

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mohamed Seddik

جامعة محمد الصديق بن يحي

Ben-Yahia-JIJEL

Faculté des Sciences Exactes et

كلية العلوم الدقيقة و الاعلام الالي

Informatique

Département de chimie

قسم الكيمياء



Mémoire

Présenté en vue de l'obtention de **Master en chimie**

Option: **Chimie des Matériaux**

Réalisé par

DAAMACHE Hayet et MAIZA Rym

Thème

Elaboration, caractérisation de matériaux dérivés de $BaTiO_3$ et application à la dégradation photocatalytique d'un colorant cationique.

Soutenu le 15/07/2021

Devant le jury:

Pr. FERKHI Mosbah

Pr. l'université de Jijel.

Président.

Mme . BENSAM Souad

MAA. l'université de Jijel.

Examinatrice.

Dr. REMACHE Wassila

MCB. l'université de Jijel.

Encadreur.

Dr. BOUTAL Naima

MCB. l'université de Jijel.

Co-encadreur.

Année Universitaire 2020/2021.

REMERCIEMENTS

Nos remerciements vont tout d'abord à Dieu le tout puissant pour la santé, la volonté et la patience qu'il nous a données pour terminer notre travail de recherche.

Nous tenons à remercier notre encadreur Remache Wassila maître de conférences B à l'Université Mohamed Seddik Benyahia pour avoir accepté de diriger ce mémoire et de sa patience durant la période de l'encadrement.

Nos remerciements vont à madame Boutal Naima, Maître de conférences B à l'université Mohamed Seddik Benyahia, qui a contribué à ce travail de recherche avec son expertise sur l'élaboration des matériaux et les techniques des analyses.

Nos remerciements vont à Pr. Ferkhi Mosbah, Professeur à l'Université de Mohamed Seddik Benyahia, qui nous fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Nous remercions vivement madame Bensam Souad, Maître Assistante A à l'Université de Jijel, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous remercions vivement tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce mémoire.

DEDICACES

Avec l'aide et la grâce de Dieu est achevé ce modeste travail que je dédie
A mes parents. Pour leurs amours et sacrifices durant toutes mes années d'études

A mon frère: Mohammed Tahar

A ma copine: Daameche Hayet

A tous mes collègues qui m'ont soutenu tout au long de mes études et durant la
réalisation de ce travail au niveau de l'université Mohamed Seddik BenYahia

Rym Maiza

Table des matières

SOMMAIRE :

INTRODUCTION	1
Chapitre I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1 Généralités sur les oxydes métalliques	3
I.2 Les structures des oxydes mixtes	4
I.3 Classification des oxydes mixtes	5
I.3.1 Classification chimique	5
I.3.1.1 Les oxydes acides	5
I.3.1.2 Les oxydes basiques	6
I.3.1.3 Les oxydes amphotères (ou indifférents)	6
I.3.1.4 Les oxydes salins	6
I.3.1.5 Les sous-oxyde	6
I.3.2 Classification structurale	6
I.3.2.1 Les pyrophores	7
I.3.2.2 Les spinelles:	7
I.3.2.2.1 Structure spinelle	7
I.3.2.2.2 Types de spinelles	9
I.3.2.2.3 Propriétés des spinelles	9
I.3.2.3 Les pérovskites	10
I.3.2.3.1 Pérovskites simples:	11
I.3.2.3.2 Pérovskites complexes (ou dopées)	12
I.3.2.4 Stabilité de la structure:	12
I.3.2.4.1 Facteur de tolérance de Goldschmidt	13
I.3.2.4.2 Ionicité des liaisons	14
I.3.2.5 Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite	17
I.4 Méthodes de préparation des oxydes mixtes	17
I.4.1 La méthode solide	17
I.4.1.1 Mécanisme réactionnel	18
I.4.1.2 Les paramètres influençant la réaction:	19
I.4.1.3 Les inconvénients	19
I.4.2 Synthèse par voie humide	20
I.4.2.1 Le procédé sol gel	21
I.4.2.1.1 Définitions	21
I.4.2.1.2 les principales voies de synthèse	22

I.4.2.1.1 Méthode de PENCHINI (gel de citrate)	28
I.4.2.1.2 La méthode citrate	28
I.4.2.2 La méthode de Co-précipitation	29
I.4.2.2.1 Co-précipitation interne	29
I.4.2.2.2 Co-précipitation isomorphe.....	29
I.4.2.3 Synthèse hydrothermale.	31
I.5 Techniques de caractérisation	32
I.5.1 Diffraction des rayons X	32
I.5.2 Mesure de la texture (BET).....	34
I.5.3 Microscopie électronique à Balayage MEB	34
I.5.4 Spectroscopie de Dispersion d'Energie des Rayons X (EDS ou EDX).....	34
I.6 LA PHOTOCATALYSE	34
I.6.1 Définitions:	34
I.6.2 Rappels sur les structures électroniques des solides	35
I.6.3 Structure de l'état solide	37
I.6.4 Mécanisme de la photo-catalyse:.....	38
I.6.5 Paramètres affectant l'activité photo-catalytique.....	40
I.6.5.1 La surface spécifique	41
I.6.5.2 Le pH de la solution	41
I.6.5.3 Influence de la température	41
I.6.5.4 Influence du flux lumineux	42
I.6.5.5 Influence de la longueur d'onde λ	42
I.6.5.6 Masse du photo-catalyseur	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	43
Chapitre II: Techniques expérimentales	47
II.1. Introduction.....	47
II.2. Elaboration des matériaux	48
II.2.1. Produits de départ	48
II.2.2. Synthèse des poudres (calcination).....	50
II.2.3. Elaboration des céramiques (frittage).....	50
II.2.4. Contrôle de la céramique	51
II.2.4.1. Coefficient de retrait	51
II.2.4.2. Mesures de densité	51
II.3. Techniques de caractérisation et d'investigation	52
II.3.1. Diffraction des Rayons X à température ambiante (DRX).....	52
II.3.2 Microscopie Electronique à Balayage	52
II.4. TEST PHOTOCATALYTIQUE	53

II.4.1. Réactifs utilisés	53
II.4.2. Démarche expérimentale	54
II.4.3. Méthode d'analyse.....	54
II.4.4 Cristal violet (CV)	55
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	56
Chapitre III: résultats et discussions	57
III.1 Introduction	57
III.2 Les substitutions en site dodécaédrique (site A)	58
III.2.1 les composés $A_{1-x}A'_xTiO_3$ ($A = Ba$; $A' = Sr$)	58
III.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :.....	60
III.1. Spectre d'absorption UV-visible du Cristal Violet	61
III.2. Photolyse (exposition à la lumière solaire)	63
III.3. Etude de l'équilibre d'adsorption (CV / $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$)	64
III.4. Photodegradation de CV en présence de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$	65
Conclusion générale	67
Références bibliographiques	68

Liste des figures:

Figure I. 1: La structure spinelle.....	8
Figure I. 2: Minéral CaTiO_3 à l'état naturel.....	11
Figure I. 3: maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3 (origine en A et en origine B).....	11
Figure I. 4: La structure pérovskite SrTiO_3 (origine sur le cation B)	12
Figure I. 5: Représentation de la maille d'une pérovskite ABO_3	15
Figure I. 6: (a) Gels colloïdaux et (b) polymériques.	22
Figure I. 7: les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel.....	26
Figure I. 8: Diffraction des X	33
Figure I. 9: Processus photo-catalytique excitation d'une particule de semi-conducteur.....	39
Figure III. 1: Diffractogrammes des phases $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ X=0,05 (a) et X=0,10 (b)	59
Figure III. 2: variation du paramètre cristallin (a) et du volume de la maille (b) En fonction de la composition dans la phase $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$	60
Figure III. 3: Micrographie de la phase $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ X=0,10.....	61
Figure III. 4: Spectre UV/Visible du cristal violet (10^{-5} M, pH= 5.8).....	62
Figure III. 5: influence du pH sur le spectre UV/Visible du CV (10^{-5} M).....	62
Figure III. 6: Courbe d'étalonnage du CV obtenue par spectrophotométrie UV-Visible:.....	63
Figure III. 7: Cinétique de disparition du CV 10^{-5} M en présence des rayonnements solaires	64
Figure III. 8: Cinétiques de photodégradation du CV (10^{-5} M) en présence de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.	65

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Rayon ionique	4
Tableau I.2: relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation.	5
Tableau I.3: évolution des structures cristallines en fonction de t	14
Tableau I.4: Les cations les plus communs qui forment les oxydes de structure pérovskite et leurs rayons ionique: ^a :coordination 7; ^b : coordination 8.	16
Tableau I.5: Quelques composés pérovskites et leurs facteurs de tolérance	16
Tableau I.6: différences entre semi-conducteur intrinsèque et extrinsèques	37
Tableau II.1: Produits de départ utilisés dans la synthèse des matériaux	48
Tableau II. 2: matériel utilisée pour préparer une céramique.....	49
Tableau II.3: structure et principales caractéristiques physico-chimique du CV	55
Tableau III.1: Principaux types de solutions solides dérivées de BaTiO ₃	57
Tableau III.2: Taux d'adsorption après 120 minutes	65

LISTE DES ABREVIATIONS

Symbole	Signification
OMT	Oxydes de métaux de transition
CFC	Cubique a face centrée
λ	Longueur d'onde
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
t	Facteur de tolérance
a	Paramètre de maille
h	Rapport d'hydrolyse
pH	Potentiel d'hydrogène
DRX	Diffraction des rayons X
n	ordre de la diffraction
hkl	Indices de Miller
d_{hkl}	Distance réticulaire
θ	Angle
d	distance interatomique
JCPDS	Joint Commette on Powder Diffraction Standards
MET	Microscopie Electronique à Transmission
EDX	Spectroscopie des Rayons X à Dispersion d'nergie
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

DEDICACES

Avec l'aide et la grâce de Dieu est achevé ce modeste travail que je dédie
A mes parents, A mon grand-père et à mon mari. Pour leurs amours et sacrifices

durant toutes mes années d'études

A mes sœurs: Farida et Salima

A mes frères: Yassine et Mohamed

A ma copine: Rym maiza

A tous mes collègues qui m'ont soutenu tout au long de mes études et durant la
réalisation de ce travail au niveau de l'université Mohamed Seddik BenYahia

DAAMECHE HAYET