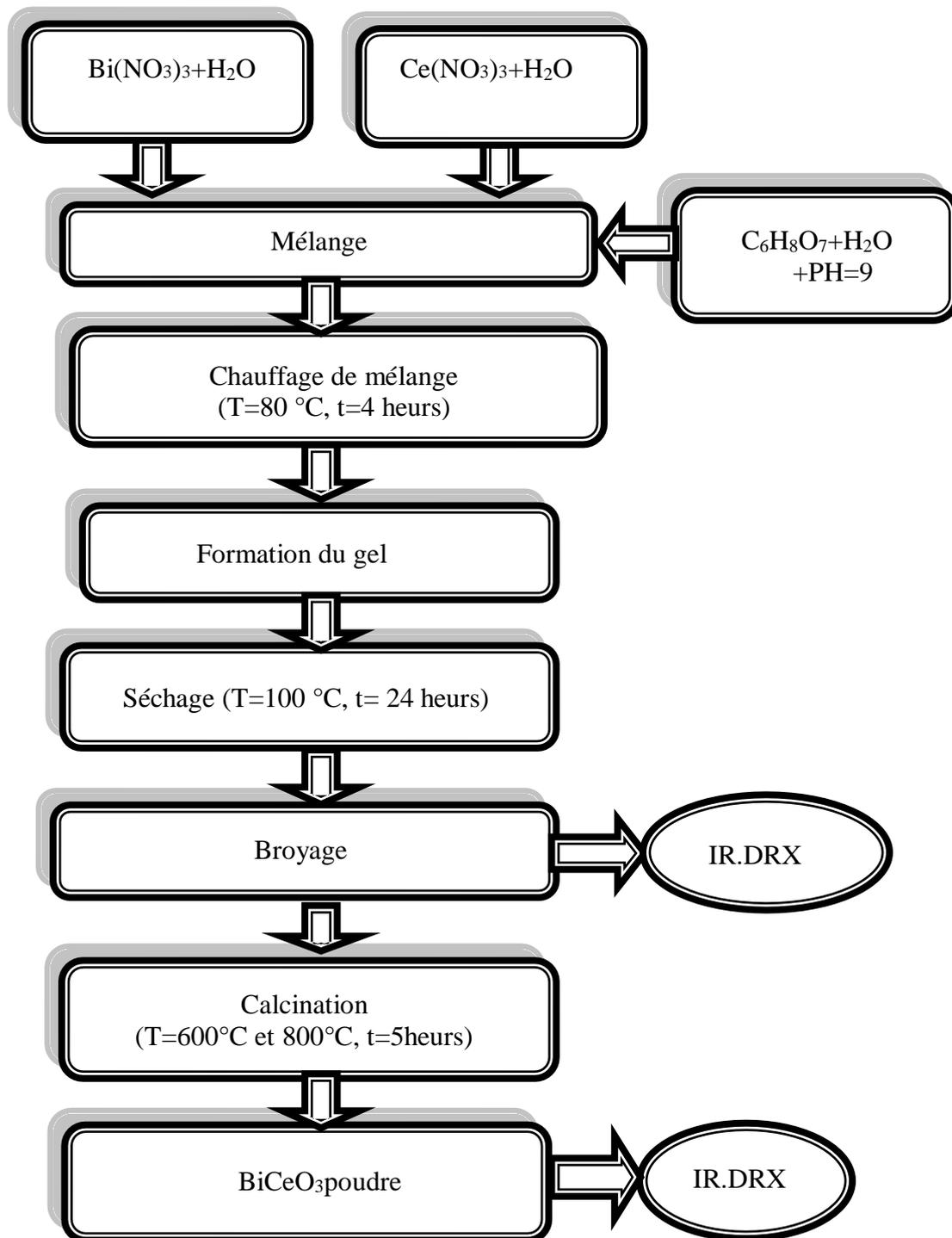


Figure III-02: Les différentes étapes de la synthèse de BiCeO_3 par voie sol-gel.

III.4. Caractérisation des matériaux

Les poudres préparées par sol-gel (BiFeO_3 et BiCeO_3) sont analysées par différentes méthodes de caractérisation telles que : DRX, IR et PH_{PZC}

III.4.1. Caractérisation par Diffraction des rayons X

L'analyse de diffraction a été effectuée sur les deux échantillons BiCeO_3 et BiFeO_3 :

La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 avec une radiation $\text{Cu.K}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) à une vitesse de balayage de 5° min^{-1} . Les **Figures (III-03 et III-04)** présentent les diffractogrammes des échantillons BiFeO_3 et BiCeO_3 préparés par sol gel et calcinés à $T=600^\circ\text{C}$ et $T=800^\circ\text{C}$ (laboratoire de synthèse et de catalyse organique, université Ibn khaldoun Tiaret).

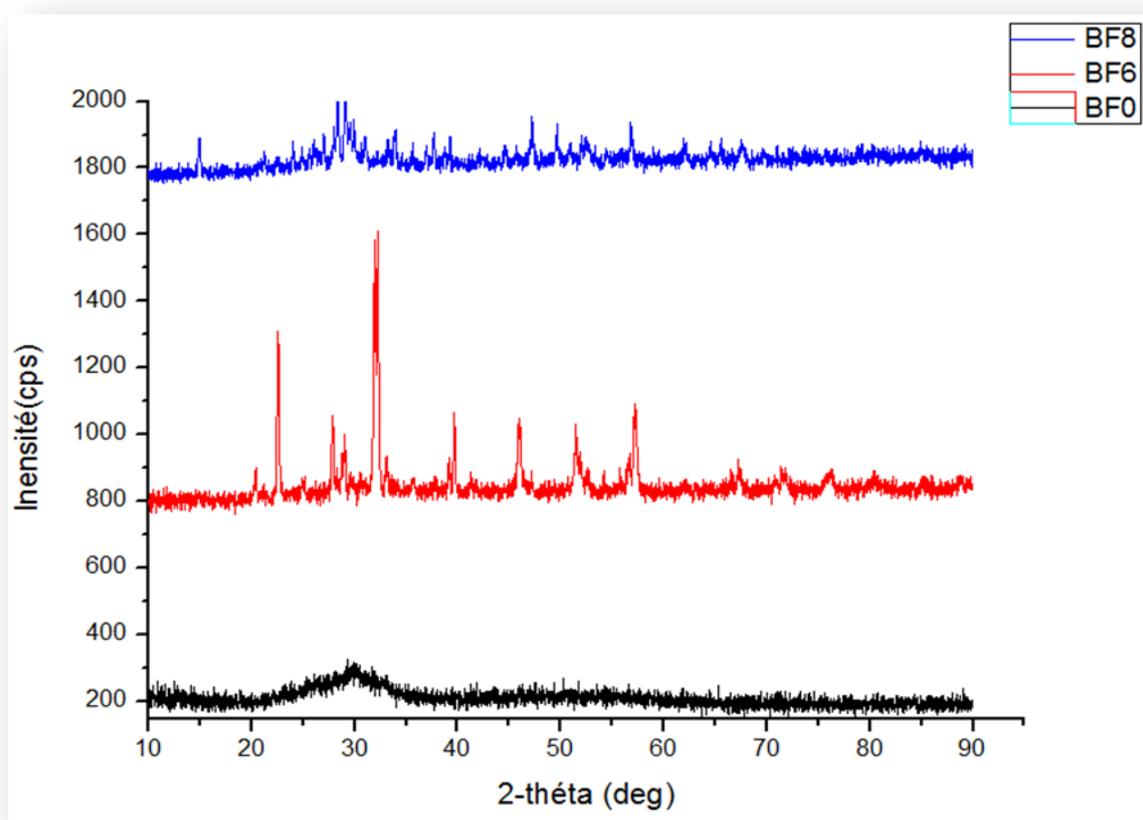


Figure III-03: Spectre DRX des poudres de BiFeO_3 (BFO).

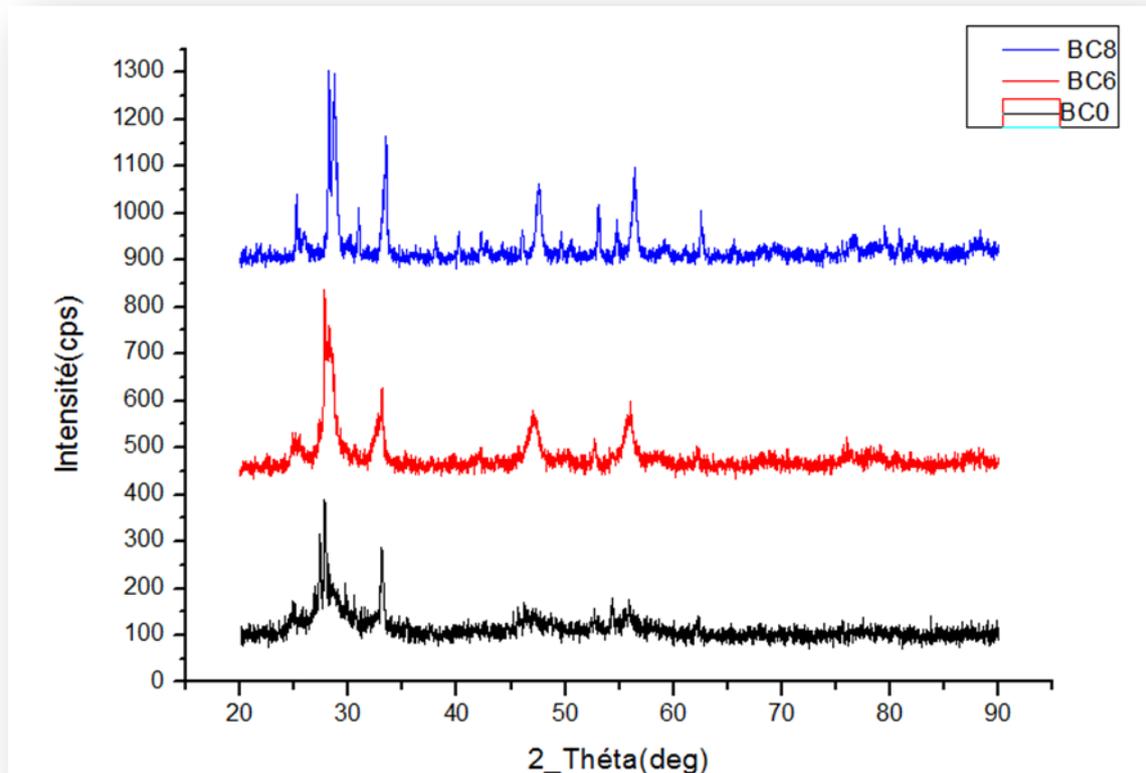


Figure III-04: Spectre DRX des poudres de $\text{BiCeO}_3(\text{BCO})$.

✚ L'identification des phases cristallines des différents échantillons constituant les poudres des oxydes BiFeO_3 et BiCeO_3 calcinées à $T=600^\circ\text{C}$ et $T=800^\circ\text{C}$ (laboratoire de synthèse et catalyse université Ibn khaldoun), Le diagramme de diffraction obtenu pour l'oxyde BiFeO_3 synthétisée montre l'apparition des pics caractéristiques plus intenses à température de calcination ($T=600^\circ\text{C}$), par contre les pics de diffraction sont moins intenses à température de calcination ($T=800^\circ\text{C}$). alors que les spectres obtenus ont été identifiés par comparaison à la fiche JCPD correspondantes. Toutes les pics de diffraction de BiFeO_3 existent à des valeurs 2θ de $22,5^\circ$, $32,1^\circ$, $39,6^\circ$, $46,2^\circ$, $51,9^\circ$, $57,4^\circ$ et $67,3^\circ$, correspondant parfaitement avec les $(0\ 1\ 2)$, $(1\ 1\ 0)$, $(2\ 0\ 2)$, $(0\ 2\ 4)$, $(1\ 1\ 6)$, $(3\ 0\ 0)$ et $(2\ 20)$ plans cristallins de la structure rhomboédrique de face de BiFeO_3 rapportés dans JCPDS 01-073-0548[62].

La **Figure III-04** Le diagramme de diffraction obtenu pour l'oxyde BiCeO_3 synthétisée montre l'apparition des pics plus intenses lors de l'augmentation de la température de calcination à $T=800^\circ\text{C}$, c'est à dire la formation d'une structure cristalline Pérovskite. Les spectres de diffractions des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des particules.les poudres de BiFeO_3 et BiCeO_3 .

Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites de l'ensemble des échantillons élaborés à l'aide de la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Où :

D : est la taille des grains ($[D] = \text{nm}$) [63].

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

θ : est l'angle de diffraction.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (**Figure III-05**).

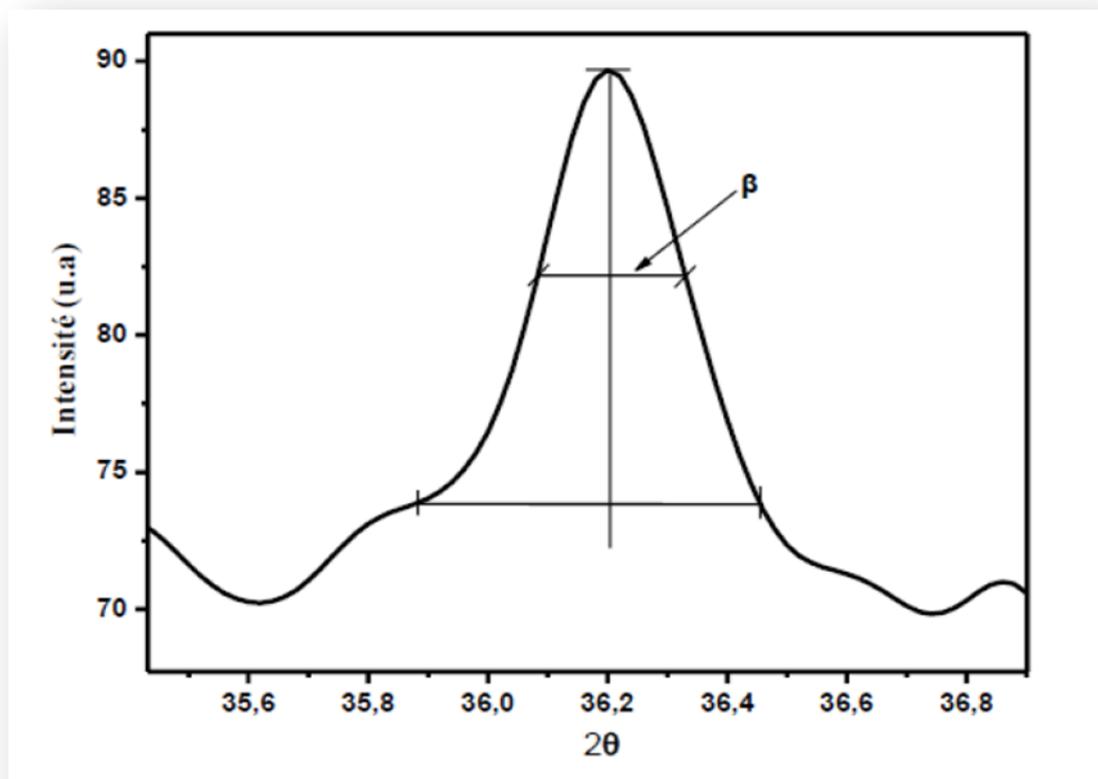


Figure III-05: Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X [63].

Le **Tableau III-04** montre la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

Tableau III-04: la taille moyenne des cristallites des poudres BiFeO_3 et BiCeO_3 calciner à $T=600^\circ\text{C}$ et $T=800^\circ\text{C}$.

BiFeO_3		BiCeO_3	
$T=600^\circ\text{C}$	$T=800^\circ\text{C}$	$T=600^\circ\text{C}$	$T=800^\circ\text{C}$
22.76nm	36.06nm	33.20nm	35.72nm

La taille moyenne des cristallites pour les échantillons BiFeO_3 et BiCeO_3 calciner à $T=800^\circ\text{C}$ est importante (36.06nm et 35.72nm) par contre elle est moins importante pour l'échantillon calciner à $T=600^\circ\text{C}$ (22.76nm et 33.20nm) respectivement. On peut dire que, La taille des particules augmente avec l'élévation de la température de calcination.

III.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR

L'analyse par spectroscopie infrarouge à été effectuée sur les échantillons de BiFeO_3 et BiCeO_3 à défférent température de calcination ($T=600^\circ\text{C}$ et $T=800^\circ\text{C}$) dans laboratoire de génie physique université, Ibn khaldoun, Tiaret. Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectromètre à (Shimadzu FTIR 8400). Les **Figures (III-06 et III-07)** présente les spectres FTIR des poudres BiFeO_3 et BiCeO_3 .

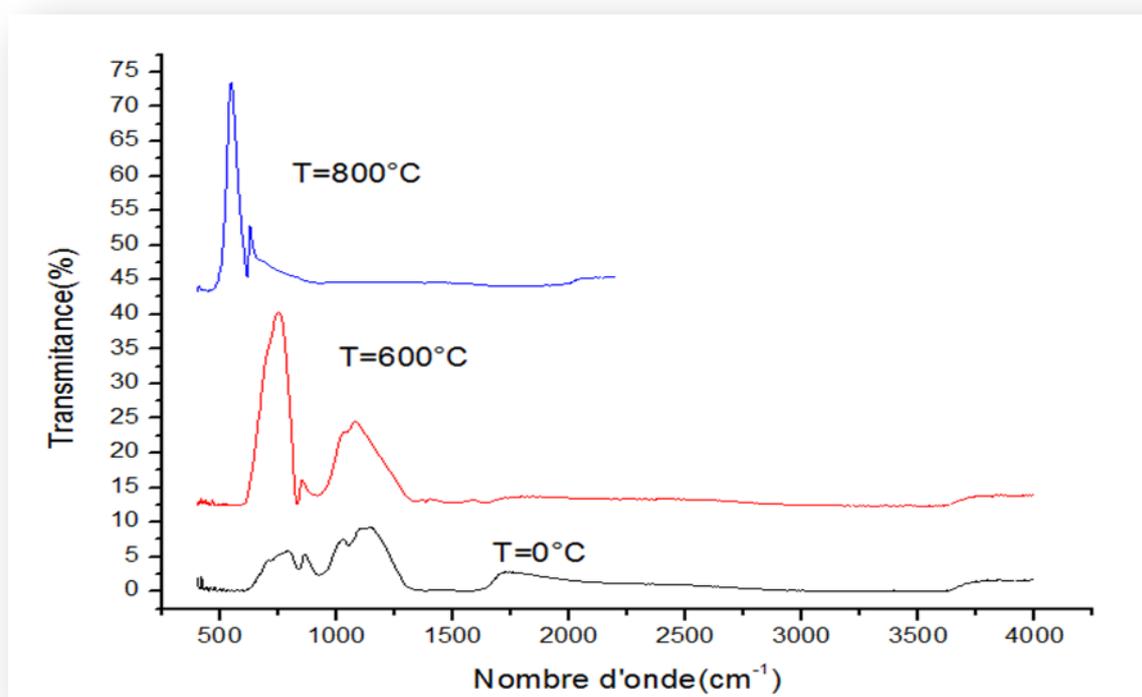


Figure III-06: Spectre FTIR des poudres de BiFeO_3 à déférente température de calcination.

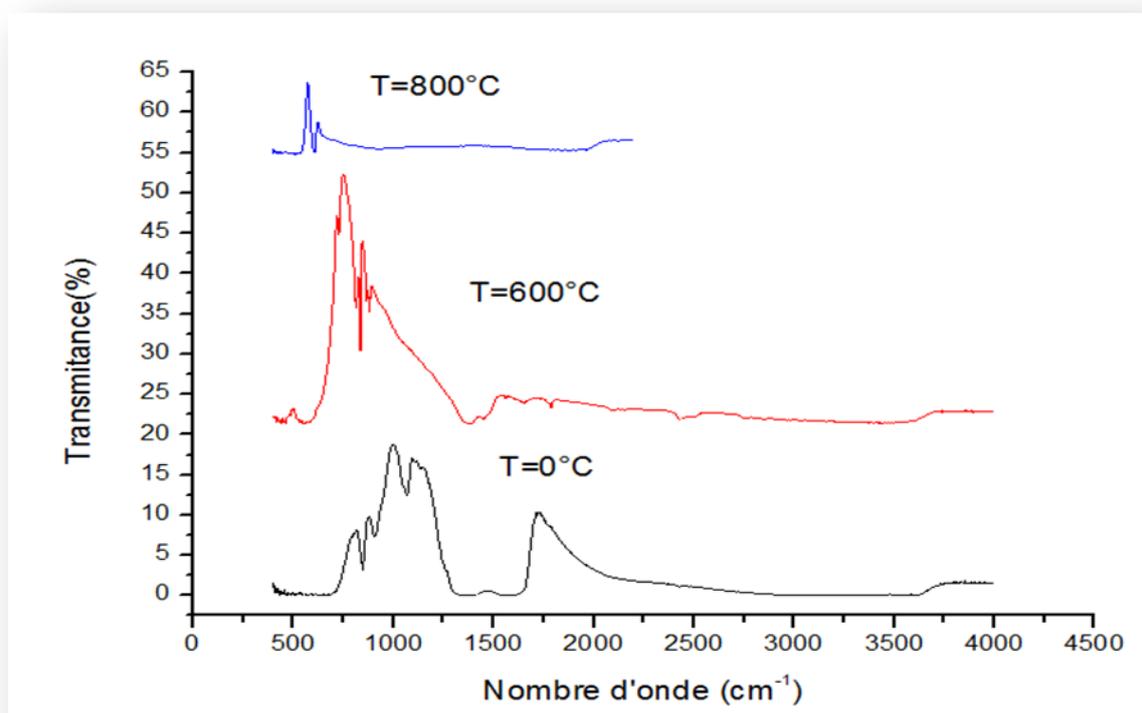


Figure III-07: Spectres FTIR des poudres de BiCeO_3 à différentes de calcination.

✚ Spectre FTIR montre l'apparition des bandes caractéristique d'adsorption 541cm^{-1} et 571cm^{-1} qui sont attribuée aux modes de vibration de valence de la liaison Bi-O dans les deux oxyde BiCeO_3 et BiFeO_3 calciné à $T=800^\circ\text{C}$ respectivement. Selon la littérature[64].

✚ les bandes d'adsorption 626cm^{-1} et 622cm^{-1} qui sont attribuée aux modes de vibration de valence de la liaison Ce-O et Fe-O dans les deux oxyde BiCeO_3 et BiFeO_3 calciné à $T=800^\circ\text{C}$ respectivement.

III.4.3. Caractérisation par le PH de point Zéro (PH_{pzc})

Le PH du point de charge zéro (PH_{pzc}) à été déterminé en utilisant la méthode « PH drift ». Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml, à $T=25^\circ\text{C}$. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y ajoute 0,05g de l'oxyde. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heure, et le PH final est noté alors[65].

Les **Figures (III-08 et III-09)** présente les PH de point de charge nulle de BiFeO_3 et BiCeO_3 .

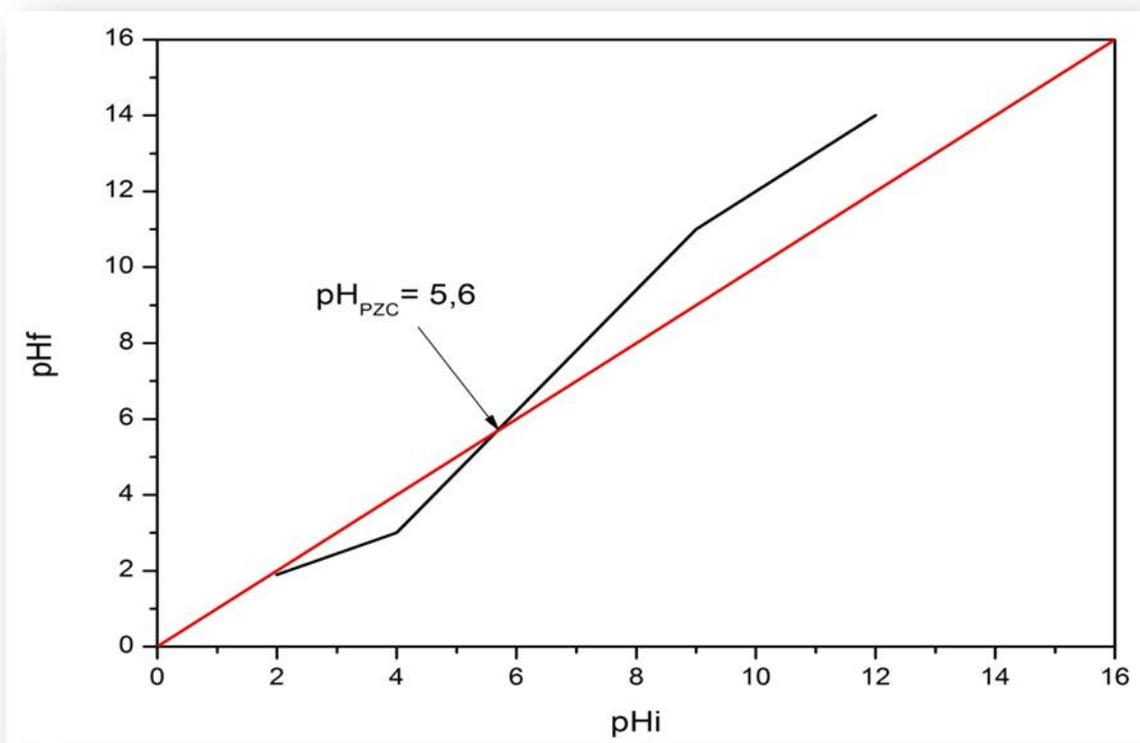


Figure III-08: PH du point de charge nulle de BiFeO_3 .

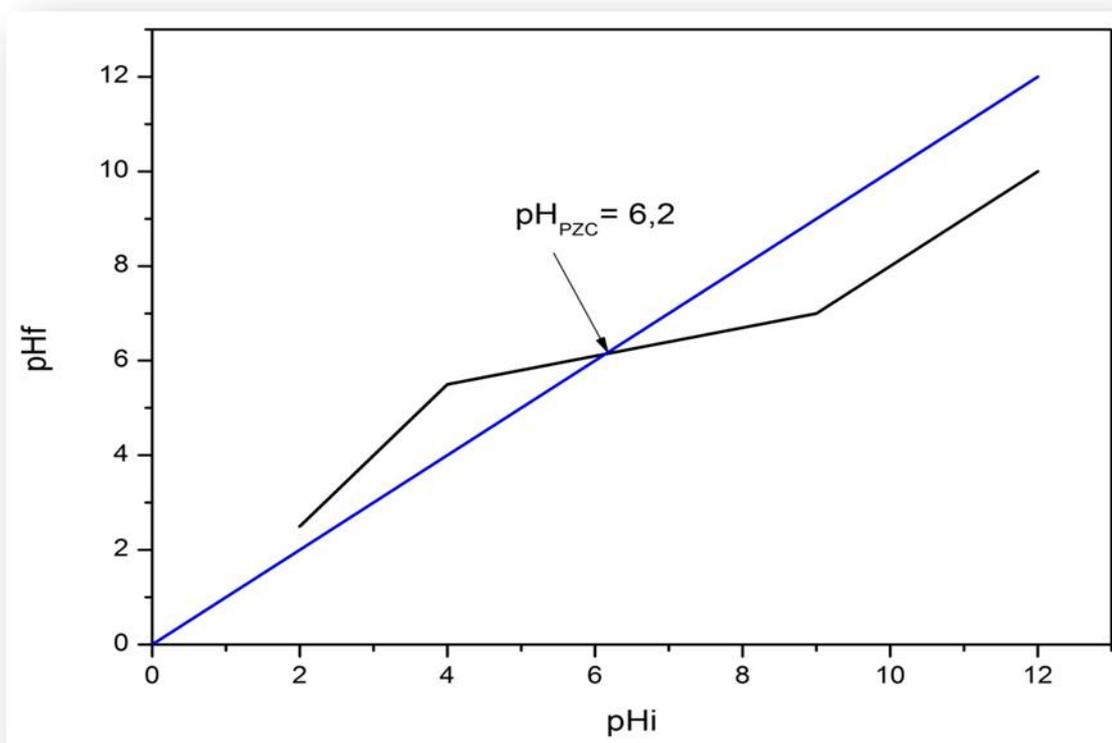


Figure III-09: PH du point de charge nulle de BiCeO_3 .

Les **Figures (III-08 et III-09)** montre l'évolution du PH final obtenu après addition de l'oxyde en fonction du pH initial ajusté , le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de BiFeO_3 et BiCeO_3 correspond au $\text{pH}= 5.6$ et $\text{PH}=6.2$ qui détermine la valeur de PH_{pzc} respectivement de nos catalyseurs, ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement, alors que, pour des pH inférieurs, la surface est chargée positivement.

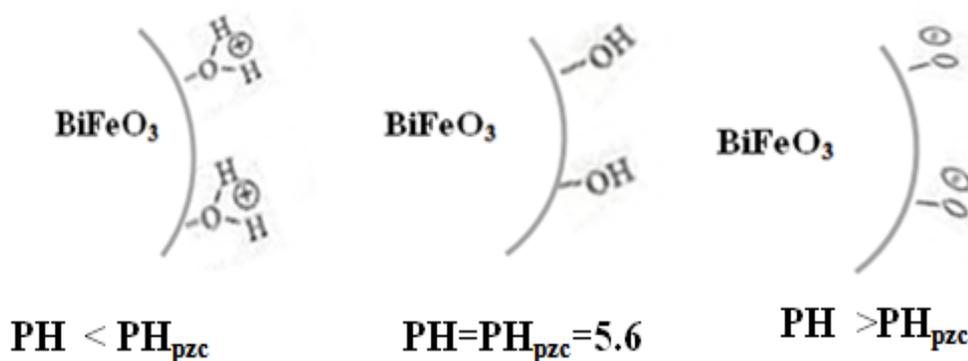


Figure III-10: Modification de la charge de surface du BiFeO_3 en fonction du PH[66].

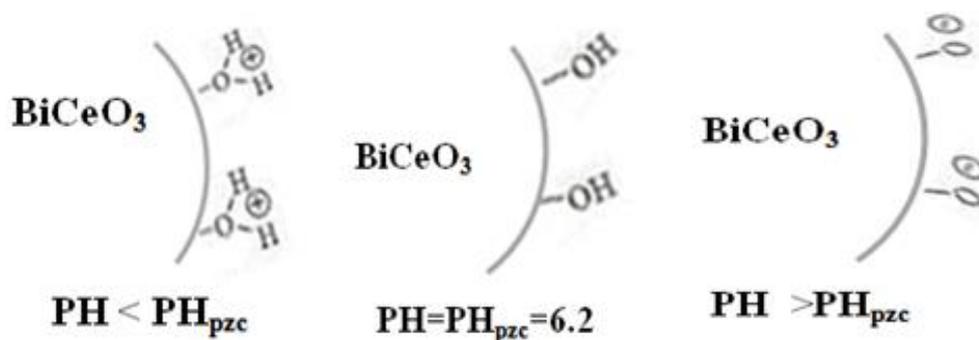


Figure III-11: Modification de la charge de surface du BiCeO_3 en fonction du PH[66].

III.5. conclusion:

Dans le présente travail, on s'intéressé a la synthèse et la caractérisation des oxyde préparée par sol gel.les oxydes BiFeO_3 BiCeO_3 , ont été caractérisés par différentes méthode: DRX, FTIR, PH_{PZC} . À la fin de cette étude nous avons arrivée aux l'interprétation des résultats obtenu.

Chapitre IV
Activité Photocatalytique des
Catalyseurs

IV.1. Introduction

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats des essais catalytiques pour la dégradation de polluant organique (BM) sous rayonnement visible de nos matériaux.

IV.2. produit et méthodes analytiques

IV.2.1. Réactif

Le composé organique utilisé comme modèle de polluants dans ce travail est :

IV.2.1. 1. Bleu de Méthylène

Le modèle polluant, le Bleu de Méthylène (colorant cationique), est utilisé sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités de colorant dans l'eau distillée[67]. Les propriétés physico-chimiques du Bleu de Méthylène sont rassemblées dans le **Tableau IV-01**:

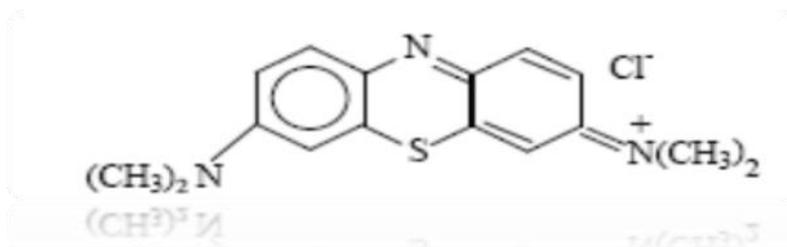


Figure IV-01 : Structure chimique du BM[67].

Tableau IV-01: Propriétés de bleu de méthylène(BM).

Nom	bleu de méthylène(BM)
Famille	Colorants directs
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium
Masse molaire (g/mol)	319.852
λ max	665
T° de fusion	190°C
Solubilité	40g L ⁻¹ à 20°C

IV.2.2. Plan experimental:

Pour la partie de la photodégradation, nous avons étudié la dégradation de BM catalysée par BiFeO_3 et BiCeO_3 la présence d'une source de lumière (LED 13w), tout en évaluant l'impact des quatre facteurs de photodégradation:

- Effet de la température de calcination.
- Effet de concentration de colorant.
- Effet de la quantité (concentration) de catalyseur.
- Effet du PH.

IV.2.3. Dosage de BM :

IV.2.3.1. Préparation de la solution mère de BM:

Dans une fiole de 500ml nous dissolvons une masse $m=50\text{mg}$ de BM dans 500ml d'eau distillée à la température ambiante, l'agitation se fait à l'obscurité pendant 24h pour obtenir une concentration de 100mg/l de BM. La solution mère a été conservée de la lumière au cours de toute notre étude.



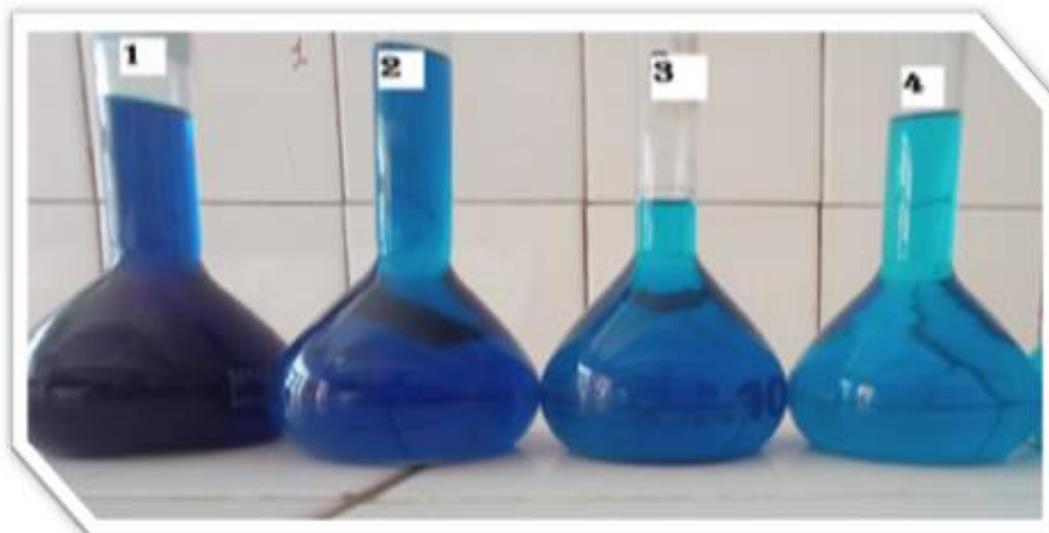
Figure IV-02: Solution mère de BM conservée.

IV.2.3.2. Détermination de la longueur d'onde maximale :

Pour la détermination de la longueur d'onde maximale de la solution de BM préparée, nous avons fait un balayage par UV-Vis variant de 200nm à 800nm pour une solution fille de concentration 20mg/l .

IV.2.3.3. Préparation des solutions diluées de BM

À partir de la solution mère nous avons préparé des solutions diluées de concentration de (5, 10, 15 et 20 mg/l), puis nous avons mesuré l'absorbance de chaque solution trois fois.



Les solutions diluées

Figure IV-03: les solutions de BM diluées.

IV.2.4. Description du réacteur photocatalytique:

Le montage du réacteur photocatalytique utilisé pour l'ensemble des expériences de dégradation en phase aqueuse du colorant est composé d'une source lumineuse (Lampe visible de type (CTRCH LED R80, 13W 6500K) placée au centre et entourée d'un bécher contenant les solutions à traiter. L'ensemble est placé dans un cristalliseur contenant de l'eau pour refroidissement. L'agitation mécanique est assurée par un agitateur magnétique placé au dessous du cristalliseur.

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées au niveau du laboratoire de génie physique à l'aide d'un spectrophotomètre type Shimadzu 1650 UV/Visible.



Figure IV-04 : Montage du dispositif de dégradation.

IV.2.5. Etude de l'activité photocatalytique :

Le test photocatalytique des catalyseurs BiFeO_3 et BiCeO_3 a été évalué par la dégradation de BM sous irradiation UV/Visible. On ajoute 100mg de poudre de catalyseur dans 100 ml de la solution de BM de concentration ($C_0 = 20\text{mg/l}$) sous agitation. La suspension a été mise dans l'obscurité durant 30 0minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Après déclenchement de dégradation chaque intervalle de temps, une petite quantité a été prise de la solution, celle-ci est centrifugée pendant 10 min à une vitesse de 5000 tours/min pour séparer la poudre de la solution. Ensuite, la concentration de BM a été déterminée en mesurant l'absorbance à 665 nm (l'absorption maximale de BM) par un spectrophotomètre UV-Visible de type shimadzu1650 UV/Visible.



Figure IV-05 : Test d'adsorption, l'appareille centrifugeuse et UV-vis. (de la gauche à droite).

IV.2.5. 1. La dégradation photocatalytique de BM par les deux catalyseurs :

La photodégradation a été faite pour des solutions de 100ml de BM avec l'évaluation des différents paramètres de dégradation. Cette réaction a été passée par deux étapes : agitation à l'obscurité pendant 30min et puis étude photocatalytique.

IV.2.5. 1. 1. Effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique

Il a été souvent considéré que la température de traitement thermique des matériaux est très déterminante puisqu'elle influe de façon directe sur leur cristallinité et par conséquent sur la taille des cristallites, donc il était évident d'étudier son influence sur l'activité photocatalytique du matériau ayant présenté la meilleure activité. Pour vérifier l'effet de calcination des catalyseurs sur la dégradation photocatalytique, les mêmes masses de catalyseurs non calcinés et calcinés ont été utilisées pour une bonne comparaison.

La **Figure (IV-06 et IV-07)** montre l'effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique (comme montre l'analyse de DRX).

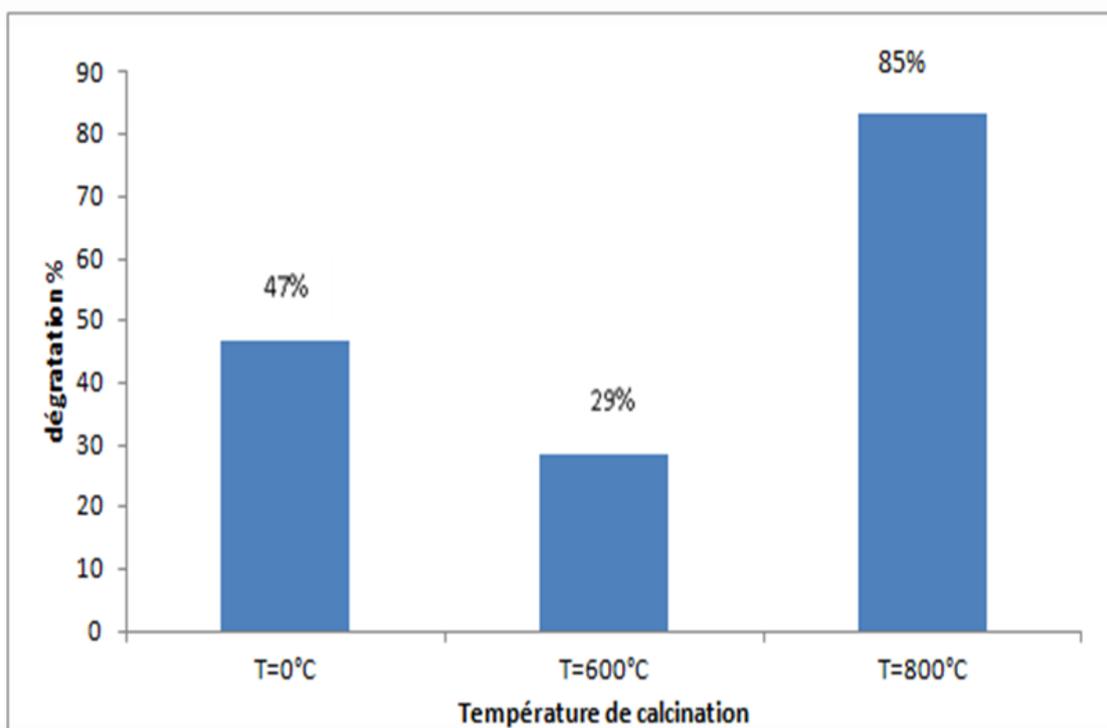


Figure IV-06 : Effet de la température de calcination de BiCeO_3 sur la dégradation du BM.

([BM] = $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, V=100ml, 0,1g de BiCeO_3 , pH= 5.5, T ambiant, 30min sans lumière=4h sous la lumière).

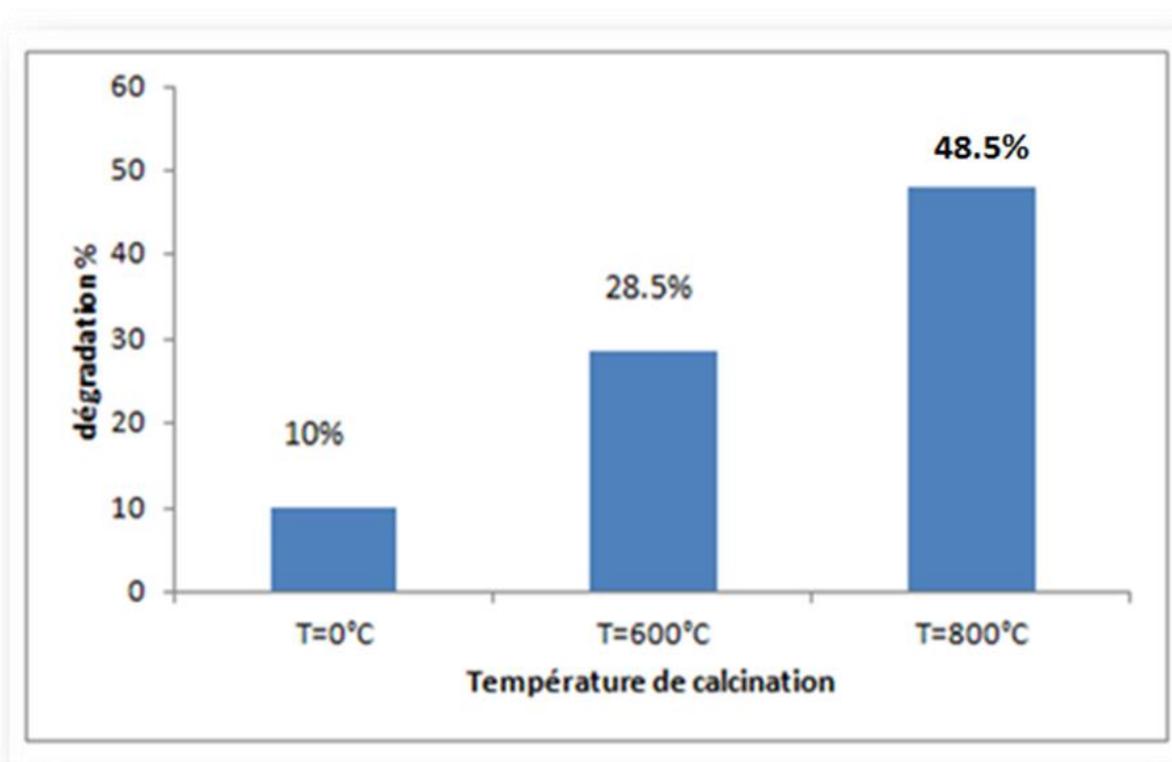


Figure IV-07: Effet de la température de calcination de BiFeO_3 sur la dégradation du BM. ([BM] = 20mg.L^{-1} , $V=100\text{ml}$, $0,1\text{g}$ de BiFeO_3 , $\text{pH}= 5,5$, T ambiant, 30min sans lumière= 4h sous la lumière).

On remarque une bonne dégradation à température de calcination $T=800^\circ\text{C}$ d'oxyde BCO et BFO, environ 85% et 48% respectivement, par conséquent une faible dégradation dans les autres températures C'est à dire l'échantillon non calcinée et calciner à $T=600^\circ\text{C}$.

IV.2.5. 1. 2. Influence de la concentration initiale de BM

L'effet de variation concentration initiale du BM sur la dégradation photocatalytique sous irradiations à été étudié dans un intervalle de concentration initiale de BM allant de 5mg.L^{-1} à 20mg.L^{-1} en présence de à $0,1\text{g}$ de catalyseur et volume $V=100\text{ml}$.

Les **Figure (IV-08 et IV-09)** présentent l'effet de la concentration initial du BM sur la dégradation photocatalytique de l'oxyde la ferrite de Bismuth BFO et la Cérium de Bismuth BCO.

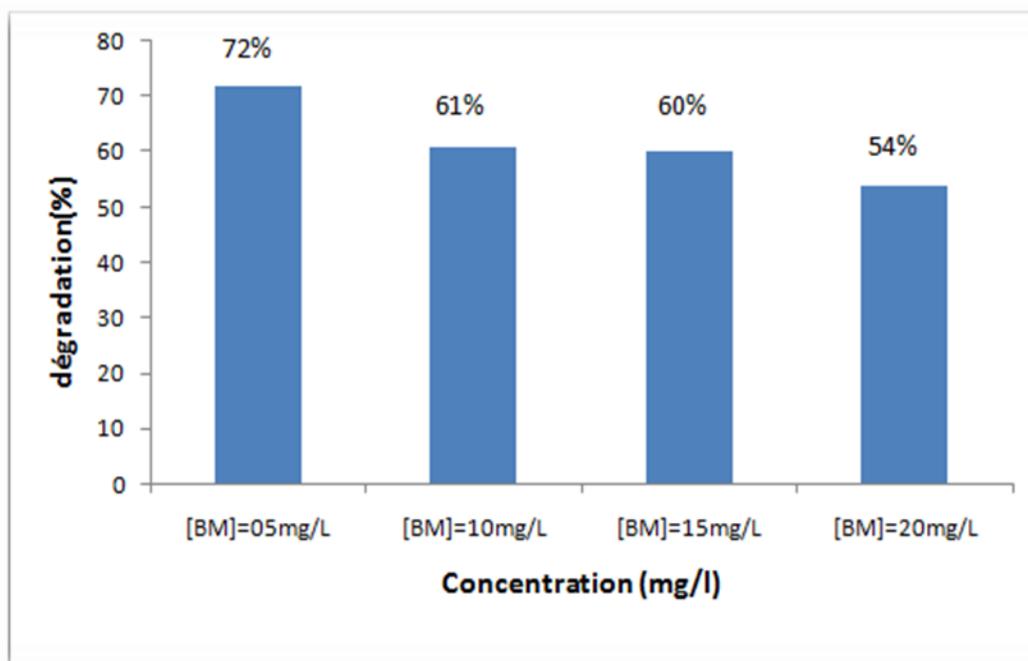


Figure IV-08 : Effet de la concentration initiale de BM sur l'activité photocatalytique de BiCeO_3 .

($V=100\text{ml}$, $0,1\text{g}$ de BiCeO_3 , $\text{pH}= 5.5$, T ambiant, 30min sans lumière, $t=4\text{h}$ sous la lumière).

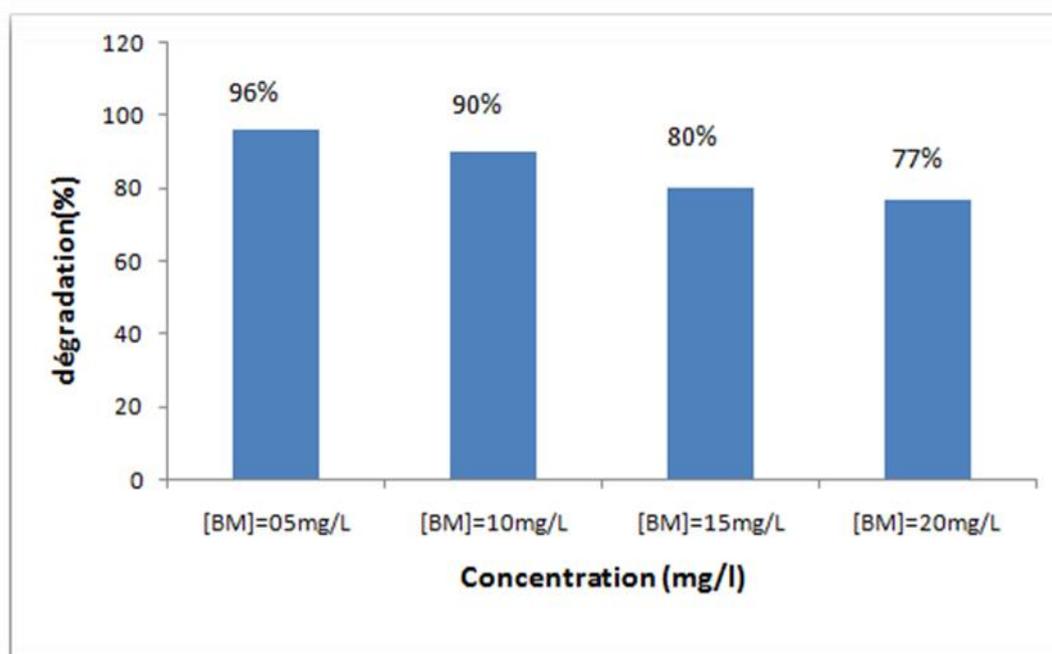


Figure IV-09: Effet de la concentration initiale de BM sur l'activité photocatalytique de BiFeO_3

($V=100\text{ml}$, $0,1\text{g}$ de BiFeO_3 , $\text{pH}= 5.5$, T ambiant, 30min sans lumière, $t=4\text{h}$ sous la lumière).

Les résultats obtenus montrent que plus la concentration initiale de BM est élevée, plus la vitesse de dégradation est faible. Ceci peut être justifié par l'effet d'écran qui se produit quand la concentration initial de BM est très grande, à cause de l'opacité de la solution qui réduit La Pénétration de la lumière visible dans la solution irradiée. Ces résultats sont identiques pour les deux oxydes synthétisés.

IV.2.5. 1. 3. Influence de la quantité du catalyseur

L'effet de la quantité de catalyseur sur la dégradation photocatalytique du BM a été étudiée en faisant varier la quantité de catalyseur, avec une solution de BM de concentration de 10 mg.L^{-1} à PH naturel, Les résultats sont présentés sur la **Figure (IV-10 et IV-11)**.

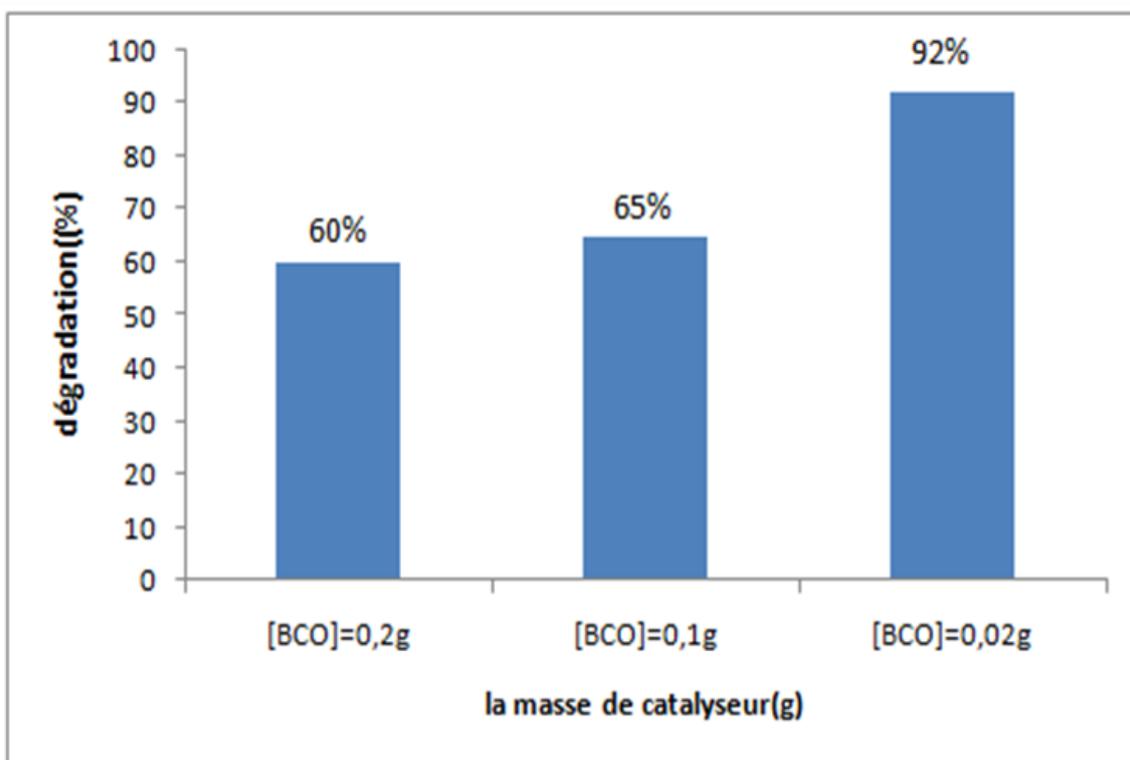


Figure IV-10: Influence de la masse de catalyseur(BCO) sur la photodégradation de BM. ([BM] = 10 mg.L^{-1} , V=100ml, pH= 5.5, T ambiant, 30min sans lumière, t=4h sous la lumière).

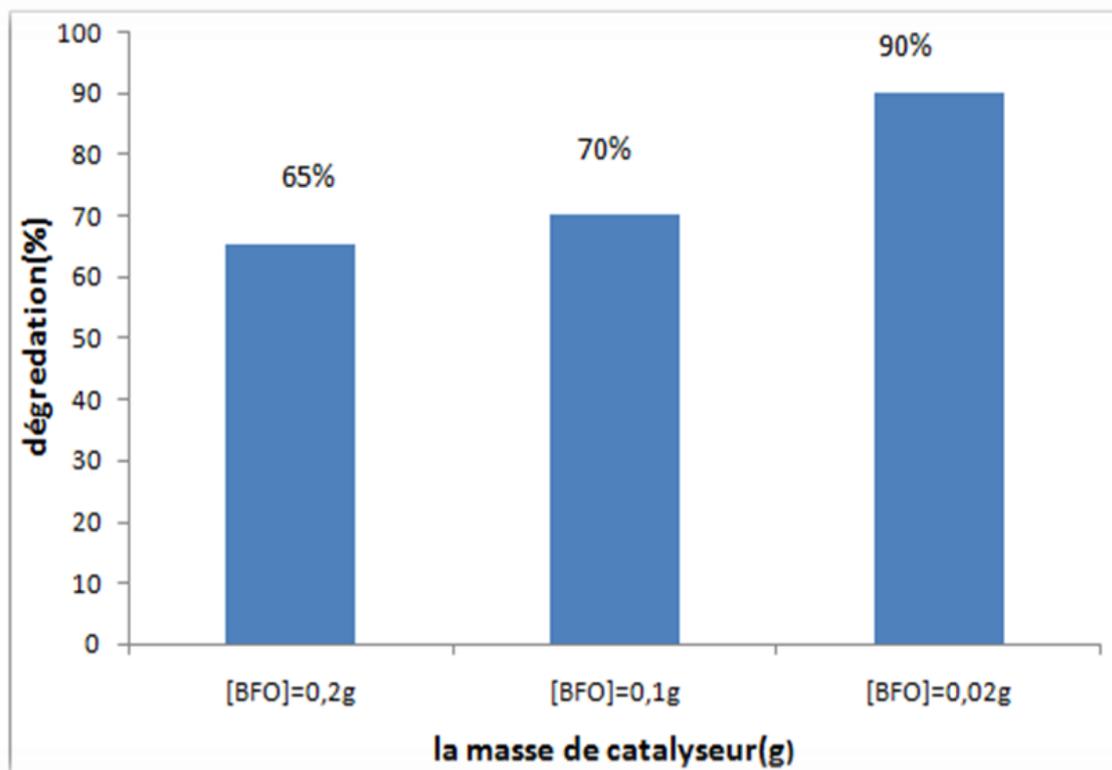


Figure IV-11:Influence de la masse de catalyseur (BFO) sur la photodégradation de BM. ([BM] =10mg.L⁻¹, V=100ml, pH= 5.5, T ambiant, 30min sans lumière, t=4h sous la lumière).

Les résultats montre que la quantité de catalyseur augmente, l'efficacité de dégradation Photocatalytique diminue cela est traduit par l'effet d'écran qui se produit quand la quantité du catalyseur est très grande, à cause de l'opacité de la solution qui réduit la Pénétration de la lumière visible dans la solution irradiée.

En effet, un optimum est obtenu pour une masse de 0.02g.

IV.2.5. 1.4.Influence de PH

Pour évaluer l'influence du pH sur la dégradation de BM en présence de catalyseur, on à préparé trios solutions de pH 3, 6et 10 par l'addition de l'acide chlorhydrique HCl (1N) ou de la soude NaOH (1N) .a une solution de BM de concentration 10mg.L⁻¹ qui contient 0.1g du catalyseur.

On à observé que la dégradation du BM est favorable (91%) à des solutions basiques pour les deux oxyde, par contre, la dégradation du BM est faible en milieu acide (46% et 65%) pour BiCeO₃ et BiFeO₃ respectivement. comme montre la **Figure (IV-12 et IV-13)**.

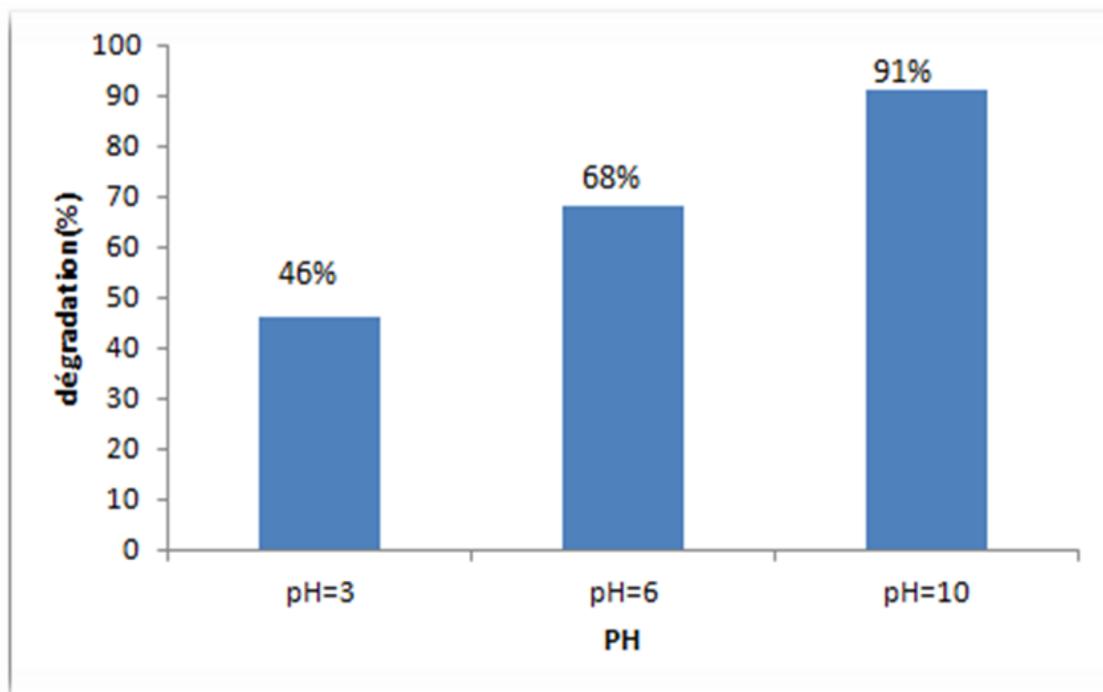


Figure IV-12: Influence du PH sur la cinétique de la dégradation BM.

([BM] = 20mg.L⁻¹, V=100ml, 0,1g de BiCeO₃, T ambiant, 30min sans lumière, t=4h sous la lumière).

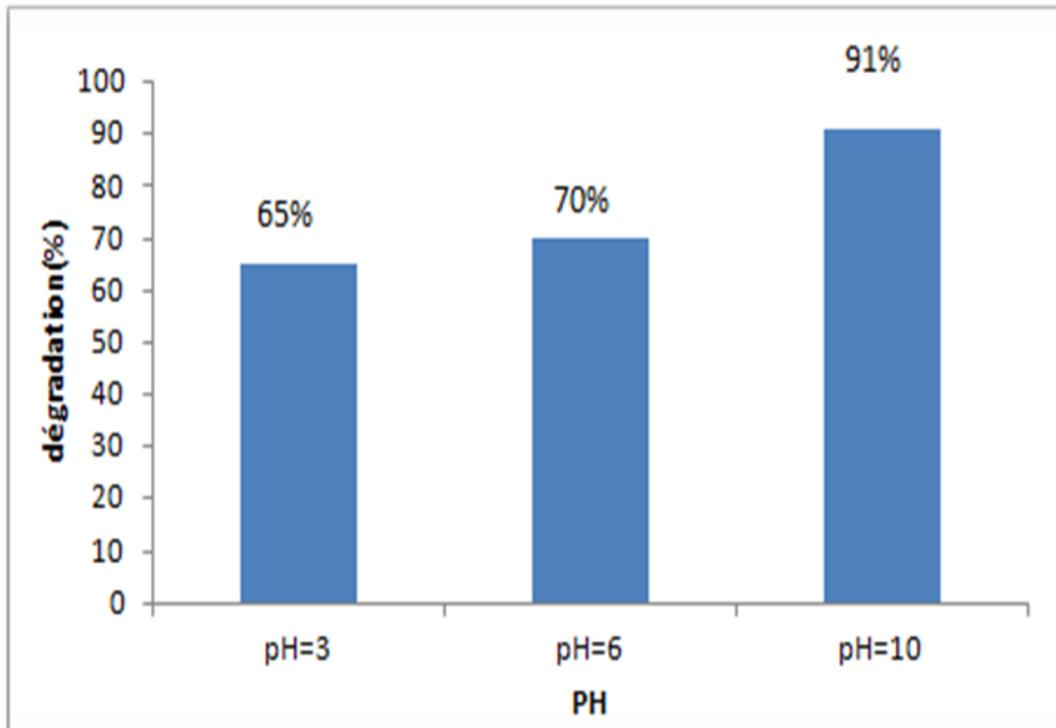


Figure IV-13: Influence du PH sur la cinétique de la dégradation BM.

([BM] = 20mg.L⁻¹, V=100ml, 0,1g de BiFeO₃, T ambiant, 30min sans lumière=4h sous la lumière).

Nous avons remarqué que les valeurs retenues pour cette étude sont des pH acides (3) ou Proche de la neutralité (6). Il y'a lieu de noter qu'aux valeurs très acides, la dégradation du BM est faible. Aux valeurs de pH basiques(10), le taux de dégradation du BM augment Fortement (91%).ceci pourrait être dû à la génération de l'espèce OH^- , qui affectant la génération des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$, h^+), résultat observé aussi par l'oxydation de BM. en raison de la présence d'une grande quantité les ions de OH^- dans le milieu permettra d'améliorer la dégradation photocatalytique.



IV.3. Conclusion:

Dans cette l'étude, il à été trouvé que la réaction d'élimination de BM est influencée par certains paramètres tels que: la température de calcination, le pH, la concentration initiale de BM, la masse des catalyseurs.les tests photocatalytique montre une meilleur dégradation pour l'échantillon BiFeO_3 et BiCeO_3 calciné à $T=800^\circ\text{C}$.

- ✓ Les conditions optimales de la photo dégradation pour les deux catalyseurs sont :
 - Le milieu basique de PH = 10.
 - Une dose de 0,02g/l de catalyseur.
 - Une Concentration de BM = 5mg/l
 - Temps = 120min.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude des oxydes métalliques à base semi-conducteurs pour la dégradation Photocatalytique d'un composé organique (bleu de méthylène) sous irradiation visible en utilisant des lampes LED, nous a permis de synthétiser, caractériser et tester les performances Photocatalytique de deux matériaux : l'oxyde de la ferrite de Bismuth (BiFeO_3) et l'oxyde de la Cérium de Bismuth (BiCeO_3).

L'élaboration des poudres a été effectuée par procédé sol-gel, à une température de calcination, ensuite le système BiFeO_3 et BiCeO_3 subi une caractérisation physicochimique par de multiples techniques telles que : DRX, IR, PH_{PZC}

Afin de déterminer l'activité photocatalytique des composés synthétisés, on a suivi la photodégradation du BM en présence de l'oxyde synthétisé en tant que Photocatalyseur par spectroscopie UV-Vis.

Les résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

□ L'analyse par DRX confirme :

Les caractérisations par DRX ont permis d'observer que la formation de phase de l'oxyde de ferrite bismuth avec une structure cristalline rhomboédrique,

□ L'analyse par IR des échantillons montre :

- Pour le composé BiCeO_3 et BiFeO_3 : l'apparition des bandes vers les bandes d'adsorption 541cm^{-1} et 571cm^{-1} pour la poudre synthétisée dans les deux oxyde calciné à $T=800^\circ\text{C}$ respectivement.
- les bandes d'adsorption 626cm^{-1} et 622cm^{-1} qui sont attribuées aux modes de vibration de valence de la qui sont attribuées aux modes de vibration de valence de la liaison Ce-O et Fe-O dans les deux oxyde calciné à $T=800^\circ\text{C}$ respectivement.

□ L'analyse de PH_{PZC} des échantillons montre :

la valeur de PH_{pzc} respectivement de nos catalyseurs, $\text{pH}= 5.6$ et $\text{PH}=6.2$.ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement, alors que, pour des pH inférieurs, la surface est chargée positivement.

□ Les tests photocatalytiques :

L'évaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs a été effectuée pour dégrader bleu de méthylène sous l'irradiation visible, nous avons montré l'efficacité Photocatalytique de BiCeO_3 et BiFeO_3 dans la dégradation d'un polluant avec une vitesse de dégradation initiale qui augmente avec la diminution de la concentration initiale de bleu de méthylène.

Nous avons aussi intéressé à l'étude de quelques paramètres influençant sur l'activité photocatalytique pour améliorer l'efficacité de dégradation tels que :

- ✚ Le pH, une meilleure dégradation est observée pour le milieu basique (PH = 10).
- ✚ La quantité du catalyseur, la valeur optimale obtenue est de 0.02g.
- ✚ concentrations de BM de 10 mg.L⁻¹
- ✚ Temps = 120min.

La photocatalyse est une technologie prometteuse pour la dépollution et la décontamination des eaux. L'utilisation de la lumière visible, une source d'énergie inépuisable, ainsi que des substances non toxiques (Photocatalyseurs), rend à ce procédé une alternative durable et écologique aux agents de désinfection traditionnels. Ce procédé peut être considéré comme une technologie verte.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Abidat, I., *Matériaux catalytiques innovants pour la réalisation d'électrodes à airréversibles: applications aux accumulateurs métal-air à haute densité d'énergie*. 2017, Université de Poitiers.
2. He, J., *Nanomaterials in energy and environmental applications*. 2016: Jenny Stanford Publishing.
3. Mercier, J.P. and E. Maréchal, *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations*. Vol. 13. 1996: PPUR presses polytechniques.
4. Mercier, J.P., G. Zambelli, and W. Kurz, *Introduction à la science des matériaux*. Vol. 1. 1999: PPUR presses polytechniques.
5. rahima, D. and C. Fethi, *Synthèse et Caractérisation des Oxydes Mixtes de type Ruddlesden-Poppere «La_{3-x}Cax Mn₂O₇» En vue de les Utiliser comme Electrocatalyseur*, in *Génie des Matériaux*. 2007, Université de Jijel.
6. Dzik, J., et al., *Synthesis, structure and dielectric properties of Bi_{1-x}NdxFeO₃*. 2011.
7. Aguilar, G.V., et al., *Photoluminescence studies on ZnO thin films obtained by sol-gel method*. Recent Applications in Sol-Gel Synthesis, 2017: p. 195.
8. Ertl, G., H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*. Vol. 2. 1997: VCH Weinheim.
9. Sabira, B. and C. Samira, *Etude generale e methodes d'elaboration et de caracterisation des oxydes mixtes*. 2020, université de jijel.
10. BENAICHA, A., *Synthèse et propriétés des oxydes LaFe_{1-x}Cu_xO₃*. 2018, Université Mohamed Khider-Biskra.
11. Martin, C. and P. Fauchais, *Mesure par thermographie infrarouge de l'émissivité de matériaux bons conducteurs de la chaleur. Influence de l'état de surface, de l'oxidation et de la température*. Revue de Physique Appliquée, 1980. **15**(9): p. 1469-1478.
12. Chibane, Y.A., C. Bencharif, and S. Benzitouni, *Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO*. 2020.

13. Boufaa, N., Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂). 2012.
14. Ahlem Ksouri, S.K., SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES Ba.
15. Le, T.L., Preparation of transition metal oxide thin films used as solar absorbers. 2016, Université Paul Sabatier-Toulouse III.
16. ACHOURI, S., Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des spinelles GeMg₂O₄ et GeZn₂O₄. 2016.
17. CHAIMA, A., Synthèse de spinelle Zn (1-x) Cu_xCo₂O₄ par la méthode sol-gel pour un matériau cathode dans les piles à combustible Jury.
18. Meslem, M., La structure électronique et le magnétisme dans le matériau spinelle NiFe₂O₄. 2019, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
19. NEGOURI, N., ETUDE STRUCTURALE DES DEUX COMPOSES SPINELLE Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{0.95}Se₄ETCu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se₄, in Département de Physique. 2015, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
20. BOUALLALA, H., H. BOUMEZRAG, and A. BERCHID, Etude de la dégradation du phénol par l'utilisation de l'oxyde d'Antimoine de formule Sb₂O₃. 2017, Université Ahmed Draia-ADRAR.
21. Guesmia Kaouthar, S.A., Elaboration et Caractérisation Des Oxydes de Type Pérovskite XFeO₃ Dopés.
22. Marlec, F., Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques: céramiques et couches minces issues de la solution solide (Sr₂Ta₂O₇)_{100-x} (La₂Ti₂O₇)_x. 2018, Université Rennes1.
23. Hachani Samira, B.S., Caractérisation physicochimique d'oxydes mixtes.
24. Petrović, M., V. Chellappan, and S. Ramakrishna, *Perovskites: solar cells & engineering applications—materials and device developments*. Solar Energy, 2015. **122**: p. 678-699.
25. أمينة and بالي, Etude comparative entre les cellules solaires de type p+-AlGaAs/p-GaAs/n-GaAs et une autre de type n+-AlGaAs/n-GaAs/p-GaAs. 2013, Université Mohamed Khider Biskra.
26. KARIMA, G., L'effet de la température sur les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs III-V. 2016, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.

27. Baghdadi, W., Structure de bandes électroniques et propriétés dérivées des quasi-binaires (InSb)_{1-x}(CdTe)_x, in Université Mohamed Boudiaf- M'sila. 2019
28. SEDDA, K., Etude du gap de la structure de bandes électronique de matériaux semi-conducteurs: cas du SnO₂ élaboré par CVD. 2009, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (USTHB).
29. Boudebaba, L. and F. Bouhouche, *Elaboration et caractérisation d'un sulfure métallique (SnS₂)*. 2020, University of Jijel.
30. Wang, J., et al., *Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures*. science, 2003. **299**(5613): p. 1719-1722.
31. Catalan, G. and J.F. Scott, *Physics and applications of bismuth ferrite*. Advanced materials, 2009. **21**(24): p. 2463-2485
32. Zavaliche, F., et al., *Multiferroic BiFeO₃ films: domain structure and polarization dynamics*. Phase transitions, 2006. **79**(12): p. 991-1017.
33. Royen, P. and K. Swars, *Das system Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 mol% Eisenoxyd*. Angewandte Chemie, 1957. **69**(24): p. 779-779.
34. Biswal, A.K., Synthesis and characterization of Co-doped BiFeO₃. 2010.
35. Joulaud, C., Caractérisation par diffusion de second harmonique de nanocristaux pour l'imagerie biomédicale. 2013, Université de Grenoble.
36. Zhu, X., et al., Microwave hydrothermal synthesis, structural characterization, and visible-light photocatalytic activities of single-crystalline bismuth ferric nanocrystals. Journal of the American Ceramic Society, 2011. 94(8): p. 2688-2693.
37. Gao, T., et al., Synthesis of BiFeO₃ nanoparticles for the visible-light induced photocatalytic property. Materials Research Bulletin, 2014. 59: p. 6-12.
38. Yu, X.L., et al., Gas-Sensing Properties of Perovskite BiFeO₃ Nanoparticles. Journal of the American ceramic society, 2009. 92(12): p. 3105-3107.
39. Cazoir, D.-A., *Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application à la dépollution des eaux de cales*. 2011, Université Claude Bernard-Lyon I.
40. Hoigné, J., *Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes*, in *Quality and treatment of drinking water II*. 1998, Springer. p. 83-141.

41. Acero, J.L., et al., *Kinetics of fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems*. Industrial & engineering chemistry research, 2002. **41**(17): p. 4225-4232.
42. Trillas, M., J. Peral, and X. Domenech, *Photocatalyzed Degradation of Phenol, 2, 4-Dichlorophenol, Phenoxyacetic Acid and 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid over Supported TiO₂ in a Flow System*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 1996. **67**(3): p. 237-242.
43. Salah, Z.R., *Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène*. mémoire de magister, Université Mentouri constantine, 2010: p. 33-35.
44. Djennas, N.C.H., *Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques*. 2016, Université de TLEMCEM.
45. Boudermine, H.R., et al., *Etude de l'élimination de polluants organiques par les procédés d'adsorption et la photocatalyse solaire*. 2020, Université de Jijel.
46. Helali, S., *Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B)*. 2012, Université Claude Bernard-Lyon I.
47. Guittonneau, S., et al., *Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène*. Environmental Technology, 1988. **9**(10): p. 1115-1128.
48. Zhang, Y., S. Andersson, and M. Muhammed, *Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters*. Applied Catalysis B: Environmental, 1995. **6**(4): p. 325-337.
49. dossier technique: le procédé sol gel.
<http://rescoll.fr/blog/wpcontent/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>.
50. Hannane, B., *élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs*. 2007, thèse magister, Constantine.

51. Zhour, K., *Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel*. 2014.
52. Sanchez, C. and J. Livage, M. Henry and F. Babonneau. *J. Non-Cryst. Solids*, 1988. **100**: p. 65.
53. Gallagher, D. and T. Ring, *Sol--Gel Processing of Ceramic Films*. *Chimia*, 1989. **43**(10): p. 298-304.
54. Pope, E., A and Mackenzie, J.D., (1986) *Sol-gel processing of silica. II. The role of the catalyst*. *Journal of Non-crystalline Solids*. **87**: p. 185-198.
55. Livage, J., M. Henry and C. Sanchez. *Prog. Solid State Chem*, 1988. **18**: p. 259.
56. Bekhouche, M., *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées en Bi par voie Sol-gel*.
57. HALIOUCHE, A., *Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes LaCoO₃. 9FeO. 1O3*. 2015, Université Mohamed Khider-Biskra.
58. Bragg, W.H. and W.L. Bragg, *The reflection of X-rays by crystals*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1913. **88**(605): p. 428-438.
59. H. El KhalJeaidi, *Relations frittage - microstructure - propriétés électriques des céramiques de type LAMOX, Matériaux, Thèse Doctorat, Université Grenoble Alpes, France, (2017)*.
60. Mihoubi, H. and S. Guessab, *Elaboration par " spray pyrolyse " et caractérisations optiques des couches minces des oxydes métalliques et application en photolyse direct et photocatalyse*. 2017.
61. Aouissi, M., *Élaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium*. 2015, université de Biskra.
62. Azmy, H.A.M., et al., *Visible Light Photocatalytic Activity of BiFeO₃ Nanoparticles for Degradation of Methylene Blue*. *Journal of Physical Science*, 2017. **28**(2).
63. Kissous, H., M. Gabis, and A. Aksas, *Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO: Al/SiO₂ par voie sol gel*. 2014, Université de Bejaia.

64. Skiker, R., et al., *Bi₁₂TiO₂₀/BiFeO₃ Hétérostructures: Synthèse et étude des propriétés photocatalytiques (Bi₁₂TiO₂₀/BiFeO₃ Heterostructures: Synthesis and study of photocatalytic properties)*.
65. BADAoui, M., *Etude de l'Activité Photocatalytique des Catalyseurs Bi₂O₃ et WO₃ Synthétisés vis-à-vis la Dégradation de l'Orange II et du Phénol*. 2018
66. Alahiane, S., et al., *Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂)*. J Mater Environ Sci, 2013. **4**: p. 239
67. Sakr, F., et al., *Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus)*. Journal of materials and Environmental Science, 2015. **6**(2): p. 397-406.

Résumé :

Ce travail est consacré à la synthèse et l'évaluation photocatalytique des catalyseurs (BiFeO_3 et BiCeO_3) dans la dégradation d'un colorant organique (bleu de méthylène), en présence de la lumière visible comme source d'irradiation. La préparation des matériaux choisis a été réalisée par le procédé sol-gel. Ces matériaux sont bien caractérisés par le **DRX**, **FTIR** et **PZC**, qui montre la formation d'une phase rhomboédrique pour le BiFeO_3 , avec une énergie de gap 2.8 eV. En deuxième partie de ce travail, l'étude cinétique de photodégradation du colorant Bleu Méthylène en milieu aqueux en utilisant les catalyseurs (BiFeO_3 et BiCeO_3) montre une efficacité de dégradation remarquable. Ainsi, Les paramètres influençant sur la dégradation photocatalytique sont bien optimisés tels que : le pH= 10, la quantité de catalyseur=0.02 g/l, la concentration initiale de polluant=10 mg/l, et une durée de traitement de 120 min.

Mots clés : Photocatalyse hétérogène, photodégradation, procédé sol-gel, BiFeO_3 , BiCeO_3 , Bleu de méthylène.

Abstract:

The present study focused on synthesis of materials (BiFeO_3 and BiCeO_3) by Sol-Gel method, and applied it in the photocatalytic process to degrade an organic dye (Blue Methylene) under visible light irradiation. These synthesized materials are well characterized using **XRD**, **FTIR** and **PZC**, which show a structural of rhombohedra phase for BiFeO_3 , with gap energies of 2.8 eV. In the second part of this study, kinetic evolution of photodégradation of Methylene Blue (dye) in an aqueous medium using the catalysts (BiFeO_3 and BiCeO_3) shows remarkable degradation efficiency. Thus, the parameters influencing of photocatalytic degradation are well optimized such as: pH=10, catalyst amount =0.02g/l, initial concentration of pollutant=10 mg/l, and on time of 120 min.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, photodégradation, sol-gel process, BiFeO_3 , BiCeO_3 , methylene blue.

ملخص:

تقوم هذه الدراسة على التركيب والتقييم التحفيزي الضوئي للمحفزات (BiCeO_3 و BiFeO_3) في تحلل الصبغة العضوية (الميثيلين الأزرق) ، في وجود الضوء المرئي كمصدر للإشعاع. تم تحضير المواد المختارة بواسطة عملية صول-جال. تم الكشف على هذه المحفزات بعدة تقنيات كـ **XRD** و **FTIR** و **PZC** ، مما يدل على تكوين طور متناظر السطوح لـ BiFeO_3 ، مع فجوة طاقة تبلغ 2.8 إلكترون فولت. في الجزء الثاني لهذا العمل، أظهرت الدراسة الحركية للتحلل الضوئي لصبغة الميثيلين الأزرق في وسط مائي باستخدام محفزات (BiCeO_3 و BiFeO_3) كفاءة تحلل ملحوظة. وبالتالي ، تم تحسين المعاملات التي تؤثر على التحلل التحفيزي بشكل جيد مثل: الأس الهيدروجيني = 10 ، وكمية المحفز = 0.02 جم / لتر ، والتركيز الأولي للملوث = 10 مجم / لتر ، ووقت المعالجة 120 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي غير المتجانس، التحلل الضوئي، عملية صول-جال، BiCeO_3 ، BiFeO_3 ، الميثيلين الأزرق.