



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMMED SEDDIK BEN YAHIA –JIJEL



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER

En: CHIMIE

Spécialité: Chimie des Matériaux

Thème:

*Elaboration et caractérisation de quelques oxydes mixtes de type pérovskite à base de titane: application à la dégradation photocatalytique d'un colorant cationique.*

Réalisé par:

- Haroun Bayou
- Yasser Kerroud

Soutenu le: 03/07/2021, devant le jury composé de:

M <sup>r</sup> M. BENAMIRA	Pr	à l'U. de Jijel	Président
M <sup>r</sup> K. TELMANI	MCB	à l'U. de Jijel	Examineur
M <sup>elle</sup> W. REMACHE	MCA	à l'U. de Jijel	Encadreur
M <sup>me</sup> N. BOUTAL	MCB	à l'U. de Jijel	Co-Encadreur

Année universitaire: 2021/ 2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## REMERCIEMENTS

Du plus profond de notre âme, on remercie le bon **Dieu** pour sa grâce infaillible et toutes les bénédictions qu'il nous a offertes.

On voudrait, par les quelques lignes qui suivent, marquer notre sincère reconnaissance à tous ceux qui nous ont permis de mener à bien le présent travail. Et en particulier, on tient à remercier notre encadreur **Remache Wassila**, maître de conférences A à l'Université Mohamed Seddik Benyahia-Jijel, pour avoir accepté de diriger ce mémoire et de sa patience durant la période de l'encadrement.

On voudrait remercier Monsieur **M. Benamira**, Professeur à l'Université Mohamed Seddik Benyahia-Jijel, d'avoir accepté d'être président du jury.

Que Monsieur K. TELMANI, maître de conférences B à l'Université Mohamed Seddik Benyahia-Jijel, veuille trouver ici l'expression de notre sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en nous faisant l'honneur de participer au jury.

On voudrait aussi remercier plus particulièrement madame **N. BOUTAL**, maître de conférences B à l'Université Mohamed Seddik Benyahia-Jijel, qui a largement contribué à ce travail.

Enfin, 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.

## **DÉDICACES**

*Avant tout propos, je tiens à rendre grâce à Dieu qui m'a guidé sur la bonne voie.*

*À celui qui a su et avoir pu faire de moi l'homme que je suis, à mon père "BABA" pour son indéfectible assistance et son soutien tout le long de ma formation.*

*À ma très chère mère "Yemma", à qui je dois tout simplement tout et qui n'a cessé de me conseiller et de me soutenir, Avec tout mon amour,*

*A mon grand frère "Riyad" qui a été mon soutien dans la vie, et à sa généreuse épouse "Ziyneb"*

*À mon frère: "Fayssal" et mes sœurs : "Houria", "Ghélia", et "Raïhab": les mots ne peuvent exprimer mon entière gratitude et ma reconnaissance pour leur soutien moral et pour leurs encouragements.*

*A ma chère soeur "Rima" et à son mari gentleman "Radwan"*

*Et je dédie ce travail spécialement aux personnes qui me sont très chères, Aux petits poussins de la famille "Tasnim", "Yahya" et "Layen".*

*À mes grands-pères, mes grand-mères et toute la famille Bayou.*

*A mon binôme Yasser que j'apprécie beaucoup.*

*À tous les instituteurs, professeurs et enseignants qui ont contribué un jour à mon éducation et à ma formation et qui m'ont permis, par leurs efforts, d'atteindre ce niveau. Je dédie ce mémoire. Et spécialement à M<sup>elle</sup> W. REMACHE et M<sup>me</sup> N. BOUTAL*

*À mes amis Pour leurs soutiens dans les moments difficiles.*

*En fin à vous qui prenez la peine de lire ce mémoire.*

*B. Haroun*

# DEDICACES

*Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux  
Tout d'abord je tiens à remercier le tout puissant de m'avoir donné le courage et  
la patience pour arriver à ce stade afin de réaliser ce travail que je dédie:*

*A l'homme, mon exemple éternel, mon soutien moral et ma source  
de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié afin de me voir devenir ce  
que je suis; à toi **mon père**.*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma  
vie et mon bonheur; **maman** que j'adore.*

*" Que Dieu les protège et les entoure de sa bénédiction "*

*A mon frère **Mouhsin** et **Wanis**, merci  
d'être toujours à mes côtés, par votre présence, par votre amour, pour donner du  
goût et du sens à ma vie.*

*A toute la famille **KERROUD**.*

*Je le dédie, aussi, à mes chers amis : **Mohammed, Hugo, Oussama** et **Abdou**.*

*Mon binôme **Haroun***

*A toute la promotion Chimie des matériaux 2022 « **Master 2** »*

*Enfin à tous ceux que j'aime et qui m'aiment et qui m'ont toujours encouragé.*

*Merci à vous tous.*

---



*Yasser*

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>REFERENCES</b> .....	4
<b>CHAPITRE I: Généralités et Définitions</b> .....	5
I.1 Introduction .....	5
I.2 Photocatalyse hétérogène .....	8
I.2.1 Structures électroniques des solides .....	8
I.2.1.1 Selon les propriétés électriques .....	8
I.2.1.2 Selon la valeur de l'énergie de gap $E_g$ .....	9
I.2.2 Rappels sur les semi-conducteurs .....	9
I.2.2.1 Différents types de semi-conducteurs .....	10
I.2.3 Principe de la photocatalyse hétérogène .....	11
I.2.3.1 Paramètres influençant la photocatalyse .....	14
I.2.3.2 Matériaux à propriétés photocatalytique .....	16
I.3 Aperçu sur les pérovskites $ABO_3$ .....	17
I.3.1 État de valence des cations A et B .....	18
I.3.2 Stabilité d'une structure pérovskite .....	18
I.3.2.1 Facteur de tolérance t (condition géométrique) .....	18
I.3.2.2 Ionicité des liaisons anions-cations .....	19
I.3.3 Classification des pérovskites .....	20
I.3.4 Description de la structure de titanate de baryum $BaTiO_3$ .....	20
I.3.4.1 Propriétés structurales de titanate de barium .....	21
I.3.5 Propriétés photocatalytiques des pérovskites .....	24
I.3.6 Problèmes limitant les performances photocatalytiques des oxydes mixtes types $ABO_3$ .....	24
I.3.6.1 Problèmes liés à la bande interdite .....	24
I.3.6.2 Problèmes liés à la recombinaison des paires (électron-trous) .....	25
I.3.5 Les solutions solides dérivées de $BaTiO_3$ .....	26

I.3.5.1 Le titanate de baryum et strontium (BST).....	27
I.3.6 Méthodes de synthèse des oxydes mixtes.....	28
I.3.6.1 Synthèse par réaction à l'état solide.....	29
I.3.6.2 Synthèse par voie sol-gel .....	30
I.3.6.3 Méthode citrate.....	31
I.3.6.4 Synthèse hydrothermale .....	31
I.3.6.5 Méthode solvothermale .....	32
I.3.6.6 Méthode de Co-précipitation d'hydroxydes.....	32
I.3.7 Techniques de caractérisation .....	33
I.3.7.1 Diffraction des Rayons X (DRX).....	33
I.3.7.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	36
I.3.7.3 Analyse par Spectroscopie de photoélectron-X (XPS) .....	37
I.3.7.4 Spectroscopie de Dispersion d'Energie des Rayons X (EDS ou EDX).....	37
I.3.7.5 Mesure de la surface spécifique (texture) la méthode BET .....	37
I.3.7.6 Spectrophotométrie UV-Visible.....	38
<b>REFERENCES.....</b>	<b>39</b>
<b>Chapitre II: Techniques Expérimentales.....</b>	<b>44</b>
II. Introduction .....	44
II.1 Technologie de fabrication d'une céramique .....	44
II.2 Elaboration des matériaux.....	45
II.2.1 Choix des précurseurs (produits de départ).....	45
II.2.2 Mélange et broyage .....	47
II.2.3 Calcination.....	47
II.2.4 Second broyage et mise en forme .....	49
II.2.5 Frittage.....	49
II.3 Contrôle de la céramique .....	50
II.3.1 Coefficient de retrait.....	50

II.3.2 Mesures de densité .....	50
II.4 Caractérisations physico-chimiques.....	51
II.4.1 Diffraction des Rayons X à température ambiante (DRX) .....	51
II.4.2 Microscopie Electronique à Balayage.....	52
II.5 Tests photocatalytiques .....	52
II.5.1 Réactifs utilisés.....	52
II.5.2 Démarche expérimentale .....	53
II.5.3 Méthode d'analyse.....	53
II.5.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible .....	53
II.6 Cristal violet (CV).....	54
<b>REFERENCES.....</b>	<b>56</b>
<b>Chapitre III: Résultats et discussion .....</b>	<b>57</b>
III.1 Introduction.....	57
III.2 Les substitutions en site dodécaédrique (site A).....	57
III.2.1 les composés $Ba_{1-x}A'_xTiO_3$ ( $A' = Sr$ ) .....	57
III.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB): .....	59
III Dégradation photocatalytique du cristal violet .....	59
III.1 Spectre d'absorption UV-visible du Cristal Violet .....	60
III.2 Courbe d'étalonnage .....	61
III.4 Photodegradation de CV en présence de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ .....	64
III.5 Effet des piègeurs.....	65
<b>REFERENCES.....</b>	<b>67</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>69</b>
<b>Résumé</b>	

**Chapitre I: Généralités et Définitions**

Figure I.1 : Absorption de photon par un semi-conducteur (SC) .....	10
Figure I.2: Diagramme énergétique d'un SC (a) type n, (b) type p .....	11
Figure I.3: Schéma illustrant le principe de la photocatalyse .....	12
Figure I.4 : Étapes d'un procédé catalytique .....	14
Figure I.5: Schéma de la position des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs utilisés en photocatalyse .....	16
Figure I.6: Minéral $\text{CaTiO}_3$ à l'état naturel .....	17
Figure I.7: Maille élémentaire de $\text{BaTiO}_3$ .....	21
Figure I.8: Transitions successives du $\text{BaTiO}_3$ .....	22
Figure I.9: Phases quadratique et cubique dans le $\text{BaTiO}_3$ .....	22
Figure I.10: Variation de la permittivité (courbe rouge) et structure de $\text{BaTiO}_3$ en fonction de la température. La flèche bleue représente la direction de polarisation de la maille, associée au déplacement de l'ion $\text{Ti}^{4+}$ dans l'octaèdre $\text{TiO}_6$ .....	23
Figure I.11: structure de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ .....	27
Figure I.12: paramètre de maille du BST en fonction du taux de strontium à T ambiante. 28	
Figure I.13: Famille de plans cristallins en condition de Bragg .....	34
Figure I.14: Détermination de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) à partir d'une courbe de diffraction des rayons X .....	36

**Chapitre II: Techniques Expérimentales**

Figure II.1: Principales étapes de fabrication d'une céramique .....	45
Figure II.2: Schéma des cycles de calcination(a), photographie du four (b). .....	48
Figure II.3: (a) - mortier en agate, (b) - Presse hydrostatique et moule en acier inoxydable .....	49
Figure II.4: Représentation schématique du processus de fabrication de la céramique ....	50
Figure II.5: La forme de pastille utilisée pour le test de densité .....	51

**Chapitre III : Résultats et discussion**

Figure III.1 : Evolution des Propriétés ferroélectrique en fonction de la température .....	57
---	----

Figure III. 2: Diffractogrammes des phases $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ( $X=0,1$ ) .....	58
Figure III.3: variation du paramètre cristallin (a) et du volume de la maille (b) En fonction de la composition dans la phase Ba ( $Ti_{1-x}Sr_x$ ) $O_3$ .....	59
Figure III.4: Micrographie de la phase $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ $x=0,10$ .....	59
Figure III.5: Spectre UV/Visible du Cristal violet ( $10^{-5}$ M, pH= 5, 8).....	61
Figure III.6: Spectre UV-Visible du Cristal violet en fonction du pH .....	61
Figure III.7: Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant CV par spectrophotométrie UV-visible.....	62
Figure III.8: cinétiques de disparition du CV $10^{-5}$ M dans différents procédés.....	63
Figure III.9: Pourcentage de décoloration du CV ( $10^{-5}$ ) M en présence de BST(1g/L) ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) après 5h d'irradiation solaire .....	65
Figure III.10: Cinétiques de disparition du CV ( $10^{-5}$ M) en présence des différents piègeurs sous rayonnements solaires .....	66

**Chapitre I: Généralités et Définitions**

Tableau I.1: Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante .....	6
Tableau I.2 : Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance $t$ défini par Goldschmidt.....	19
Tableau I.3 : caractéristiques de BaTiO <sub>3</sub> .....	21
Tableau I.4 : Principaux types de solutions solides dérivées de BaTiO <sub>3</sub> .....	26
Tableau I.5 : Relation entre $a$ , $d_{hkl}$ , $(h,k,l)$ et le système cristallin .....	35

**Chapitre II: Techniques Expérimentales**

Tableau II.1 : Produits de départ (précurseurs) utilisés dans la synthèse des matériaux ....	46
Tableau II.2 : Structure et principales caractéristiques physico-chimique du CV.....	55

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>
E <sub>g</sub>	Energie de gap
$\lambda$	Longueur d'onde
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
e <sup>-</sup>	Electron
h <sup>+</sup>	Trou positif
t	Facteur de tolérance
a <sub>p</sub>	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 <sub>hkl</sub>	Distance réticulaire
$\theta$	Angle de Bragg
d	Distance interatomique
JCPDS	Joint Commette on Powder
MET	Microscopie électronique à transmission
EDX	Spectroscopie de Dispersion d'Energie des Rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
XPS	Analyse par Spectroscopie de photoélectron-X
BET	Brunauer emmett teller
CV	Cristal violet
BT	Titanate de baryum
BST	Ttitanate de baryum et strontium



Introduction

Générale

**INTRODUCTION**

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. De ce fait, ils peuvent nuire tant à la faune qu'à la flore.

En effet, ce que l'homme produit en 1 heure, la nature prend des années voir des siècles à l'éliminer. Le traitement de ces eaux reste donc un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

La photocatalyse hétérogène est l'un de ces procédés d'oxydation avancée (POAs) qui a déjà démontré sa capacité à traiter un grand nombre de polluants car elle utilise une source d'énergie renouvelable et des matériaux semi-conducteurs (photocatalyseurs) à coût limité. Les POAs sont basées sur la production d'intermédiaires radicalaires (notamment le radical hydroxyle HO<sup>•</sup>) hautement réactifs en milieu généralement acide capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des polluants organiques.

Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou. Deux voies de réactions alors sont prévues, l'une concerne les réactions d'oxydation causées par les trous positifs conduisant à la formation des radicaux hydroxyle. L'autre concerne les réactions de réduction résultant du transfert d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Cependant, la photocatalyse a tout de suite montré ses limites surtout dans les applications réelles sous lumière solaire à cause de la limite d'absorbance des catalyseurs ( $\lambda \leq 380\text{nm}$ ) et de la recombinaison des paires électron- trou positif. Plusieurs solutions ont été proposées, parmi lesquelles on trouve, la modification de la surface du catalyseur avec des

métaux ou d'autres semi-conducteurs, et ce afin de rendre l'énergie de la bande interdite plus faible, et/ou de ralentir la recombinaison des charges électrons/trous.

L'intérêt pour les matériaux photocatalytiques actifs (oxydes mixtes types pérovskite ( $ABO_3$ )) sous irradiation visible a suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur faible coût, de la simplicité de leur procédé de synthèse, de leur excellente stabilité et de leur structure idéale. En effet, un semi-conducteur prometteur pour la photocatalyse dans le visible doit répondre à certains critères: **i** Une bande interdite comprise entre 1,6 et 3,1 eV afin d'absorber dans le visible ( $\lambda = 400 - 800$  nm). **ii** Une position des bandes de valence et de conduction permettant l'oxydation et la réduction d'un grand nombre de molécules. **iii** Une bonne cristallinité et une petite taille afin d'assurer une bonne mobilité des charges, la cristallinité permet de diminuer le nombre de défauts qui sont des centres de recombinaison [1], la taille des particules régit le temps de parcours des charges dans le matériau, plus celui-ci est court, plus la probabilité de recombinaison diminue [2]. **iv** De bonnes propriétés d'adsorption des réactifs grâce à une grande surface spécifique et une morphologie facilitant la diffusion des réactifs et des produits de la réaction catalytique. **v** Une bonne stabilité sous irradiation, une inertie chimique et enfin une non toxicité permettant d'envisager leur industrialisation.

Le principal enjeu de la recherche dans ce domaine est devenu donc la mise au point de photocatalyseurs capables d'absorber la lumière visible, afin de pouvoir utiliser efficacement les propriétés de la photocatalyse pour des applications solaires. Ce manuscrit traite précisément le développement de photocatalyseurs à base de pérovskite pour la dégradation des polluants organiques.

$BaTiO_3$  est un matériau ferroélectrique qui appartient à la famille des pérovskites simples de formule générale  $ABO_3$ . La découverte de la ferroélectricité dans  $BaTiO_3$ , a ouvert la porte à beaucoup d'application dans le domaine électronique. Sa synthèse est simple, il présente une bonne stabilité chimique et mécanique et peut également être facilement dopé. En raison de sa large bande interdite  $E_g$  (3,18 – 3,2 eV), son activité photo catalytique a seulement des réponses à la lumière ultraviolette (UV). Par conséquent, il est nécessaire d'améliorer l'absorption dans le domaine du visible en faisant varier son  $E_g$  [3, 4]. La substitution partielle des sites A, B et X dans les pérovskites peuvent réduire la bande interdite et supprimer la recombinaison électron-trou, améliorant ainsi considérablement leurs activités photocatalytiques.

Deux types de pérovskites ont été synthétisées par la méthode solide: d'une part le titanate de barium  $\text{BaTiO}_3$  «pur» (BT), D'autre part du  $\text{BaTiO}_3$  avec une substitution partielle au strontium dans des sites de barium, de composition  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST)  $0,1 \leq x \leq 0,3$  dans le but d'étendre la zone du spectre d'absorption de BT vers le visible et de ralentir la recombinaison des charges photogénérées, phénomène qui limite fortement l'activité photocatalytique. Les performances photocatalytiques de ces matériaux ont été évaluées pour la dégradation, sous illumination solaire, du cristal violet, modèle représentatif des colorants cationiques.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique relative à des généralités sur la photocatalyse hétérogène, les oxydes de type pérovskite leurs modes de synthèse, leurs domaines d'utilisations, leurs propriétés catalytiques, ainsi que les techniques de caractérisation.

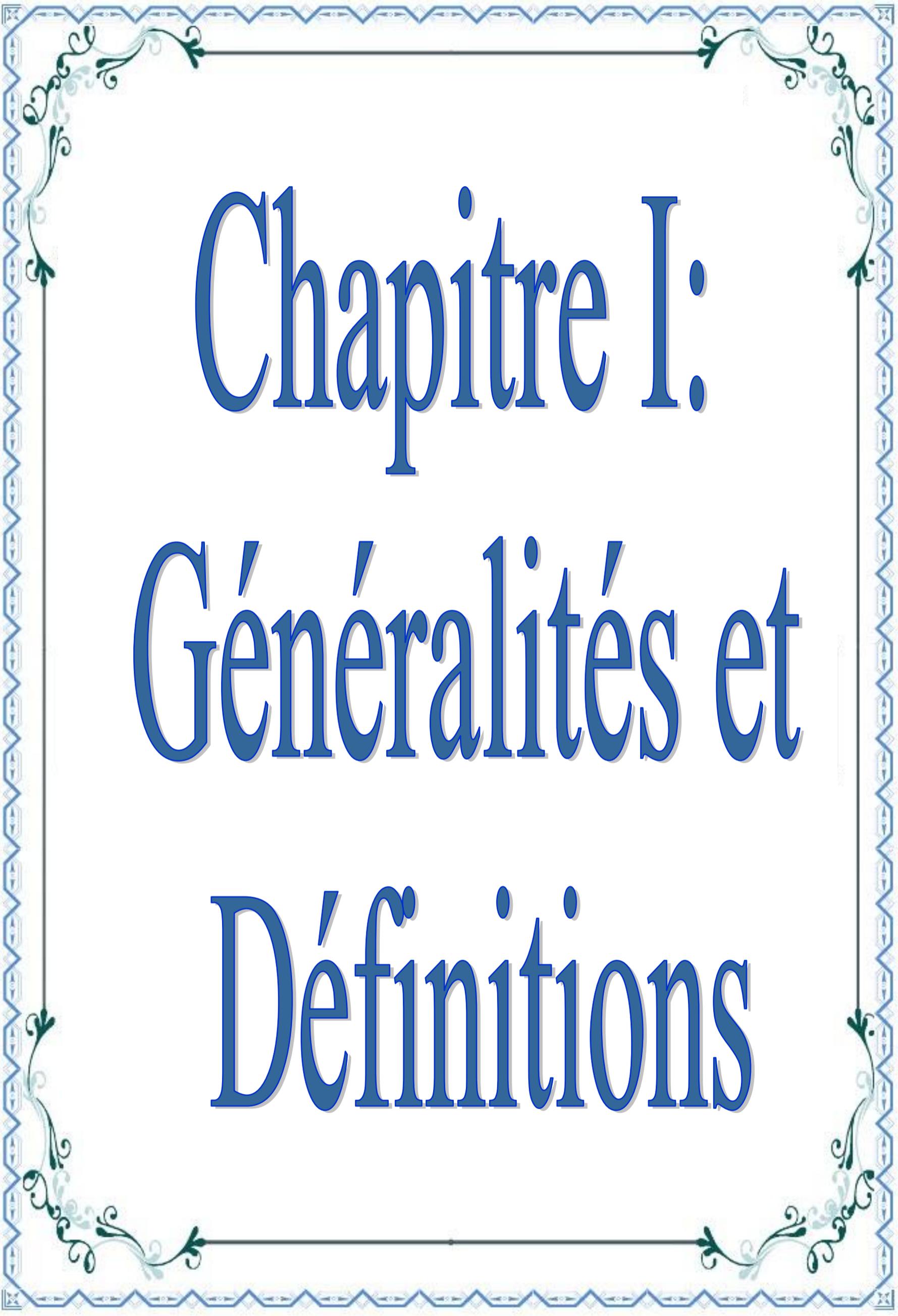
Le deuxième chapitre a pour objectif de décrire la technique de synthèse utilisée pour l'élaboration des poudres, essentiellement la méthode solide, les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés chimiques, structurales et microstructurales ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres aux techniques d'élimination du cristal violet.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus: caractérisation des pérovskites et leurs tests photocatalytiques.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume l'essentiel de nos travaux.

## REFERENCES

- [1] Colbeau-Justin, C., M. Kunst, and D. Huguenin, Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO<sub>2</sub> powders studied by microwave absorption. *Journal of Materials Science*, 2003. **38**(11): p. 2429-2437.
- [2] Fröhlich, H. and N.F. Mott, The mean free path of electrons in polar crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1939. **171**(947): p. 496-504.
- [3] Zhang, S., et al., Enhanced photocatalytic activity in Ag-nanoparticle-dispersed BaTiO<sub>3</sub> composite thin films: Role of charge transfer. *Journal of Advanced Ceramics*, 2017. **6**(1): p.1-10.
- [4] H. C. Huang, C.L.Y., M. S. Wang, X. G. Ma, *pectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019. p. 65-72.



# Chapitre I: Généralités et Définitions

## CHAPITRE I: Généralités et Définitions

### I.1 Introduction

Notre planète bleue est une planète principalement salée, c'est l'eau des océans (97,5 %), l'ensemble des eaux douces ne représentent que 2,5 % de la totalité de l'eau sur terre, dont moins de 1 % est sous forme liquide et peut donc être utilisé par l'homme. Bien que présente en faible quantité sur terre par rapport à l'eau salée, l'eau douce est essentielle à la vie et à la plus part des activités humaines.

A titre d'exemple, l'eau est impliquée dans toutes les grandes activités industrielles. Elle entre en contact avec des matières premières minérales ou organiques, qu'elle dissout ou entraîne avec elle. Ce sont les raisons pour lesquelles chaque activité industrielle engendre des rejets polluants, reversés très souvent directement dans l'eau (usines implantées au bord de rivières pour faciliter les transports et pour d'autres commodités).

La pollution des eaux peut avoir des origines diverses:

✚ **La pollution industrielle:** avec les rejets de produits chimiques comme les hydrocarbures ou le PCB rejetés par les industries ainsi que les eaux évacuées par les usines.

✚ **La pollution agricole:** avec les déjections animales mais aussi les produits phytosanitaires/pesticides (herbicides, insecticides, fongicides) contenus dans les engrais et utilisés dans l'agriculture. Ils pénètrent alors dans les sols jusqu'à atteindre les eaux souterraines.

✚ **La pollution domestique:** avec les eaux usées provenant des toilettes, les produits d'entretien ou cosmétiques (savons de lessives, détergents), les peintures, solvants, huiles de vidanges, hydrocarbures...

✚ **La pollution accidentelle:** avec le déversement accidentel de produits toxiques dans le milieu naturel et qui viennent perturber l'écosystème.

Parce que l'industrie textile utilise de grands volumes d'eau, un grand nombre de colorants est rejeté dans l'environnement. La quantité libérée dans le milieu naturel est estimée entre 15 et 20% de la production mondiale [1]. La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Par ailleurs, en répondant à des critères socio-économiques, l'industrie textile est encline à

synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet.

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur). Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc **un chromogène**; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. **Les chromophores** sont des groupes aromatiques (systèmes  $\pi$ ), conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition [2]. Le **Tableau I.1** répertorie quelques chromophores identifiés par [3]. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine ( $-\text{NH}_2$ ) et hydroxyle ( $-\text{OH}$ ) sont deux exemples d'auxochrome (**Tableau I.1**). Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule.

**Tableau I-1:** Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [4].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ )	Amino ( $-\text{NH}_2$ )
Nitroso ( $-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$ ), Nitro ( $-\text{NO}_2$ )	Méthylamino ( $-\text{NHCH}_3$ )
Carbonyl ( $=\text{C}=\text{O}$ )	Diméthylamino ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )
Vinyl ( $-\text{C}=\text{C}-\text{H}_2$ )	Hydroxyl ( $-\text{HO}$ )
Nitro ( $-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$ )	Alkoxy ( $-\text{OR}$ )
Thiocarbonyl ( $>\text{C}=\text{S}$ )	Groupes donneurs d'électrons

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Ils peuvent être classés selon leur composition chimique azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.) Ou selon leur domaine d'application.

A titre d'exemple le crystal Violet, est un colorant cationique synthétique. On l'appelle également Basic Violet 3, gentiane violet et violet de méthyle 10B. Il appartient au groupe des

triarylméthanes. Ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme agent dermatologique, en médecine vétérinaire, un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. Il est également intensivement utilisé pour la coloration du textile et pour l'impression du papier.

Le Crystal violet est toxique et peut être absorbé à travers la peau provoquant une irritation. Il est nocif par inhalation et ingestion. Dans les cas extrêmes, peut conduire à une insuffisance rénale, irritation sévère des yeux conduisant à la cécité permanente et au cancer. Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est d'une grande importance.

Les colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité des structures chimiques et de la présence de cycles aromatiques [5]. Par ailleurs, dans des conditions anaérobies les colorants azoïques peuvent être réduits en sous-produits cancérigènes [6].

Ces rejets organiques posent un problème environnemental double, d'un point de vue esthétique (détection de coloration à partir de 0,005 mg/L [7] et sur le plan de leur toxicité potentielle. Les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes [8], les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [9].

Le traitement des rejets de colorants peut se faire par le biais de plusieurs procédés: coagulation/floculation suivi d'une filtration, procédés membranaires, oxydation chimique, adsorption sur charbon actif et traitements biologiques. Cependant, ces techniques traditionnellement s'avèrent relativement inefficaces en raison de la nature réfractaire des colorants, elles présentent l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boue à forte concentration en colorant, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse. L'ozonation et la chloration sont des traitements qui peuvent également être utilisés pour la destruction de colorants, mais la première est encore chère et la deuxième ne réduit pas la quantité de carbone dans l'effluent [10]. En revanche, de nombreuses études ont démontré l'efficacité des procédés d'oxydation avancée (POA) pour la réduction de la couleur et l'abattement du contenu organique des effluents [11, 12].

Ces procédés reposent sur la formation d'entités chimiques hautement réactives (principalement les radicaux hydroxyle HO<sup>•</sup>) capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels.

La photocatalyse fait partie de ces POA, elle se présente comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration des eaux contaminées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé.

## I.2 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est défini comme une modification (accélération) de la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur. Ce dernier, se trouve généralement en plus faible quantité que les réactifs, car celui-ci n'est pas consommé par la réaction et doit rester inchangé à la fin de cette dernière. La photo-catalyse hétérogène implique des photo-réactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide.

### I.2.1 Structures électroniques des solides

#### I.2.1.1 Selon les propriétés électriques

les matériaux sont classés en trois catégories, conductrices, isolantes et semi-conductrices:

**a) Conducteurs:** Les métaux tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu), l'or (Au), l'argent (Ag) et l'aluminium (Al) sont des conducteurs de courant électrique. La présence d'électrons libres dans la couche périphérique (densité  $n \approx 10^{22}$  à  $10^{23}$  e<sup>-</sup>/cm<sup>3</sup>) est à l'origine de la conductivité électrique. A température ambiante la résistivité  $\rho$  des conducteurs est très faible ( $\rho \leq 10^{-5}$  Ω.cm).

**b) Isolants:** Les matériaux qui ont une résistivité  $\rho$  supérieure à  $10^8$  Ω.cm sont des isolants (matériaux non conducteurs de courant électrique). Parmi ces matériaux; le verre, la silice (SiO<sub>2</sub>), le carbone (Diamant) et le mica (mélange de silicate d'aluminium et de potassium). La conductivité des isolants est donc très faible ( $\sigma = 1/\rho$ ).

**c) Semi-conducteurs:** Cette classe de matériaux se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs). La résistivité  $\rho$  des semi-conducteurs varie de  $10^{-3}$  à  $10^{+4}$

$\Omega \cdot \text{cm}$ . Les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Il est à noter que la température a un effet important sur la résistivité des matériaux.

### I.2.1.2 Selon la valeur de l'énergie de gap $E_g$

**a) Isolants:** BC vide et  $E_g$  élevé ( $\sim 10$  eV). Le solide ne contient alors aucun  $e^-$  capable de participer à la conduction.

**b) Conducteurs:** BC et BV se chevauchent;  $E_g$  tend vers zéro. La BC est partiellement remplie: un faible champ électrique peut faire passer un  $e^-$  aux niveaux d'énergies supérieurs.

**c) Semi-conducteurs(SC):** BC vide et  $E_g$  faible ( $\sim 1$  à  $3$  eV). Le solide est donc isolant à  $0$  K, mais une élévation de température permet de faire passer des  $e^-$  de la BV à la BC. La conductivité augmente avec la température.

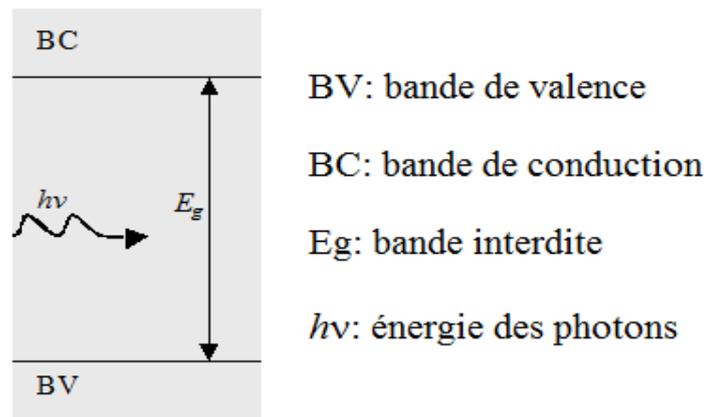
### I.2.2 Rappels sur les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières.

✚ **La bande de valence**, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes.

✚ **La bande de conduction**, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par **un gap, une bande interdite ( $E_g$ )** que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon). La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction de courant.



**Figure I.1:** Absorption de photon par un semi-conducteur (SC) [13].

- ❖ Pour des valeurs  $E_g < 3 \text{ eV}$  l'absorption se fait dans le visible
- ❖ pour des valeurs  $E_g > 3 \text{ eV}$  (ex :  $\text{TiO}_2$  et  $\text{BaTiO}_3$ ) l'absorption se fait dans l'ultraviolet.

Dans un semi-conducteur il existe 2 types de porteurs de charges:

- ❖ Des porteurs négatifs: les électrons de la bande de conduction.
- ❖ et des porteurs positifs: les trous de la bande de valence.

Le courant électrique dans un semi-conducteur pur est constitué:

- ❖ Des électrons libres qui se déplacent entre les atomes de semi-conducteur ;
- ❖ d'électrons liés qui peuvent se déplacer de trou en trou : équivalent au déplacement d'un trou. Un trou est donc équivalent à une charge  $+e$  sautant d'atome en atome.

### I.2.2.1 Différents types de semi-conducteurs

Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque ou extrinsèque:

#### a) semi-conducteur intrinsèque

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant (étranger). Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous :  $n=p=n_i$  ( $n_i$  est la concentration intrinsèque). Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous (augmenter le nombre de porteur de charge  $e^-$  ou  $h^+$ ) pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

#### b) semi-conducteur extrinsèque

C'est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et

optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...). Si on prend par exemple du silicium assez pur (SC intrinsèque) et qu'on lui ajoute un atome de bore ou de phosphore (SC extrinsèque) pour  $10^5$  atomes de silicium, sa résistivité passe de  $10^3$  à environ  $10^{-2} \Omega \text{ cm}$

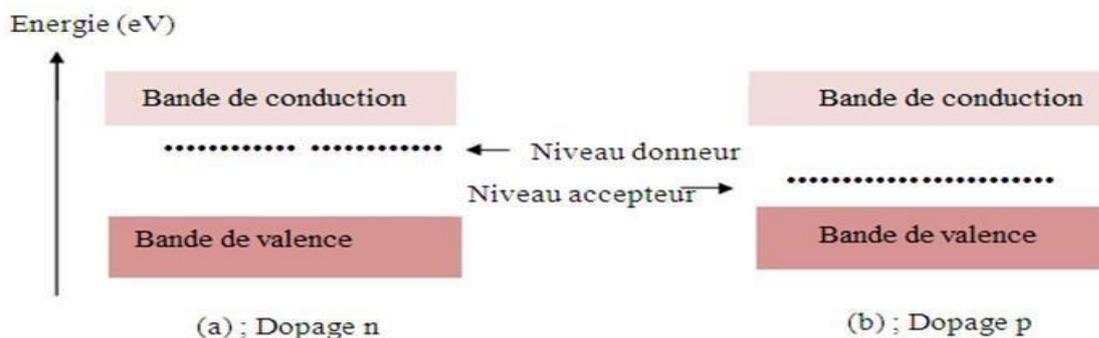
Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques:

#### ✚ Les semi-conducteurs de type n

Un semi-conducteur est de type n lorsque la concentration en électrons est supérieure à celle des trous. Ces matériaux sont obtenus après un dopage avec des atomes ayant des électrons de valence en excès par rapport au nombre d'électrons nécessaire pour faire les liaisons atomiques dans la matrice.

#### ✚ Les semi-conducteurs de type p

Lorsque le nombre de trous est excédentaire à celui des électrons libres dans un semi-conducteur, ce dernier est dit de type p. De façon générale, le dopage par les trous se fait par l'incorporation dans la matrice du semi-conducteur d'atomes dits accepteurs ayant des électrons de valence en nombre inférieur à ce qui est nécessaire pour faire les liaisons atomiques.



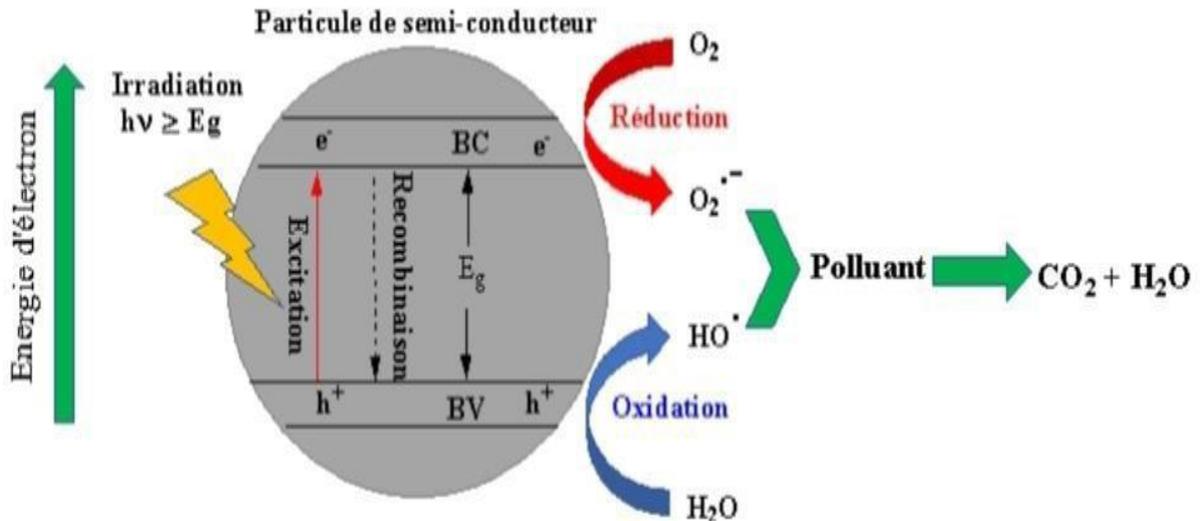
**Figure I.2:** Diagramme énergétique d'un SC (a) type n, (b) type p.

#### c) Jonction p-n

On appelle jonction P-N la surface de contact entre deux semi-conducteurs dopés différemment, l'un ayant subi un dopage (positif) de type P l'autre ayant subi un dopage (négatif) de type N l'ensemble constituant une diode, c'est-à-dire un composant qui ne laisse passer le courant que dans un seul sens.

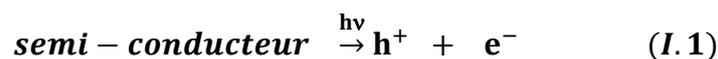
### I.2.3 Principe de la photocatalyse hétérogène

Les processus photocatalytiques sur les semi-conducteurs ont été largement appliqués pour la dégradation des polluants. La photocatalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par une irradiation et la réaction catalytique proprement dite (**Figure I.3**).



**Figure I.3:** Schéma illustrant le principe de la photocatalyse [14].

La structure électronique d'un semi-conducteur est composée d'une bande de valence et d'une bande de conduction séparées par une bande interdite. Lorsque le semi-conducteur est irradié à des longueurs d'ondes au moins égales à la largeur de sa bande interdite, les photons absorbés provoquent le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, laissant une lacune électronique appelée un trou<sup>+</sup> dans la bande de valence et donnant ainsi naissance à une paire d'électron/trou (Eq I. 1). (**figure I.3**)



Ces deux porteurs de charge (e<sup>-</sup> / h<sup>+</sup>) peuvent :

- ✚ soit se recombiner en dégageant de la chaleur,
- ✚ soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. Les charges peuvent également être piégées en surface ou dans le volume avant de se recombiner ou d'être libérées.

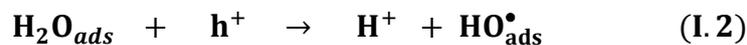
La recombinaison est le processus limitant de la photocatalyse car elle empêche l'utilisation des porteurs de charge en surface pour la réaction catalytique. Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se dérouler en cinq étapes indépendantes (**figure I.3**) [15].

- ✚ Les réactifs sont tout d'abord transférés de la phase fluide au solide par convection et diffusion.

✚ Les réactifs s'adsorbent à la surface du photocatalyseur. La réaction catalytique a ensuite lieu en phase adsorbée et vise à transformer totalement les polluants en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O.

✚ Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction avec les charges photogénérées ayant atteint la surface: les électrons sont transférés à des accepteurs d'électrons de potentiel inférieur à celui du haut de la bande de conduction et les trous sont comblés par des donneurs d'électrons adsorbés à la surface présentant un potentiel supérieur au potentiel du bas de la bande de valence.

Les trous h<sup>+</sup> réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH<sup>-</sup> adsorbés et des produits organiques R qui sont, à leur tour, adsorbés à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux hydroxyles <sup>•</sup>OH et R<sup>•</sup> Eq I.2 – Eq I.4 (d'après [16]):

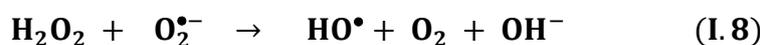
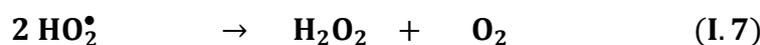


Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux super-oxydes [17]. Cette réaction (I.5) est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges:



Le radical hydroxyle HO<sup>•</sup> et le radical superoxyde O<sub>2</sub><sup>•-</sup> générés sont très réactifs et peu sélectifs, et qui peuvent agir dans la dégradation de la plupart des molécules organiques [11].

Le radical O<sub>2</sub><sup>•-</sup> peut également donner lieu à la formation de radicaux HO<sup>•</sup> selon la suite de réactions suivantes [18]:



Les réactions de dégradation des molécules organiques sont le plus souvent des réactions d'oxydation. La présence d'accepteurs d'électrons est alors importante pour la séparation des charges photogénérées, permettant ainsi de diminuer considérablement la recombinaison électrons-trous [19, 20].

✚ Une fois la réaction réalisée, les produits de réaction se désorbent puis s'éloignent de l'interface. Certains produits de réaction peuvent cependant rester adsorbés à la surface et bloquent l'accès de la surface aux nouvelles molécules de réactif ce qui diminue l'activité du photocatalyseur.

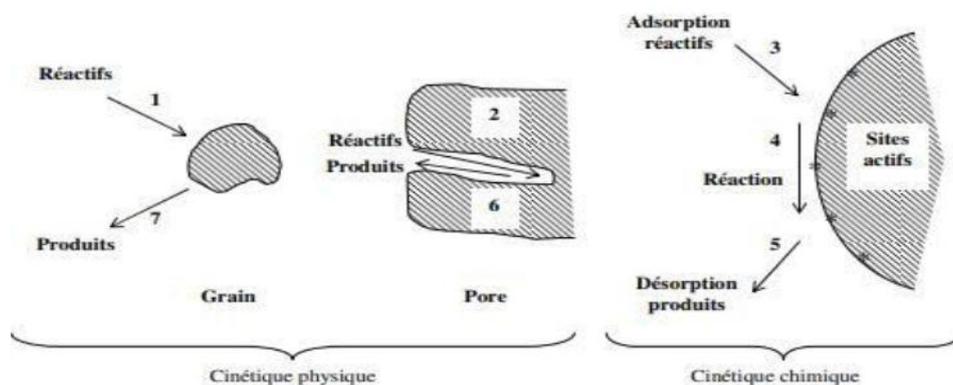


Figure I.4: Étapes d'un procédé catalytique [21].

### I.2.3.1 Paramètres influençant la photocatalyse

La vitesse de la réaction photo-catalytique dépend des paramètres réactionnels (pH de la solution, concentration initiale du composé organique, intensité de la lumière, masse du catalyseur, température) et des paramètres liés aux caractéristiques du photo-catalyseur (surface spécifique, gap, taille des cristallites...).

#### a) Masse du photocatalyseur

En général, la vitesse initiale, comme en catalyse hétérogène, est proportionnelle à la masse de catalyseur. Cependant en photocatalyse, cette linéarité n'est valable jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse: c'est la masse optimale. Celle-ci est fonction de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales. En effet, jusqu'à une certaine quantité de photocatalyseur, toute la surface photocatalytique est exposée au rayonnement UV ou visible. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant de fait l'activation de ces dernières.

#### b) La surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photo-catalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photo-catalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photo-catalytique), sans en changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction

entre les  $e^-$  et les  $h^+$  avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires  $e^-/h^+$ . Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photo-catalytique plus importante [22, 23].

L'inconvénient majeur des oxydes pérovskites est la faible surface spécifique qui excède rarement 15-20  $m^2/g$ . La synthèse de ces catalyseurs par différentes méthodes nécessite des températures de calcination très élevés ( $>600^\circ C$ ). Ces températures sont importantes pour la cristallisation de la phase mixte cependant, l'inconvénient de calciner à ces températures élevées est la formation de grosses particules d'oxyde avec une faible surface spécifique. Afin d'augmenter cette surface et d'améliorer les propriétés catalytiques de ces oxydes mixtes, de nouvelles méthodes de synthèse ont été développées.

Des travaux de Yun-Jie Su et al sur les catalyseurs de type pérovskite  $LaNi_xCe_{1-x}O_3$  ont montré que l'ajout de Ce au catalyseur  $LaNiO_3$ , augmente sa surface spécifique, par conséquent, une augmentation de la sélectivité de  $H_2$  a été enregistrée entre 57% et 61% à  $600^\circ C$  [24].

### c) Influence de la longueur d'onde $\lambda$

Pour former une paire électron/trou, le photocatalyseur doit absorber un photon dont l'énergie est suffisante pour franchir le gap.

Par exemple  $TiO_2$ , qui a une largeur de bande interdite de 3,2 eV, n'absorbe que les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 400 nm ( $E = hc/\lambda$ ), c'est-à-dire les rayonnements UV. Il est aussi important de préciser que les réactifs ne doivent pas absorber de lumière afin de ne pas provoquer une compétition entre les processus photocatalytique et photochimique.

### d) Influence des accepteurs d'électrons

Le principal problème dans le processus photocatalytique est d'éviter la recombinaison électron-trou. L'existence d'accepteur d'électrons en solution semble être un moyen pour éviter ce problème. Habituellement l'oxygène moléculaire est utilisé comme accepteur d'électrons dans le processus photocatalytique. La recombinaison électron-trou peut également être réduite par l'ajout d'accepteurs d'électrons tels que  $H_2O_2$ ,  $S_2O_8(NH_4)_2$ , et  $KBrO_3$  [25]. Il a été montré que l'ajout de ces accepteurs d'électrons améliorerait le taux de dégradation des polluants organiques de plusieurs façons:

✚ Par transfert de l'électron de la bande de conduction vers  $H_2O_2$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ , et  $KBrO_3$ .

✚ En induisant une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles en solution.

✚ En générant d'autres espèces oxydantes afin d'accélérer l'oxydation des composés intermédiaires.

### e) Influence du pH

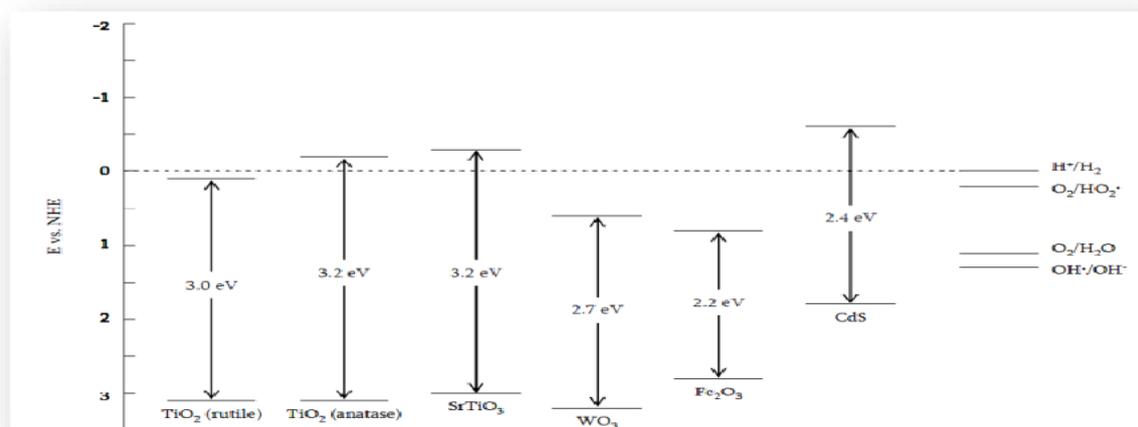
Le pH peut affecter la charge superficielle du catalyseur et les structures des composés organiques à dégrader. Cela crée des interactions électrostatiques entre ces différentes espèces ioniques en solution et par conséquent, influe sur la variation de la vitesse de disparition des composés organiques en solution. Il peut aussi modifier la taille des particules dans le milieu aqueux, et d'autre part peut modifier l'adsorption du polluant sur la surface du semi-conducteur.

### f) Effet de la température

Une augmentation de la température augmente le mécanisme de recombinaison (trou/électron) ainsi, la désorption des réactifs entraîne une diminution de l'activité photocatalytique [26]. En réalité, le processus photocatalytique n'est pas activé thermiquement (par une source de température) mais c'est l'énergie lumineuse qui induit à cette augmentation, ce qui permet de travailler à température ambiante.

### I.2.3.2 Matériaux à propriétés photocatalytique

La **figure I.5** montre la position des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs pouvant être utilisés en photocatalyse par rapport aux potentiels de différents couples redox.



**Figure I.5:** Schéma de la position des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs utilisés en photocatalyse [27].

Récemment les oxydes de type pérovskites  $ABO_3$  ont montré des activités photocatalytiques importantes vis-à-vis de la dégradation des colorants [28-30]. L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite  $ABO_3$  résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. Ce type de matériaux est intéressant aussi en raison de ses propriétés magnétiques, électriques, non toxicité, facilité de synthèse, stabilité à très hautes températures, haute résistance à la dissolution dans les solvants aqueux ou les milieux acide et basique.

### I.3 Aperçu sur les pérovskites $ABO_3$

Les **pérovskites** constituent une grande famille de matériaux cristallins de formule  $ABX_3$ .

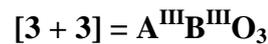
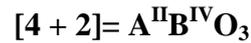
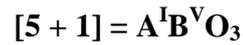
La pérovskite fût découverte pour la première fois pour le titanate de calcium  $CaTiO_3$  en 1839 sur les Monts OURAL (en U.R.S.S) par le minéralogiste russe Gustav Rose qui l'a nommé "pérovskite" en hommage au ministre russe et également minéralogiste Count Lev Aleksevich Von Perovski. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium  $CaTiO_3$  avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique  **$ABO_3$** . Sa maille contient une seule molécule où A représenté un cation de grand rayon (alcalins, alcalinoterreux ou terres rares) avec un nombre de coordination 12 (ex:  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Rb^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Bi^{3+}$  ...) et B un cation de rayon plus faible (métal de transition, de charge plus importante) avec un nombre de coordination 6 (ex:  $Ti^{4+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ta^{5+}$ , ...) et l'ion oxygène  $O^{2-}$  ou fluorure  $F^-$  et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.



**Figure I.6:** Minéral  $CaTiO_3$  à l'état naturel.

### I.3.1 État de valence des cations A et B

Les cations A et B dans une structure  $ABO_3$ , peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, pour remplir sa couche électronique 2p, mais la charge totale de la structure reste nulle. Ainsi pour compenser la valence des trois oxygènes (-6), la somme de valence des cations A et B doit être de (+6). Mais l'état de valence des cations A et B pourra changer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes:



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type  $A_{1-x}A'_xBO_3$ ,  $AB_{1-x}B'_xO_3$ ,  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B_yO_3$ ,  $A_2BB'O_9$ , .....etc. D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres qu' $ABO_3$  peuvent être imaginées, une fois que les défauts sont présentés.

### I.3.2 Stabilité d'une structure pérovskite

Dans le cas de la structure idéale, ou structure prototype, tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres  $BX_6$  sont donc parfaitement réguliers et forment un réseau tridimensionnel cubique sans déformation. Cependant, le degré de symétrie de la structure pérovskite peut être abaissé en fonction des ions constitutifs. En effet, la stabilité de la pérovskite dépend des rayons ioniques voire **Facteur de tolérance** ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et l'anion, ici l'oxygène (**Ionicité des liaisons anions-cations**).

#### I.3.2.1 Facteur de tolérance t (condition géométrique)

La taille des cations **A** et **B** joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit pour l'existence des distorsions. Gold Schmidt [31] a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite: La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations A et B. La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité:  $0,75 \leq t \leq 1$  où le facteur de tolérance de Goldschmidt t est défini par:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)} \quad (I.10)$$

Pour  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène,  $d(A-O)$  et  $d(B-O)$  les distances cation -oxygène. D'après ce critère, la structure cubique est observée pour  $t$  très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par  $t$  compris entre **0,75** et **1,06**.

Par exemple, le calcul du facteur de tolérance du composé  $\text{LaFeO}_3$  qui cristallise dans une structure orthorhombique, donne  $t=0,95$ , les rayons ioniques de  $\text{La}^{3+}$  (coordination 12),  $\text{Fe}^{3+}$  (coordination 6) et  $\text{O}^{2-}$  étant respectivement de  $1,36 \text{ \AA}$ ,  $0,46 \text{ \AA}$  et  $1,40 \text{ \AA}$ .

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, montrées dans le tableau suivant:

**Tableau I.2:** Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance  $t$  défini par Goldschmidt [32].

Valeur de $t$	Symétrie observée
$t < 0,85$	Passage de pérovskite à fluorine
$0,85 < t < 0,9$	Orthorhombique
$0,9 < t < 1$	Rhomboédrique
$t = 1$	Cubique
$1 < t < 1,06$	Hexagonale

### I.3.2.2 Ionicité des liaisons anions-cations

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anioncation. Le caractère ionique d'une composition  $\text{ABO}_3$  est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling [33]:

$$\Delta E = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2}$$

$X_{A-O}$  et  $X_{B-O}$  sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique : la pérovskite de type covalente est moins stable que la pérovskite ionique.

La structure pérovskite est d'autant plus stable thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. La structure pérovskite  $ABO_3$  est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites A et B. Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple ( $A^{m+}$ ,  $B^{n+}$ ) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications. D'une part, la somme des nombres d'oxydation m et n des cations doit être égale à + 6 pour que la charge du composé soit globalement nulle, d'autre part, l'encombrement des ions dans la structure implique que les rayons ioniques des cations soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite. Le cation de plus petite taille ( $B^{n+}$ ) est placé au sommet d'un cube dont les anions  $O^{2-}$  occupent le centre des arêtes et le cation  $A^{m+}$  le centre du cube. Les coordinences des ions  $O^{2-}$  et  $B^{n+}$  sont alors de 6 alors que le cation  $A^{m+}$  est placé dans la cavité cube octaédrique en coordinence 12.

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de propriétés conduction (isolant, conduction ionique, semi conduction électronique ou supraconduction), piézo et ferroélectricité, ferromagnétisme et magnéto résistivité et catalyse de réactions à moyennes et hautes températures [34]. Les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme  $BaTiO_3$  [35].

### I.3.3 Classification des pérovskites

Une classification des pérovskites peut également être proposée en fonction de la nature des sites A et B qui la compose. Il existe donc deux grands types de matériaux pérovskites :

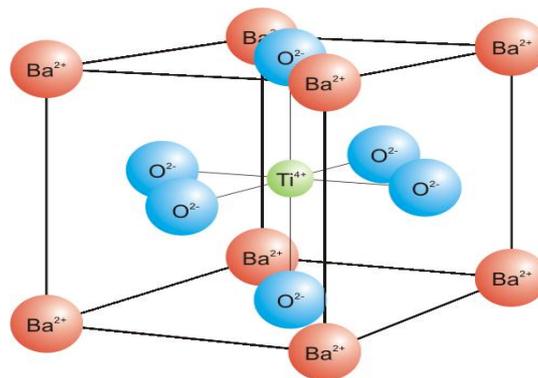
- ✚ **les pérovskites simples**, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme  $PbTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,  $KNbO_3$ ... ect.

- ✚ **les pérovskites complexes**, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ ,  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ ... La répartition des divers cations dans les sites du réseau cationique B dépend de plusieurs facteurs, notamment de leur charge et de leur rayon ionique.

### I.3.4 Description de la structure de titanate de baryum $BaTiO_3$

Le titanate de baryum  $BaTiO_3$  est un composé appartenant à la famille des pérovskites simples de formule générale  $ABO_3$ , dont la phase prototype est de symétrie cubique: les

cations  $Ti^{4+}$ , de petite taille, occupent le centre de la maille unitaire, les cations  $Ba^{2+}$ , nettement plus gros, sont situés aux sommets du cube et les anions  $O^{2-}$  sont au centre des faces. Les ions titane se trouvent ainsi dans un environnement octaédrique formé par les ions oxygène (Figure I-7). Cette structure correspond à la phase dite haute température, dont la maille unitaire possède un centre de symétrie, ce qui interdit toute polarisation spontanée.  $BaTiO_3$  à haute température est donc un matériau paraélectrique, dont le paramètre de maille est d'environ  $4\text{\AA}$ .



**Figure I.7:** Maille élémentaire de  $BaTiO_3$  [36].

Le **tableau I.3** regroupe quelques caractéristiques de  $BaTiO_3$ .

**Tableau I.3:** caractéristiques de  $BaTiO_3$  [37].

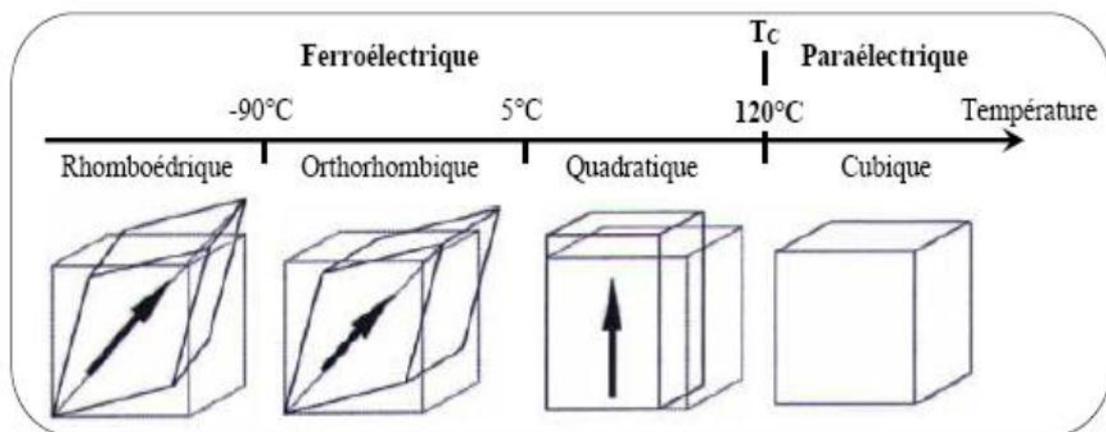
Caractéristique	Valeurs
Densité	6.02
Température de fusion °C	1650
Masse molaire (g/mol)	233.24
Module d'Young (Gpa)	67
Dureté(Molis)	5
Constante de déformation piézoélectrique	78

#### I.3.4.1 Propriétés structurales de titanate de barium

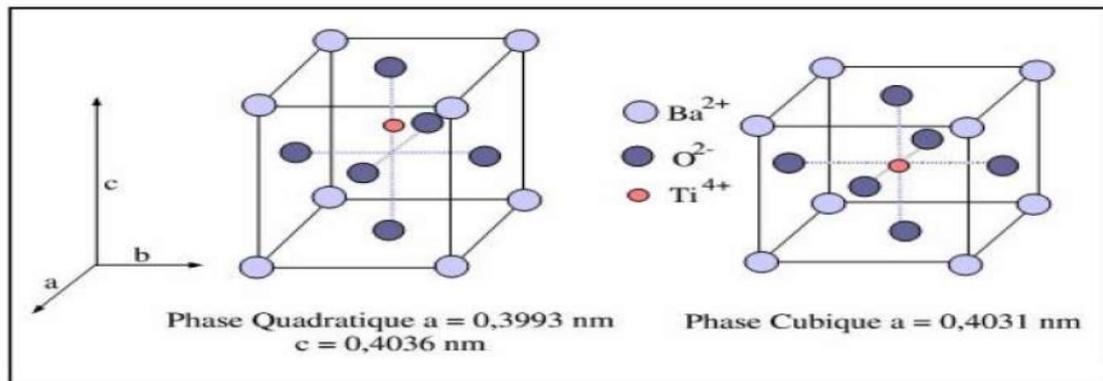
Le  $BaTiO_3$  (BT) est l'un des matériaux ferroélectriques les plus étudiés, en raison de sa structure relativement simple, qui facilite les calculs théoriques sur ses propriétés. Par ailleurs, sa synthèse est simple, il présente une bonne stabilité chimique et mécanique et peut également être facilement dopé [38]. En outre, il est relativement facile à densifier par frittage

conventionnel. En effet, de par sa composition, il ne présente pas les problèmes de stabilité en température dus à la volatilité des alcalins.

Le composé  $\text{BaTiO}_3$  possède trois transitions de phase : cubique - quadratique, quadratique- orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique. Nous avons représenté sur la (**figure I.8**) les transitions de phase successives du titanate de baryum; La transition ferroélectrique-paraélectrique s'effectue à environ  $120^\circ\text{C}$ . La valeur de la température de curie peut varier selon les méthodes de synthèse et la forme du matériau (poudre, couche mince, monocristal). Les températures de transition sont respectivement  $120^\circ\text{C}$ ,  $5^\circ\text{C}$  et  $-90^\circ\text{C}$ . Au-dessus de  $120^\circ\text{C}$  (température de Curie) et dans des conditions normales de pression, le titanate de baryum se présente sous la forme d'une maille pérovskite idéale de paramètre de maille  $a = 0.4031\text{ nm}$ . Les ions oxygènes décrivent un octaèdre dont le centre est l'ion titane. Le moment dipolaire de la maille de  $\text{BaTiO}_3$  dans l'état cubique est donc nul. Au-dessous de la température de Curie, la structure cristalline du matériau change pour devenir quadratique. La transition de phase est de type displacive: les ions se déplacent dans la maille entraînant un changement de volume de celle-ci. Dans une première approximation, seul l'ion titane (**figure I.9**) se déplace selon l'une des directions de la maille cubique si on considère que les autres atomes sont fixés dans la maille. Les paramètres de maille de la phase quadratique sont  $a=0,3993\text{ nm}$  et  $c = 0,4036\text{ nm}$ . Dans cette phase, la valeur de la polarisation spontanée (dirigée suivant l'axe  $c$ ) est de l'ordre de  $26\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [39].

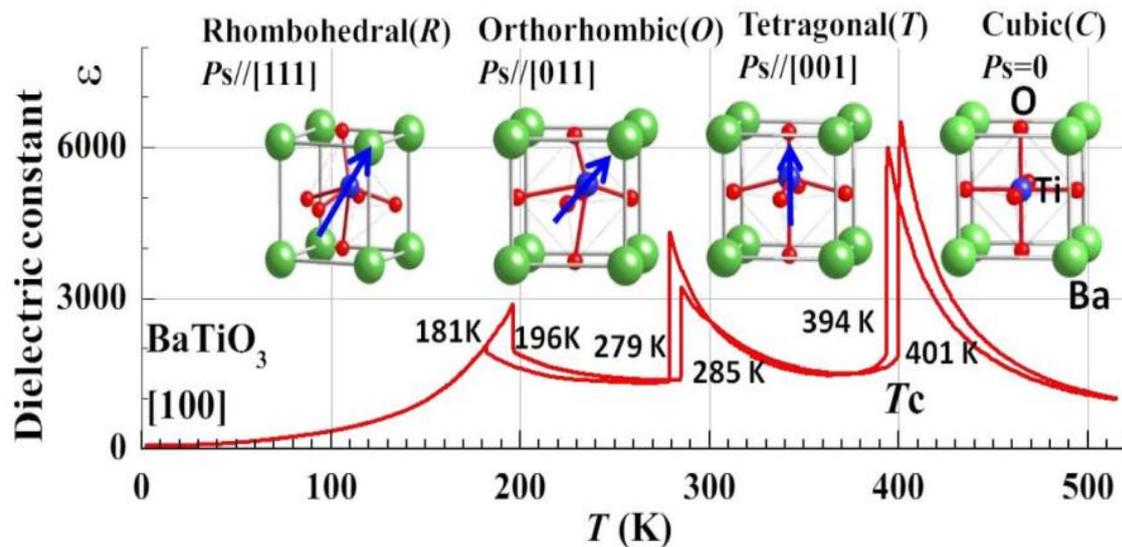


**Figure I.8:** Transitions successives du  $\text{BaTiO}_3$  [40].



**Figure I.9:** Phases quadratique et cubique dans le  $\text{BaTiO}_3$  [40].

La majorité des propriétés de BT sont dues aux déformations de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$ . Le déplacement de l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  dans l'octaèdre implique une polarisation spontanée du matériau, donc la ferroélectricité et la piézoélectricité [27, 41].



**Figure I.10:** Variation de la permittivité (courbe rouge) et structure de  $\text{BaTiO}_3$  en fonction de la température [42]. La flèche bleue représente la direction de polarisation de la maille, associée au déplacement de l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  dans l'octaèdre  $\text{TiO}_6$ .

Dans la phase paraélectrique, le matériau est un diélectrique linéaire c'est-à-dire qu'une polarisation électrique apparaît lorsque l'on applique un champ électrique externe et disparaît lorsque le champ est nul. La phase Ferroélectrique présente une polarisation électrique spontanée PS qui existe en l'absence de champ et dont la direction peut être modifiée par l'application d'un champ électrique externe. Cette polarisation est induite classiquement par

le déplacement des barycentres des charges négatives et positives dans une maille, le plus souvent le long d'un axe cristallographique. Il est alors possible de réaliser un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué [11].

### **I.3.5 Propriétés photocatalytiques des pérovskites**

Les oxydes pérovskites se sont révélés très prometteurs comme photocatalyseurs efficaces sous irradiation par lumière ultraviolette, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. Les pérovskites fournissent un bon cadre dans lequel il faut ajuster les valeurs de la bande interdite pour permettre l'absorption de la lumière visible et les potentiels au bord de la bande plate pour répondre aux besoins des réactions photocatalytiques spécifique. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influence fortement la séparation des porteurs de charge.

### **I.3.6 Problèmes limitant les performances photocatalytiques des oxydes mixtes types $ABO_3$**

Les principaux obstacles qui limitent les performances photocatalytiques d'un matériau sont la faible absorption de la lumière et la recombinaison des paires électron-trou photogénérées. Plusieurs études ont été menées dans ce sens afin de trouver des solutions et améliorer les performances catalytiques [43, 44]. En effet, le type, la structure et la morphologie des photocatalyseurs ainsi qu'un champ électrique efficace induisant la séparation des paires électrons-trous photogénérés à l'interface des semi-conducteurs individuels, sont des propriétés très importantes qui déterminent la dégradation des polluants organiques.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés.

#### **I.3.6.1 Problèmes liés à la bande interdite**

La plupart des matériaux semi-conducteurs de type pérovskites ont une large bande interdite, et ils ne sont capables de récolter que la région ultraviolette du spectre solaire. Comme la contribution de la région ultraviolette au spectre solaire est minimale (environ 5 %), il est donc envisageable de développer des matériaux actifs en lumière visible, car celle-ci

constitue la plus grande partie du spectre solaire (environ 42 %). À cet égard, et afin d'améliorer les performances photocatalytiques des pérovskites, les chercheurs se sont intéressés à l'ingénierie de la bande interdite en pensant au dopage de différents éléments surtout que les matériaux pérovskites offrent trois sites d'altération différents (sites A, B et O).

En général, les cations des métaux de transition des deuxième et troisième séries de transition agissent comme des espèces donneuses en raison de leurs orbitales « d » riches en électrons. De plus, la haute énergie atomique des orbitales 4d et 5d n'altère pas la bande de conduction minimale des matériaux et maintient la haute mobilité des électrons. D'autre part, le dopage sur le site O par les anions contenant des orbitales 2p ou 3p avec des énergies atomiques plus élevées que celle de l'oxygène entraîne l'augmentation de la bande de valence maximale et diminue donc la bande interdite globale des matériaux.

Lorsque des dopants (par exemple, l'azote) contenant des orbitales atomiques 2p (énergie potentielle supérieure à celle des orbitales atomiques 2p de l'oxygène) sont introduits, la formation de nouvelles bandes d'énergie a lieu au-dessus du maximum de la bande de valence sans affecter le niveau de la bande de conduction et entraîne la diminution de la bande interdite. lumière visible, qui peut être utilisé pour des applications d'assainissement de l'environnement [45].

### **I.3.6.2 Problèmes liés à la recombinaison des paires (électron-trous)**

L'autre problème sérieux qui limite l'activité photocatalytique d'un photocatalyseur pérovskite est la recombinaison rapide des paires électron-trou, qui sont générées par l'absorption des photons de la lumière incidente [46].

A cet égard, différentes stratégies peuvent être utilisées pour supprimer cette recombinaison électron-trou. Le couplage, avec un matériau conducteur comme le graphène [47-49] et le couplage avec d'autres matériaux semi-conducteurs avec une position de bande appropriée pour un transfert de charge efficace [50], s'avèrent des solutions prometteuses.

De nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes dans les pérovskites, en effet la substitution partielle des sites A, B et X et/ou le dopage de cocatalyseurs dans les pérovskites peuvent réduire la bande interdite et supprimer la recombinaison électron-trou, améliorant ainsi considérablement leurs activités photocatalytiques.

### I.3.5 Les solutions solides dérivées de BaTiO<sub>3</sub>

Le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub> pur est un isolant électrique, L'insertion de certains additifs par dopage à des quantités très faibles peut faire apparaître des propriétés intéressantes comme la conduction ou le magnétisme au sein du cristal. L'incorporation d'ions étranges influe énormément sur ses propriétés ainsi que sur les températures de transitions. Par exemple le plomb Pb augmente la température de curie, alors que le strontium Sr a l'effet inverse. LeBaTiO<sub>3</sub> devient semi-conducteur lorsque il est dopé avec de faibles quantités de métaux, notamment le Scandium (Sc), l'Yttrium (Y), le Samarium (Sm)....[37].

La substitution peut avoir lieu sur les différents sites de la structure ABO<sub>3</sub>:

✚ **Sur les sites A:** substitution de l'ion Ba<sup>2+</sup> par X, d'où la formule générale de la céramique Ba<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>.

✚ **Sur les sites B:** substitutions de l'ion Ti<sup>4+</sup> par Y, d'où la formule générale de la céramique BaTi<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>3</sub>.

✚ **Sur les sites O:** substitutions de l'ion O<sub>2</sub><sup>-</sup> par Z, d'où la formule générale de la céramique BaTi O<sub>3-z</sub>Z<sub>z</sub>.

**Tableau I.4:** Principaux types de solutions solides dérivées de BaTiO<sub>3</sub>

Substitution	Sites	Solutions solides et domaines	Systèmes
Homovalente	A	(Ba <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> )Ti O <sub>3</sub> (A = Ca, Sr)	BaTiO <sub>3</sub> -ATiO <sub>3</sub>
	B	Ba(Ti <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> )O <sub>3</sub> (B = Zr, Sn, Hf, Ce)	BaTiO <sub>3</sub> -BaBTiO <sub>3</sub>
	A et B	(Ba <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> )(Ti <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> )O <sub>3</sub> (A = Ca, Sr ; B = Zr)	BaTiO <sub>3</sub> -ABO <sub>3</sub>
Hétérovalente	A	(Ba <sub>1-x</sub> A <sub>2x/3</sub> □ <sub>x/3</sub> )Ti O <sub>3</sub> (A= Y, La, Bi)	BaTiO <sub>3</sub> -A <sub>2/3</sub> TiO <sub>3</sub>
	B	(Ba <sub>1-x/2</sub> □ <sub>x/2</sub> )(Ti <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> )O <sub>3</sub> (B = Y, Nb)	BaTiO <sub>3</sub> -Ba <sub>1/2</sub> BO <sub>3</sub>
	A et B	Ba <sub>1-x</sub> Na <sub>x</sub> (Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub> -NaNbO <sub>3</sub>
		(Ba <sub>1-x</sub> A <sub>2x/3</sub> )(Ti <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> )O <sub>3</sub> (A = Y, La, Bi ; B = Zr)	BaTiO <sub>3</sub> -A <sub>2/3</sub> BO <sub>3</sub>

Pour répondre au défi du développement des photocatalyseurs actifs sous lumière visible, notre stratégie consiste à modifier BaTiO<sub>3</sub> pour étendre son domaine d'absorption au visible. Des solutions solides judicieuses peuvent permettre de déplacer la température de

Curie TC de BaTiO<sub>3</sub> vers des températures plus basses [51]: les substitutions atomiques modifient les liaisons chimiques, ce qui entraîne une modification de la polarisabilité.

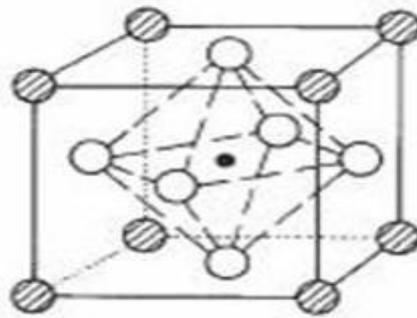
### I.3.5.1 Le titanate de baryum et strontium (BST)

La substitution des atomes de Ba par des atomes de Sr dans le réseau du BaTiO<sub>3</sub> est possible grâce à la similarité de leurs rayons ioniques.

Le titanate de baryum-strontium (BST) est un oxyde de céramique très important, de structure pérovskite et de formule stœchiométrique Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. C'est une solution solide continue contenant BaTiO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub> sur toute la gamme de composition.

Afin d'obtenir les propriétés souhaitées, les ions Ba<sup>2+</sup> (de rayon ionique  $r_{Ba^{2+}} \approx 1.4 \text{ \AA}$  en coordination 12) peuvent être partiellement remplacés par des cations de même valence et de rayon ionique légèrement inférieur comme Sr<sup>2+</sup> ( $r_{Sr^{2+}} \approx 1.2 \text{ \AA}$ ). Ce type de substitution en site A donne naissance à une solution solide totale Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>, aussi appelée BST, et étudiée depuis de nombreuses années [52]. On observe une transition de phase à une température légèrement inférieure à l'ambiante pour la composition Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>.

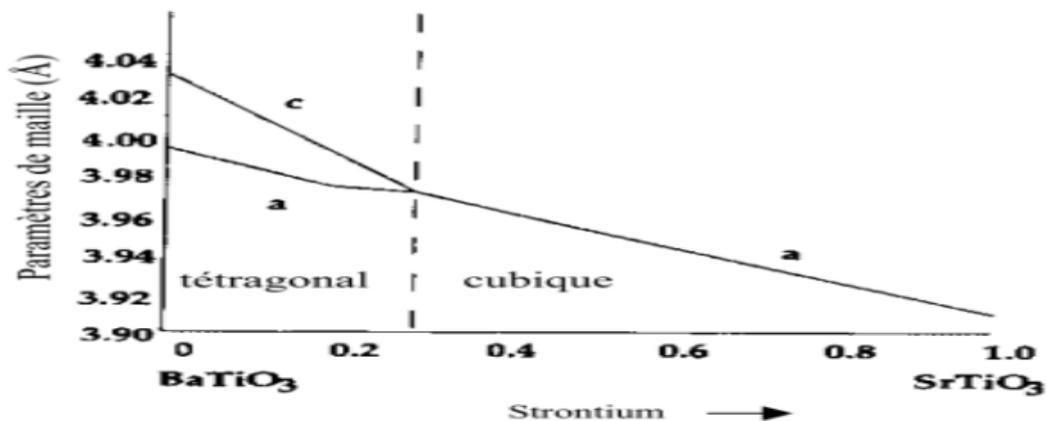
La structure du BST est cubique et le centre du cube est occupé par un atome de titane, comme nous pouvons le constater sur la **figure I.11**.



**Figure I.11:** structure de Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>

Cela implique que le vecteur de polarisation spontanée a le même comportement que dans le BaTiO<sub>3</sub> et suit l'un des axes. En fonction du taux de strontium dans la solution solide, il est possible de contrôler la température de Curie du matériau. Plus la quantité de strontium (x) augmente, plus cette température diminue. La température de Curie marquant la transition de phase ferroélectrique et paraélectrique, les propriétés du matériau se verront modifiées par l'ajout de strontium et donc par la variation des paramètres de maille du BST (**Figure I.12**). En

fonction de l'application visée (domaine de la micro-électronique ou domaine de l'optoélectronique).



**Figure I.12:** paramètre de maille du BST en fonction du taux de strontium à T ambiante.

D'autres substitutions sont envisageables comme celle utilisant  $\text{Ca}^{2+}$  mais dans ce cas la structure devient instable : le cation est très petit et les octaèdres  $\text{TiO}_6$  basculent au lieu de se déformer. Le titanate de strontium et de baryum (BST) a été largement étudié en raison de sa constante diélectrique élevée, sa variation non linéaire de la constante diélectrique avec le champ électrique, sa ferroélectricité, ses propriétés pyroélectriques...etc.

### I.3.6 Méthodes de synthèse des oxydes mixtes

De nombreuses voies de synthèse existent pour la cristallisation de la structure pérovskite. Le choix de la voie de synthèse dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés intrinsèques. En effet, dans le cas d'une utilisation en catalyse hétérogène, les propriétés catalytiques intrinsèques du catalyseur dépendent de sa morphologie et donc de son mode de synthèse [12].

Les propriétés catalytiques de ces oxydes dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que la température de synthèse. L'augmentation de la surface spécifique étant le but essentiel par effet géométrique, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée.

#### Les procédés les plus courants sont:

- ✚ Synthèse par voie solide
- ✚ La synthèse sol-gel.
- ✚ La synthèse par Co-précipitation.

- ✚ La synthèse par décomposition d'hydroxydes.
- ✚ La synthèse hydrothermale.

### I.3.6.1 Synthèse par réaction à l'état solide

Elle s'appelle aussi la méthode céramique. C'est le mode de préparation le plus classique dans la synthèse des oxydes mixtes; il est très utilisé dans l'industrie. Parmi les méthodes de synthèse par réaction à l'état solide on distingue la méthode céramique, méthode de broyage par réactif et méthode par micro-onde.

Le mode de synthèse à l'état solide consiste à faire un mélange de plusieurs solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se produit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante.

Dans certains cas, le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique à l'aide d'un broyeur. Le broyage et recuit se répète plusieurs fois jusqu'à l'obtention du matériau désiré une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit à l'aide du broyage après chaque recuit. Cette voie peut être présentée par deux méthodes secondaires.

- La voie solide par calcination.
- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

Dans cette méthode, on procède à la calcination et broyage pour plusieurs fois.

#### **Inconvénients méthode solide**

En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [7, 13].

- ✚ Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- ✚ Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- ✚ Taille de grains trop élevée en raison de l'apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement.

✚ Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

1) Impuretés extrinsèques: en raison d'une pollution par le broyeur ou la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li... etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

### I.3.6.2 Synthèse par voie sol-gel

Ce procédé est développé d'une façon importante au cours des trois dernières décennies, il consiste en une réaction de polymérisation inorganique effectuée en solution à partir de composés moléculaires ou ioniques.

Le mot **sol-gel** composé de **sol**, veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide, les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm. Le mot **gel**, signifie un solide semi-rigide qui peut être colloïdal ou un polymère. La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (poudres, films minces, fibres...).

Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant: une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment des "gels", à partir des "sols", d'où le nom du procédé (solution-gélification).

L'évolution de la gélification dépend fortement des précurseurs utilisés. Par exemple, dans le cas où le précurseur utilisé est un alcoxyde de silicium, l'ajout d'un catalyseur acide ou basique est nécessaire pour accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation, tandis que dans le cas des autres alcoxydes, ces réactions doivent être modérées par l'ajout d'un complexant pour éviter leur précipitation. Par conséquent, les cinétiques de gélification et les microstructures finales des gels ne sont pas identiques.

Deux voies de synthèse sont possibles:

**a) La voie ionique:** Obtenue à partir des sels métalliques (chlorures ou les nitrates) en solution aqueuse. Dissous dans l'eau, les ions sont hydroxylés par modification du pH. Cette voie de synthèse dite par précipitation, ou co-précipitation, est largement utilisée dans les procédés industriels de fabrication de poudres. Elle est simple et peu coûteuse mais assez peu versatile, car elle nécessite un domaine de pH commun à la précipitation des différents ions.

**b) La voie chimie de coordination ou alcoxyde:** Obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques.

Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Elle nécessite des précurseurs solubles en milieu organique et hydrolysables. Les alcoxydes métalliques qui remplissent ces deux conditions (leur formule générale simplifiée peut s'écrire  $M(OR)_n$ , où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type  $(-C_nH_{2n+1})$  indiquant qu'ils sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH, ils sont donc des précurseurs de choix pour cette voie de synthèse.

Elle est basée sur l'hydrolyse et la poly-condensation de ces précurseurs alcoxydes (ces deux étapes sont simultanées voire même compétitives. Selon les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation, il se forme des sols, des gels polymériques, des gels colloïdaux ou des précipités [53, 54].

#### I.3.6.3 Méthode citrate

Cette méthode est dérivée du procédé sol-gel (pseudo-sol-gel). Elle consiste à dissoudre des sels métalliques, souvent des nitrates, dans une solution d'acide citrique. L'évaporation de l'eau à une température de 80°C conduit à un solide plus au moins gélatineux, qui est ensuite séché à 100°C et calciné à 700°C [55].

#### I.3.6.4 Synthèse hydrothermale

Cette méthode peut considérer comme une méthode de synthèse des monocristaux. Cette voie de synthèse est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou hydroxydes. La réaction se produit dans un intervalle de température compris entre 100 et 350°C sous une pression à l'intérieur de l'autoclave qui peut atteindre 15 mPa [33]. La méthode hydrothermale utilise l'eau sous pression et température au-dessus de son point d'ébullition normal pour le but d'accélérer la réaction entre les solides, l'eau liquide ou vapeur sert comme un milieu de transmission de pression [56].

La synthèse hydrothermale de poudres céramiques possède deux avantages principaux: l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses. Les poudres produites possèdent une bonne homogénéité chimique et géométrique; elles sont très peu agglomérées ce qui facilite leur mise en suspension pour l'étalement des films épais. Malheureusement, certains précurseurs,

non solubles, ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres. De plus, le maintien d'une pression est un inconvénient majeur de ce procédé.

**Les inconvénients de la synthèse hydrothermale** sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent : les réactifs utilisés, les conditions de la température, le temps de réaction, le pH du milieu, de plus, le maintien d'une pression est un inconvénient majeur de ce procédé. du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produit spolyphasiques.

#### **I.3.6.5 Méthode solvothermale**

La méthode solvothermale est dérivée de la méthode hydrothermale, en utilisant un solvant non aqueux au lieu de l'eau. Le processus de réaction non aqueux permet un meilleur contrôle de la cristallisation et de la croissance des particules [57]. Ces précurseurs peuvent cristalliser et former des particules de forme et taille bien définies à une température ambiantes et à pression atmosphérique [58].

#### **I.3.6.6 Méthode de Co-précipitation d'hydroxydes**

La co-précipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. Les précurseurs généralement utilisés avec cette méthode sont des précurseurs minéraux, des carbonates, ou des nitrates des métaux ajoutés à une solution de KOH [16-17]. Les hydroxydes des métaux précipités sont filtrés, séchés à une température de 110°C environ. Une fois séché, l'hydroxyde amorphe est calciné jusqu'à obtention de la phase pérovskite, les températures généralement utilisées étant comprises entre 700°C et 900°C. Les surfaces obtenues ne sont cependant pas très élevées, atteignant au maximum 15 m<sup>2</sup>/g. Les précipités d'hydroxydes sont, en général, très inhomogènes et ne donnent qu'exceptionnellement à des oxydes mixtes. Une variante de cette méthode consiste à précipiter un complexe, ainsi le précipité obtenu est plus homogène que si les deux précurseurs n'interagissaient pas ensemble.

En plus, la substitution partielle d'un métal est difficile, par suite de réactions différentes des métaux étrangers à introduire.

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stoechiométrie déterminée et exempte d'impuretés, deux étapes sont nécessaires:

a) La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre: c'est la partie de la chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu,

soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu.

b) La deuxième étape est constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

### I.3.7 Techniques de caractérisation

#### I.3.7.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation permet de déterminer dans un premier temps.

2) la cristallinité des matériaux (cristallin ou amorphe): Lorsque le matériau est cristallin (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), il est alors possible d'identifier la nature des différentes phases cristallines présentes.

3) permet aussi de calculer les paramètres de maille, la taille moyenne de cristallites et dans certaines cas de déterminer le pourcentage massique des différentes phases présentes dans l'échantillon étudié.

#### ❖ Principe d'analyse

Le principe de cette technique repose sur la diffraction des Rayons X monochromatiques par les plans réticulaires des phases cristallines (hkl) du matériau étudié. Lorsque l'échantillon de poudre est finement broyé et déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre, les rayons X ayant une longueur d'onde ( $\lambda$ ) connue bombardent cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon autour de son axe support pour mesurer l'intensité de rayons diffractés. Ce phénomène est connu sous le nom de diffraction de Bragg et on obtient une relation entre l'angle du faisceau diffracté ( $\theta$ ) et la distance interréticulaire ( $d_{hkl}$ ), **Eq I.11**.

par ailleurs, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. On obtient ainsi des diffractogrammes ( $I = f(2\theta)$ ) lesquels sont comparés aux spectres de diffraction X des matériaux références en poudre rassemblés dans la base de données cristallographiques JCPDS, permettant de connaître la ou les phases sous lesquelles l'échantillon a cristallisé.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{(hkl)} \quad \text{Eq I. 11}$$

Avec:

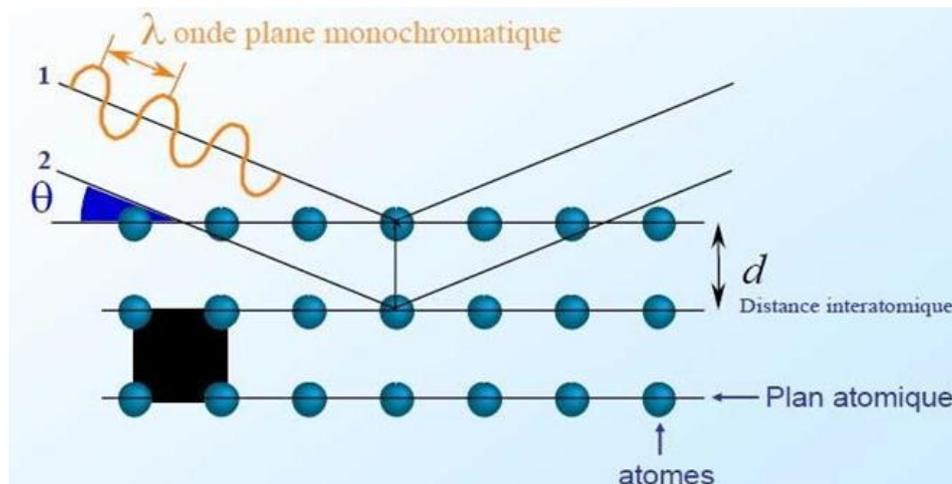
**D**: distance interatomique en Å ou nm selon  $\lambda$ .

$\lambda$ : longueur d'onde des rayons X ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54188 \text{ \AA}$ ).

$\Theta$ : angle d'incidence ou l'angle de Bragg de la raie considéré (en radian).

**n**: ordre de la réflexion (n étant entier).

La **figure I.13**: schématise la diffraction des rayons X dans un cristal lorsque les conditions de Bragg sont respectées.



**Fig. I.13:**Famille de plans cristallins en condition de Bragg [59].

### 1) Indexation et détermination des paramètres de maille

L'indexation consiste à attribuer à chaque pic de diffraction les indices de Miller  $hkl$  correspondants. Ceci implique la connaissance de la maille cristallographique (e.g. cubique, hexagonale, quadratique...). Cette recherche est réalisée, le plus souvent, à l'aide de programmes de calcul et d'algorithmes adaptés.

### 2) Calcul des paramètres de maille

Les paramètres de maille sont reliés directement aux indices de Miller ( $h,k,l$ ) et à la distance inter réticulaire  $d_{hkl}$ . A partir de données de l'analyse DRX, nous pouvons déterminer les paramètres de maille des structures pérovskite obtenues, à l'aide de l'indexation des plans, données par les fichiers JCPDS, et des formules adaptées aux déformations de chaque système. Le tableau I.5, donne les  $d_{hkl}$  de quelques systèmes cristallins.

**Tableau I.5:** Relation entre  $a$ ,  $d_{hkl}$ ,  $(h,k,l)$  et le système cristallin

Mode de réseau	Paramètres	$d_{hkl}$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$
Tétraгонаle (quadratique)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$
Cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
Hexagonale	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$d_{hkl} = \frac{1}{\frac{4}{3} * \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$

### 3) Détermination de la taille des cristallites par la méthode de Debye-Scherrer

La taille de cristallites ( $D$ ) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale à partir des données de diffraction des rayons X en utilisant la formule de **Debye-Scherrer**. Cette relation, reste actuellement la plus utilisée pour extraire les paramètres microstructuraux à partir des pics de diffraction, elle est représentée par l'équation Eq.12:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{k \lambda}{\frac{FWHM * \pi}{180} \cos \theta} \quad (I.12)$$

Où :

**D**: La dimension moyenne des cristallites (particules) en Å;

**K**: Constante de correction (Facteur de correction) correspondant à la forme des cristallites (0.9 lorsque la largeur mesuré est à mi-hauteur du pic de diffraction);

$\lambda$ : Longueur d'onde = 1.54056 Å;

FWHM : La largeur à la mi-hauteur du pic de diffraction trouvée expérimentalement;

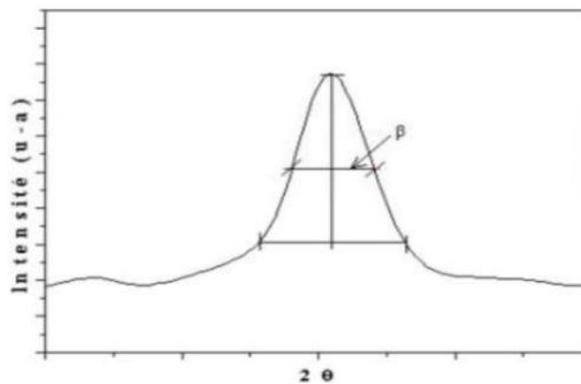
$\theta$ : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

La **contrainte** est donnée par la relation :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta}$$

$\varepsilon$ : La contrainte exprimée en %.

$\beta$ : La largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (hkl) exprimée en radian (**Figure I.14**).



**Figure I.14:** Détermination de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) à partir d'une courbe de diffraction des rayons X [60].

### I.3.7.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou SEM (scanning Electron Microscope) est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs, capable de produire des images de haute résolution de la surface de ces échantillons. Cette technique nous fournit des renseignements sur la nature des phases en présence, leurs morphologies, la nature, la densité, la taille des grains et les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines.

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction électrons-matière. Un faisceau d'électrons primaires est focalisé à la surface de l'échantillon et balayé une zone de la surface d'échantillon étudié. L'interaction de ces électrons avec l'échantillon implique l'émissions de radiations des différentes natures (électrons primaire rétrodiffusés, secondaires, transmis, Rayon X... etc). Le MEB analyse les électrons réfléchis secondaires, puisque les

électrons secondaires du faisceau primaire étant faiblement énergétiques (50 eV), ce qui permet la reconstruction topographie de la surface.

### I.3.7.3 Analyse par Spectroscopie de photoélectron-X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induit par les rayons X a été développée au milieu des années 1960 par Siegbahn et ses collègues de l'Université d'Uppsala, en Suède [61].

L'XPS permet non seulement d'identifier et de quantifier les éléments constitutifs d'un échantillon, mais rend également possible d'obtenir des informations sur leur état chimique. Les pics de niveau de base dans XPS montrent un net changement dans l'énergie de liaison, changement chimique, liée à des différences dans l'environnement chimique de l'élément d'émission [62].

### I.3.7.4 Spectroscopie de Dispersion d'Énergie des Rayons X (EDS ou EDX)

Cette technique se base sur la détection des photons X émis à la suite de l'interaction des électrons avec les atomes de l'échantillon. Le spectre d'émission caractéristique du matériau étudié dépend de la nature des éléments présents et des niveaux électroniques mis en jeu. Cette technique permet d'identifier la présence de différents métaux et d'accéder à leur composition relative. Celle-ci est déterminée à partir d'échantillons de référence.

### I.3.7.5 Mesure de la surface spécifique (texture) la méthode BET

La connaissance de la texture d'un matériau est importante en catalyse. En effet, les performances catalytiques demeurent étroitement corrélées à la surface active disponible ainsi qu'au nombre, à la forme et aux dimensions des pores du matériau. Les grandeurs utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont:

- ✚ La surface spécifique SBET.
- ✚ La surface microporeuse.
- ✚ Le volume des pores en fonction de leur taille.

Selon leur taille, les pores ont été classés en trois catégories:

- ✚ **Les micropores** dont le diamètre est inférieur à 2 nm.
- ✚ **Les méso pores** dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm.
- ✚ **Les macros pores** dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

### I.3.7.6 Spectrophotométrie UV-Visible

C'est une technique d'analyse optique, non destructive qui repose sur l'interaction de la matière, et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 200-800 nm . L'appareil est composé essentiellement d'une source de lumière (UV ou visible), un monochromateur, un détecteur.

Cette technique nous permet de déterminer:

- a. Le seuil d'absorption optique.
- b. Le coefficient d'absorption.
- c. L'énergie du gap (la largeur de la bande interdite).
- d. L'indice de réfraction.
- e. L'épaisseur (pour les couches minces).

## REFERENCES

- [1] Vaidya, A., *Environmental pollution during chemical processing of synthetic fibres*. 1982.
- [2] Capon, M., V. Courilleau-Haverlant, and C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs* 1993: Cultures et techniques.
- [3] Wang, K.-H., H.-H. Tsai, and Y.-H. Hsieh, *The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO<sub>2</sub> supported on glass bead*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **17**(4): p. 313-320.
- [4] Bizani, E., et al., *Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **136**(1): p. 85-94.
- [5] Brown, D. and P. Laboureur, *The degradation of dyestuffs: Part I. Primary biodegradation under anaerobic conditions*. Chemosphere, 1983. **12**(3): p. 397-404.
- [6] Chung, K.-T., G. Fulk, and A. Andrews, *Mutagenicity testing of some commonly used dyes*. Applied and Environmental Microbiology, 1981. **42**(4): p. 641-648.
- [7] Willmott, N., J. Guthrie, and G. Nelson, *The biotechnology approach to colour removal from textile effluent*. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1998. **114**(2): p. 38-41.
- [8] Khemmel, C., *Dégradation du Bleu de Méthylène par oxydation avancée (Utilisation de l'oxyde de plomb comme photocatalyseur)*, 2020, Faculté des Sciences et Technologies.
- [9] Prairie, M.R., et al., *An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals*. Environmental Science & Technology, 1993. **27**(9): p. 1776-1782.
- [10] Lin, S.H. and C.M. Lin, *Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation*. Water research, 1993. **27**(12): p. 1743-1748.
- [11] Legrini, O., E. Oliveros, and A. Braun, *Photochemical processes for water treatment*. Chemical reviews, 1993. **93**(2): p. 671-698.
- [12] Majcen-Le Marechal, A., Y. Slokar, and T. Taufer, *Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV*. Dyes and Pigments, 1997. **33**(4): p. 281-298.

- [13] Ben-Brahim, L. and A. Kawamura, *Digital control of induction motor current with deadbeat response using predictive state observer*. IEEE Transactions on power electronics, 1992. **7**(3): p. 551-559.
- [14] Amouyal, E. *Photochimie supramoléculaire et complexes de coordination*. in *Journal de Physique IV (Proceedings)*. 2003. EDP sciences.
- [15] Herrmann, J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis today, 1999. **53**(1): p. 115-129.
- [16] Yamazaki, S., S. Matsunaga, and K. Hori, *Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO<sub>2</sub> pellets*. Water Research, 2001. **35**(4): p. 1022-1028.
- [17] Tanaka, K., M.F. Capule, and T. Hisanaga, *Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action*. Chemical Physics Letters, 1991. **187**(1-2): p. 73-76.
- [18] Dvoranová, D., et al., *Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **37**(2): p. 91-105.
- [19] Zhang, D., et al., *Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **163**(2-3): p. 843-847.
- [20] Kim, J., C.W. Lee, and W. Choi, *Platinized WO<sub>3</sub> as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light*. Environmental science & technology, 2010. **44**(17): p. 6849-6854.
- [21] Masson, R., *Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de  $\beta$ -SiC: applications au traitement de l'air*, 2012, Université de Strasbourg.
- [22] Piscopo, A., *Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau*, 2002, Thèse, Metz.
- [23] Kaneko, M. and I. Okura, *Photocatalysis: science and technology* 2002: Springer.
- [24] Su, Y.-J., K.-L. Pan, and M.-B. Chang, *Modifying perovskite-type oxide catalyst LaNiO<sub>3</sub> with Ce for carbon dioxide reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(10): p. 4917-4925.

- [25] Saquib, M. and M. Muneer, *Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source*. Dyes and Pigments, 2002. **53**(3): p. 237-249.
- [26] Gaya, U. and A. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol., C. Photochem. Rev*, 2008. **9**(1).
- [27] Cochran, W., *Crystal stability and the theory of ferroelectricity*. Advances in Physics, 1960. **9**(36): p. 387-423.
- [28] Yakout, S., *Influence of Na and Na/Fe doping on the dielectric constant, ferromagnetic and sunlight photocatalytic properties of BaTiO<sub>3</sub> perovskite*. Journal of Solid State Chemistry, 2020. **290**: p. 121517.
- [29] Karthik, K., et al., *Barium titanate nanostructures for photocatalytic hydrogen generation and photodegradation of chemical pollutants*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. **30**(23): p. 20646-20653.
- [30] Sydoruk, V., et al., *Some applications of barium titanate prepared by different methods*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2022. **58**.
- [31] Beskow, G., *VM Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar, 1924. **46**(6-7): p. 738-743.
- [32] Philipp, J., et al., *Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A<sub>2</sub>CrWO<sub>6</sub> (A= Sr, Ba, and Ca)*. Physical Review B, 2003. **68**(14): p. 144431.
- [33] Avdeef, A. and O. Tsinman, *PAMPA—A drug absorption in vitro model: 13. Chemical selectivity due to membrane hydrogen bonding: In combo comparisons of HDM-, DOPC-, and DS-PAMPA models*. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2006. **28**(1-2): p. 43-50.
- [34] Smyth, D., *Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors*. Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat, 1989. **18**: p. 355-375.
- [35] Mitchell, R.H., *Perovskites: modern and ancient*. Vol. 7. 2002: Almaz Press Thunder Bay.
- [36] Galasso, F.S., *Barium Titanate, BaTiO<sub>3</sub>*. 1973.
- [37] Pechini, M.P., *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*, 1967, Google Patents.

- [38] Niepce, J.-C. and J.-M. Haussonne, *BaTiO<sub>3</sub>: matériau de base pour les condensateurs céramiques* 1994: Ed. Septima.
- [39] Guemache, A., *Synthèse et propriétés électrochimique du système La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> M:(Sr, Ca)*, 2017, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [40] Nenez, S., *Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes: composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique*, 2001, Université de Bourgogne.
- [41] Von Hippel, A., *Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate*. Reviews of Modern Physics, 1950. **22**(3): p. 221.
- [42] Fu, D. and M. Itoh, *Role of Ca off-centering in tuning ferroelectric phase transitions in Ba (Zr, Ti) O<sub>3</sub> system*. Ferroelectric materials—synthesis and characterization, 2015.
- [43] Kappadan, S., et al., *Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles: an efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants*. Materials Science in semiconductor processing, 2016. **51**: p. 42-47.
- [44] Cui, Y., J. Briscoe, and S. Dunn, *Effect of Ferroelectricity on Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity of BaTiO<sub>3</sub> Influence on the Carrier Separation and Stern Layer Formation*. Chemistry of Materials, 2013. **25**(21): p. 4215-4223.
- [45] Wang, W., M.O. Tadé, and Z. Shao, *Research progress of perovskite materials in photocatalysis-and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(15): p. 5371-5408.
- [46] Kato, H., K. Asakura, and A. Kudo, *Highly efficient water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over lanthanum-doped NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(10): p. 3082-3089.
- [47] Kumar, A., et al., *Recyclable, bifunctional composites of perovskite type N-CaTiO<sub>3</sub> and reduced graphene oxide as an efficient adsorptive photocatalyst for environmental remediation*. Materials Chemistry Frontiers, 2017. **1**(11): p. 2391-2404.
- [48] Hu, J., et al., *Synthesis and photocatalytic properties of LaMnO<sub>3</sub>-graphene nanocomposites*. Journal of alloys and compounds, 2014. **583**: p. 539-545.
- [49] Hu, J., et al., *Preparation of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>/graphene thin films and their photocatalytic activity*. Materials Science and Engineering: B, 2014. **180**: p. 46-53.

- [50] Kumar, A., S. Kumar, and V. Krishnan, *Perovskite-based materials for photocatalytic environmental remediation*, in *Nanophotocatalysis and Environmental Applications* 2019, Springer. p. 139-165.
- [51] Mitsui, T., *Landolt-Bornstein New Series, Vol. 3 and Vol. 9 Group III, Ferro.-and Antiferroelectric Substances*, 1969, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [52] Harris, N.H., *Solid State Reactions Forming the (Lead, Strontium)(Titanate)(Zirconate) Solid Solution* 1967: University of Illinois at Urbana-Champaign.
- [53] Aspinall, H.C., *Chemistry of the f-Block Elements* 2018: Routledge.
- [54] Livage, J., M. Henry, and C. Sanchez, *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*. Progress in solid state chemistry, 1988. **18**(4): p. 259-341.
- [55] Rigillo, N., *Doing well by doing good: logics of corporate social responsibility in Bangalore, India* 2015: McGill University (Canada).
- [56] West, A.R., *Solid state chemistry and its applications* 2014: John Wiley & Sons.
- [57] Huang, Z., et al., *A facile solvothermal method for high-quality Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanopowder preparation*. Ceramics International, 2018. **44**(2): p. 1334-1342.
- [58] Zou, T., et al., *Sensitive and selective n-butanol gas detection based on ZnO nanocrystalline synthesized by a low-temperature solvothermal method*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2018. **103**: p. 143-150.
- [59] Park, S.-M., T. Ikegami, and K. Ebihara, *Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition*. Thin Solid Films, 2006. **513**(1-2): p. 90-94.
- [60] Dris, F., *Mémoire de Master, U.A.M.*, Bejaia, Editor 2018.
- [61] Siegbahn, K., *ESCA: atomic, molecular and solid state structure studies by means of electron spectroscopy*. Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis, 1967.
- [62] Gourvest, E., *Développement et élaboration par MOCVD de matériaux à changement de phase à base d'alliages GeTe: applications aux mémoires embarquées pour la microélectronique*, 2010, Université de Grenoble.



# Chapitre II: Techniques Expérimentales

## CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II. Introduction

Ce chapitre expose en premier lieu la technique de synthèse utilisée pour l'élaboration des céramiques structure pérovskite essentiellement par voie solide. Il décrit ensuite les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés chimiques, structurales et micro structurales. En dernier lieu une brève description sur les méthodes expérimentales et analytiques, propres aux techniques d'élimination d'un colorant cationique qui est le cristal violet.

La synthèse des oxydes pérovskites  $ABO_3$  par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide mais au dessous de leur température de fusion. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le fond vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitante.

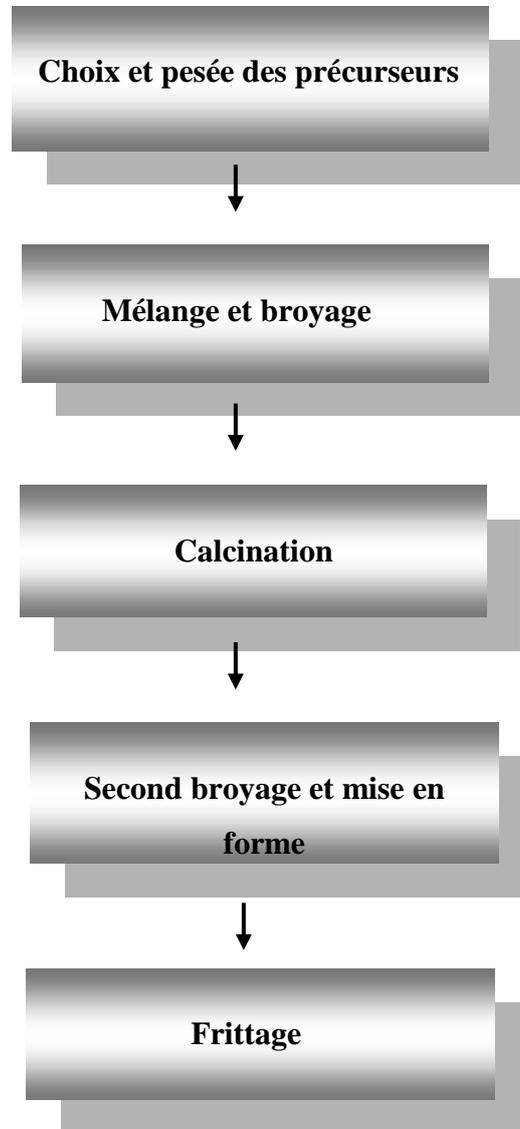
L'avantage de cette technique est qu'elle est assez simple, facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, ...etc.) à l'échelle industrielle.

Dans le cadre de ce travail, deux types de pérovskites ont été synthétisées par la méthode solide: D'une part le titanate de barium  $BaTiO_3$  « pur » (BT), D'autre part du  $BaTiO_3$  avec une substitution partielle au strontium dans des sites de barium, de composition  $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$  (BST)  $0.1 \leq x \leq 0.3$ .

### II.1 Technologie de fabrication d'une céramique

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement poly cristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier, il est souvent synonyme dans le public d'objets usuels: carrelages, sanitaires, vaisselle... Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des

applications très diverses (tenue mécanique, propriétés électriques, diélectriques, magnétiques, etc). L'obtention de céramiques, partant des précurseurs à l'état de poudre, par la méthode solide nécessite plusieurs étapes, schématisées sur le **Figure II.1**.



**Figure II.1:** Principales étapes de fabrication d'une céramique.

## II.2 Elaboration des matériaux

### II.2.1 Choix des précurseurs (produits de départ)

Les précurseurs sont des poudres à base d'oxydes, de carbonates, de nitrates... etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ ), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite et une grande pureté.

La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer le paramètre fondamental traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

**Tableau II.1:** Produits de départ (précurseurs) utilisés dans la synthèse des matériaux.

Produit	Masse molaire	Marque et pureté
TiO <sub>2</sub> PC500	79.87	(Aldrich, 99,9 %)
BaCO <sub>3</sub>	197.33	(Merck, 99,9 %)
SrCO <sub>3</sub>	147,63	(Merck, 99,9 %)

BaTiO<sub>3</sub> (BT) a été synthétisé par voie solide classique, en utilisant BaCO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> comme précurseurs. Le BT peut être substitué pour modifier ses propriétés électroniques et catalytiques. Dans le cadre de ce manuscrit, nous avons étudié l'effet du strontium, qui est ajouté via le précurseur SrCO<sub>3</sub> afin d'obtenir Ba<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BST).

#### ✚ Oxyde de titane TiO<sub>2</sub> PC 500

Commercialisé par la firme Millennium, le dioxyde de titane PC 500 est sous forme d'une poudre blanche, il est constitué d'une seule forme cristalline de TiO<sub>2</sub>: l'anatase, connue pour son activité photocatalytique supérieure à celle du rutile. La taille moyenne des grains est de 5 à 10 nm. Sa surface spécifique est de 320 m<sup>2</sup>/g.

#### ✚ Carbonate de baryum BaCO<sub>3</sub>

Il se présente sous forme de poudre blanche fine. Il est utilisé dans la céramique, dans les industries de la brique, du verre, du carrelage, de la faïence, de la poterie et dans les raffineries de sucre.

#### ✚ Carbonate de strontium SrCO<sub>3</sub>

Il se présente sous la forme d'une poudre blanche à grise inodore. Étant un carbonate, c'est une base faible, et il réagit avec les acides. Sinon il est stable et ne présente pas de risque majeur. Il est pratiquement insoluble dans l'eau.

Les carbonates et les oxydes sont portés à 150 °C pendant une nuit afin d'éliminer toute trace d'eau. Afin d'éviter toute trace d'humidité, ces produits sont conservés en atmosphère anhydre (dessiccateur) et/ou dégazés avant pesée.

La synthèse par voie solide requiert une taille de grains faible pour les précurseurs, afin d'augmenter la surface spécifique des poudres et donc le contact entre les particules.

Agrel et al. ont caractérisé les précurseurs BaCO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> utilisés pour l'élaboration des matériaux BaTiO<sub>3</sub> pur et BaTiO<sub>3</sub> dopé au cobalt. Les analyses MEB ont révélé que les précurseurs ont bien une taille de particule inférieure au micron, avec une agglomération importante qui justifie le procédé d'homogénéisation utilisé. La taille moyenne est proche de 100 nm. Cette taille est acceptable pour une synthèse par voie solide et par conséquent un broyage préalable n'est donc pas nécessaire[1].

### II.2.2 Mélange et broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide.

Les poudres d'oxydes et de carbonates sont tout d'abord pesées (200 à 250 mg de produit) et mélangés suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction puis broyés manuellement dans un mortier en agate en milieu sec durant 2 heures en prenant soin de bien mélanger les différents oxydes, d'homogénéiser l'échantillon et de réduire la taille des grains.

### II.2.3 Calcination:

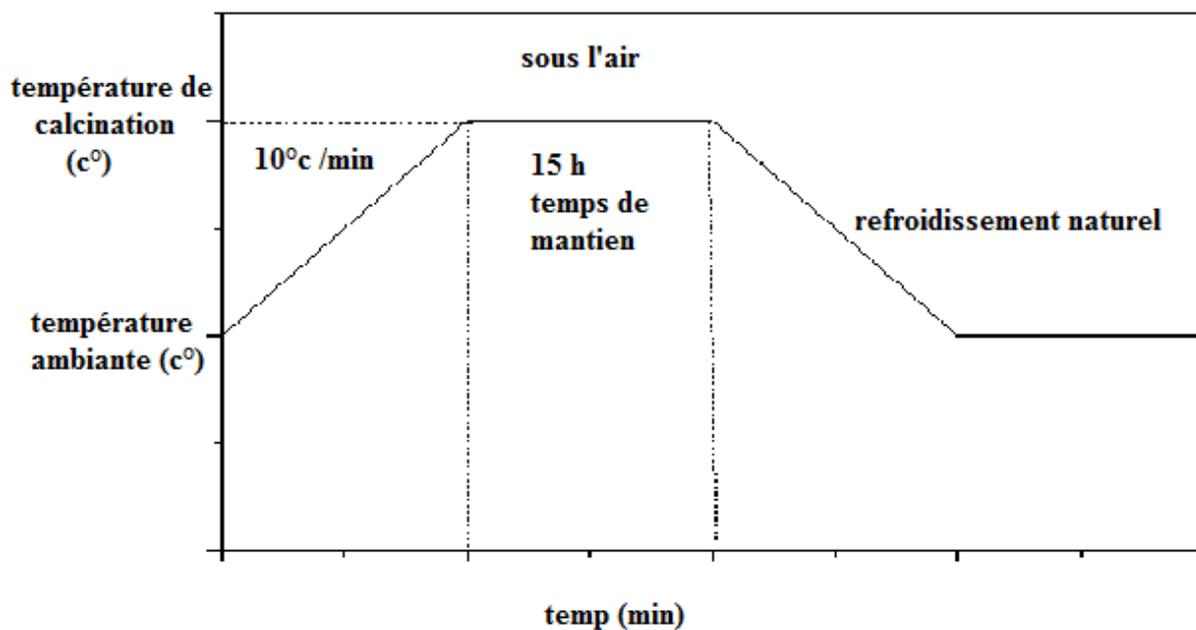
On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. Le mélange stœchiométrique des produits de départ est placé dans un creuset en platine, puis introduit dans le four pour le traitement thermique. Des calcinations à l'air d'une durée comprise entre 15 et 17 heures sont effectuées dans un domaine de température variant entre 1100°C et 1150°C. La vitesse de chauffe et de refroidissement est de 5 à 10°C par minute. La durée, la température de calcination ainsi que la vitesse de chauffe et de refroidissement dépendent de la nature des phases préparées.

La calcination a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définies. Elle consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel

ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir, et former la phase cristalline recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone donnant lieu à la phase  $ABO_3$ , ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau. Les pesées du creuset contenant l'échantillon avant et après le traitement thermique permettent de contrôler les éventuelles pertes de masse.

Dans le cas général la taille des grains après calcination n'est pas optimale pour réussir les étapes ultérieures. La poudre obtenue est donc broyée en particule de dimension bien déterminée.

La réaction chimique permettant d'obtenir la phase pérovskite est obtenue au cours du chamottage:



**Figure II.2:** Schéma des cycles de calcination photographie du four.

### II.2.4 Second broyage et mise en forme

Le produit de la calcination est rebroyé une autre fois pour diminuer la taille de particules, afin d'augmenter la réactivité de la poudre, dans un mortier en agate pendant une heure (**Figure II. 3a**). la poudre obtenue est mise sous forme de pastilles de diamètre 8 mm et 1 mm d'épaisseur par pressage uniaxial sous  $2 \text{ T.cm}^{-2}$  durant une minute en utilisant une presse hydrostatique (**Figure II. 3b**).



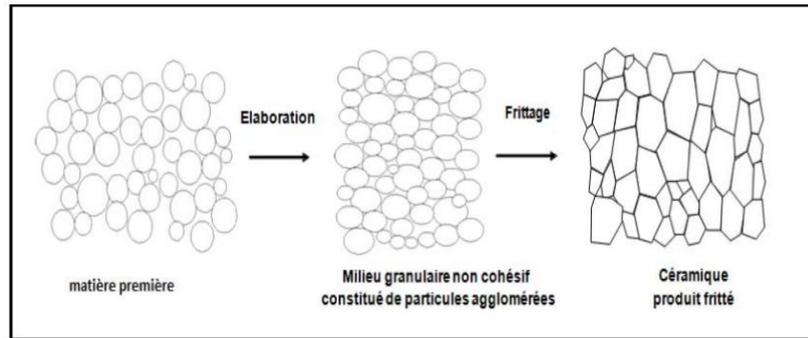
**Figure II. 3** : (a) - mortier en agate, (b) - Presse hydrostatique et moule en acier inoxydable.

### II.2.5 Frittage

Les pastilles ainsi obtenues subissent alors la dernière étape qui est le traitement thermique à haute température appelé frittage afin d'obtenir des céramiques denses, sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Le frittage n'est possible que si les atomes peuvent diffuser pour établir des ponts qui soudent les particules entre elles. Pour nos manipulations, les frittages d'une durée comprise entre 2 et 4 heures sont effectués entre  $1100^{\circ}\text{C}$  et  $1400^{\circ}\text{C}$ ).

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, diminuant ainsi la porosité. Le traitement thermique est réalisé sous flux d' $\text{O}_2$  pour éviter au maximum les défauts de stoechiométrie et les lacunes d'oxygène.

Le frittage est nécessaire parce que la température de fusion des céramiques est très élevée (jusqu'à  $2000^{\circ}\text{C}$ ). Dans le cas d'un frittage en phase solide, l'écart entre la température de traitement et la température de fusion est le plus souvent supérieur à 0,25 fois cette dernière.



**Figure II.4:** Représentation schématique du processus de fabrication de la céramique.

### II.3 Contrôle de la céramique

Le coefficient de retrait et la compacité (densité apparente) donnent les premières informations sur l'état de densification du matériau.

#### II.3.1 Coefficient de retrait

Le diamètre de la pastille est mesuré avant ( $\phi_{ini}$ ) et après ( $\phi_{fin}$ ) frittage permet de déterminer le retrait

$$\Delta\phi/\phi = (\phi_{ini} - \phi_{fin}) / \phi_{ini} \quad (\text{II.2})$$

Dans le cas de nos échantillons, les retraits observés varient entre 0,09 et 0,15.

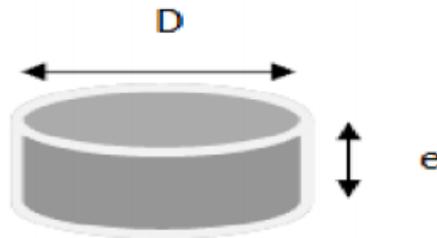
#### II.3.2 Mesures de densité

Les propriétés physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépend fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur).

La compacité (densité relative) des échantillons est déterminée à partir de la relation:

$$C = \rho_{exp} / \rho_{cal} \quad (\text{II. 3})$$

$\rho_{exp}$  = masse volumique expérimentale (valeur apparente déterminée par le rapport de la masse et du volume de la pastille frittée assimilée à un cylindre).



**Figure II.5:** la Forme de pastille utilisée pour le test de densité.

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m}{\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 \cdot e} \quad (\text{II. 4})$$

m: masse de la pastille (g)

$\phi$  :Diamètre de la pastille (cm)

e: épaisseur de la pastille (cm)

\*  $\rho_{\text{cal}}$  : masse volumique théorique (valeur calculée à partir des paramètres de maille obtenus par DRX à température ambiante).

$$\rho_{\text{Cal}} = \frac{M \cdot Z}{N \cdot V} \quad (\text{II. 5})$$

M: masse molaire de l'échantillon

Z: nombre de groupements formulaires par maille

N: nombre d'Avogadro

V: volume de la maille

D' où:  $C = \rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{cal}} \quad (\text{II-6})$

$$C = \frac{4mNV}{\pi MZ\phi^2 e} \quad (\text{II-7})$$

## II.4 Caractérisations physico-chimiques

### II.4.1 Diffraction des Rayons X à température ambiante (DRX)

L'analyse radiocristallographique sur poudres se réalise sur un diffractomètre équipé d'un spectrogoniomètre utilisant le rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode en cuivre. Le matériau à analyser est placé dans un porte-échantillon en aluminium. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante entre 5 et 80 en ( $2\theta$ ) selon les deux procédures suivantes :

-**Enregistrement rapide** (temps de comptage court: 1seconde) : il permet d'identifier les phases cristallines obtenues, de contrôler leur pureté par comparaison avec les diffractogrammes de la base de donnée. Ce type d'enregistrement permet également de déterminer les domaines d'existence des phases recherchées.

-**Enregistrement lent** ou acquisition pas à pas (temps de comptage 10 seconde) : il permet de repérer les variations des intensités correspondant à des changements de structure et de calculer avec précision les paramètres cristallins.

L'indexation des réflexions a été effectuée en utilisant le logiciel **D<sub>hkl</sub>** et l'affinement des paramètres de maille à l'aide du logiciel **AFPAR** qui est basé sur la méthode des moindres carrées.

#### II.4.2 Microscopie Electronique à Balayage

L'étude par microscopie électronique à balayage à été réalisée au moyen d'un appareil JEOL JSM-5500 muni d'un dispositif d'analyse EDX qui permet l'analyse semi-quantitative de l'échantillon. Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire des Sciences des Matériaux de la Faculté de Génie des Procédés (USTHB).

#### II.5 Tests photocatalytiques

Dans cette partie, nous présentons les produits et les réactifs utilisés ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination du colorant utilisé.

##### II.5.1 Réactifs utilisés

Les expériences menées dans le cadre de ce travail, dans diverses conditions ont nécessité les

Produits suivants:

- ✚ Cristal violet « CV », Alfa Aesar
- ✚ Acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>), Merck, 60%.
- ✚ Hydroxyde de sodium, Prolabo, > 97%.
- ✚ Isopropanol sigma aldrich> 97%.
- ✚ Chloroforme prolabo> 97%.
- ✚ Triéthanolamine prolabo> 97%.

### ✓ Préparation de la solution mère du colorant cristal violet ( $10^{-4}\text{M}$ )

Il convient de mentionner que le CV en solution aqueuse est stable à l'obscurité et à température ambiante. Les mesures du pH (plus précisément les ajustements) des différentes solutions du colorant, ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA, pH 211 ».

0.0101 g de CV a été diluée à 250 ml à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation pendant 5h a été maintenue pour obtenir la concentration voulue de CV.

## II.5.2 Démarche expérimentale

Au cours de ce travail, le CV a été choisi comme représentant de la famille des colorants cationiques. Dans la première partie, la détermination des caractéristiques physico-chimiques du composé étudié est primordiale pour la suite de l'étude. La spectrophotométrie va permettre de déterminer les coefficients d'extinction molaire pour choisir les longueurs d'onde d'irradiation adéquates.

En photocatalyse (phase hétérogène), Un volume de 100 ml et d'une solution aqueuse du colorant (CV) est utilisé à une concentration initiale de  $10^{-5}\text{ M}$  et à température ambiante. Les solutions ont été préparées dans de l'eau distillée. Une quantité de 0,1g des catalyseurs synthétisés est ajoutée à cette solution de 100 ml, ce qui correspond à une concentration en catalyseur de 1g/L.

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité durant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation. Après 30 min d'adsorption et avant d'exposer la solution aux rayonnements solaires, un prélèvement est effectué, correspondant à  $t=0$  minute. La solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers. La centrifugation des échantillons est nécessaire pour séparer le catalyseur et analyser la solution.

## II.5.3 Méthode d'analyse

### II.5.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en

solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration. Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre "Uviline 9400 UV-Visible Secomam-Jeulin". Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

### II.6 Cristal violet (CV)

Le cristal violet est un colorant cationique, il appartient à la famille des triphénylméthanes, sa formule moléculaire brute est  $C_{25}H_{30}N_3Cl$  et sa structure chimique développée est montrée dans le Tableau (II-1). Ce colorant est nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique et présente une toxicité est aigue.

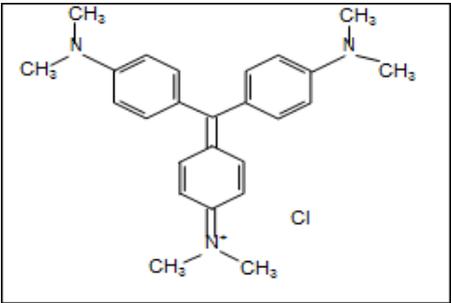
Dans le présent travail, Le choix de ce colorant a été dicté par le fait qu'il est:

- ✚ très toxique,
- ✚ Très faible dégradation par photolyse,
- ✚ solubilité élevée dans l'eau.
- ✚ Analyse aisée par UV-visible.

#### ✓ propriétés physico-chimiques du cristal violet

Les quelques caractéristiques physico-chimiques de colorant étudié sont rassemblées dans le **Tableau (II.2)**:

Tableau II.2: structure et principales caractéristiques physico-chimiques du CV.

Colorant	Cristal violet
Structure chimique	
Apparence	Poudre verte foncée (Lorsqu'il est dissous dans l'eau, le colorant a une couleur violet)
Masse molaire (g/mol)	407.99
Solubilité dans l'eau	(4 g/L à 25 °C)
pKa	1,8
T° de fusion	205-215°C

**REFERENCES**

- [1] Angel prato, "Elaboration de matériaux piézoélectriques sans plomb pour applications ultrasonores: application à la texturation de BaTiO<sub>3</sub>," Thèse de doctorat, Université de Limoges, 12 décembre 2019.



Chapitre III:

Résultats et

discussion

## Chapitre III: Résultats et discussion

### III.1 Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première renferme les interprétations des résultats obtenus après synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux sans plomb dérivés de BaTiO<sub>3</sub>. L'objectif de la deuxième partie est d'appliquer un processus d'oxydation avancée, à savoir, la photocatalyse solaire, pour le traitement des eaux contaminées par des colorants cationiques telle que le cristal violet et essayer d'améliorer ses performances en utilisant un catalyseur dopé.

### III.2 Les substitutions en site dodécaédrique (site A)

BaTiO<sub>3</sub> est un composé appartenant à la famille des pérovskites simples de formule générale ABO<sub>3</sub>. La substitution des atomes de Ba par des atomes de Sr dans le réseau du BaTiO<sub>3</sub> est possible grâce à la similarité de leurs rayons ioniques. En fonction du taux de strontium dans la solution solide, il est possible de contrôler la température de Curie du matériau. Plus la quantité de strontium (x) augmente, plus cette température diminue.

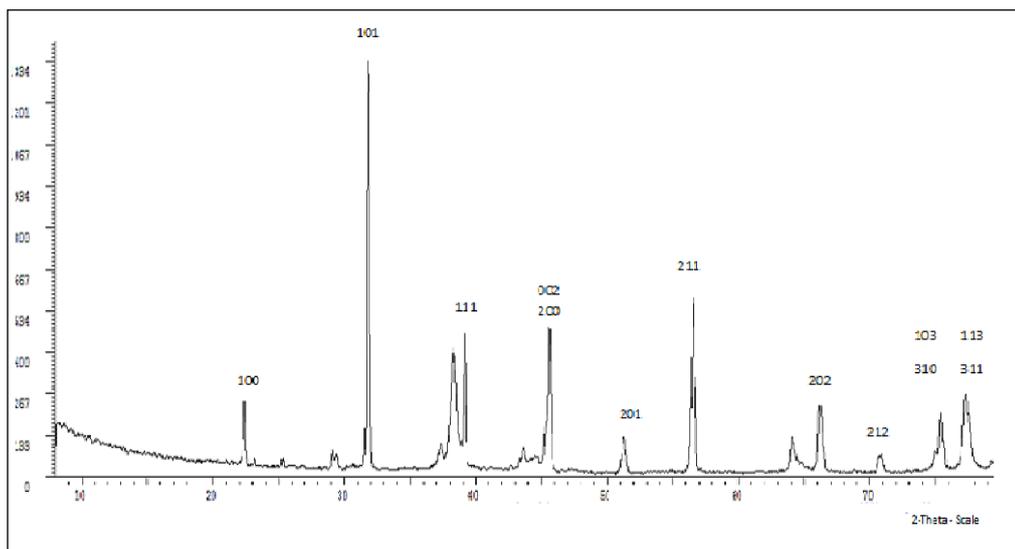
#### III.2.1 les composés Ba<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (A' = Sr)

La forme tétragonale de BaTiO<sub>3</sub> est caractérisée par des paramètres cristallins valant a = 399,2 pm et c = 403,6 pm. Dans cette structure, le cation de titane Ti<sup>4+</sup> des octaèdres TiO<sub>6</sub> est décalé par rapport aux anions oxyde O<sup>2-</sup>, ce qui génère un moment dipolaire électrostatique et une polarisation à l'origine des propriétés ferroélectriques particulières de ce matériau. Cette polarisation spontanée disparaît au-dessus de la température de Curie lors de la transition vers une phase cristalline cubique, dans laquelle les cations Ti<sup>4+</sup> sont au centre des octaèdres TiO<sub>6</sub>.

Pour les composés Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, ils sont obtenues par substitution de Ba<sup>2+</sup> par des ions de même charge Sr<sup>2+</sup> (substitution homovalente). Après synthèse, les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X (**figure III.1**).

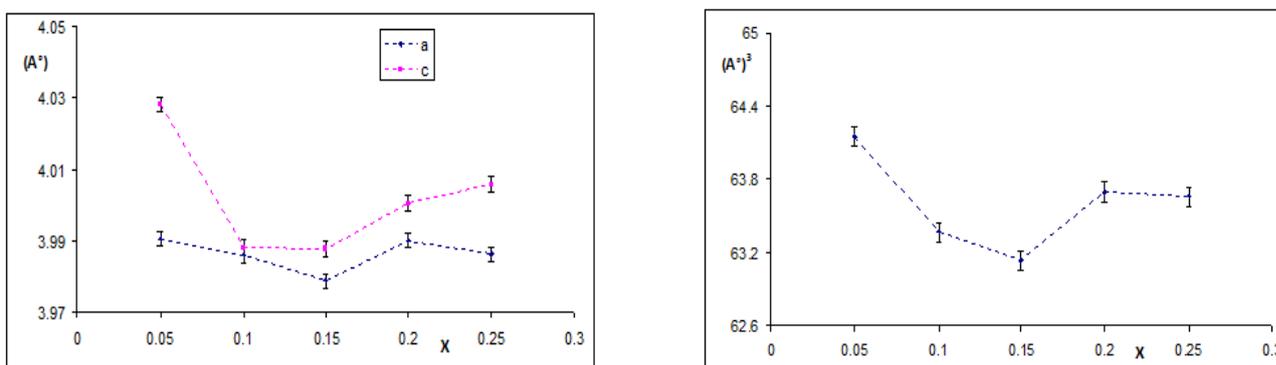
Au cours de ce travail, nous avons repris les compositions Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> 0,1 < x < 0,3. Cependant, dans nos conditions de travail, nous avons obtenu des phases avec quelques raies d'impuretés comme nous pouvons le constater sur le diffractogramme relatif à la solution solide de compositions x = 0,1 (**figure III.1**) néanmoins, le spectre de diffraction des rayons X correspondant est constitué principalement de phase de type pérovskite et comparable à la variété tétragonale de BaTiO<sub>3</sub>. Ces phases ont pu donc être indexées par isotypie à la variété tétragonale de BaTiO<sub>3</sub> en utilisant le programme D<sub>hkl</sub>. Après un calcul approché, les

paramètres de maille sont affinés par la méthode des moindres carrés utilisant le logiciel AFRAP [1].



**Figure III. 1:** Diffractogrammes des phases  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $X=0,1$ )

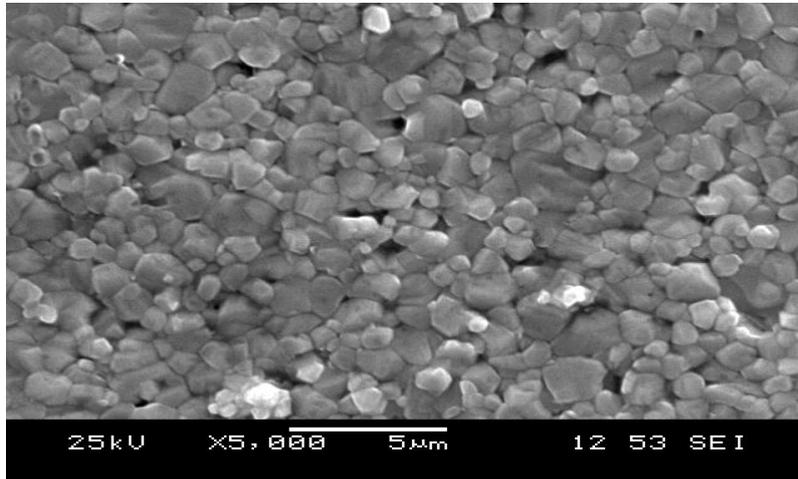
La figure III.2 montre l'évolution des paramètres de maille (a) et du volume de la maille (b) en fonction de la composition. Nous observons une évolution irrégulière de ces paramètres. Ce résultat est certainement lié au fait que les compositions concernées contiennent des impuretés qui influent lors de la détermination des paramètres de maille et par conséquent du volume de la maille. La substitution de  $Ba^{2+}$  par  $Sr^{2+}$  devrait entraîner une diminution régulière du volume en raison de la plus grande taille des cations substitués ( $r_{Ba^{2+}}=1,61\text{Å} > r_{Sr^{2+}}=1,44\text{Å}$ , en coordinence 12 [2]).



**Figure III. 2:** Variation du paramètre cristallin (a) et du volume de la maille (b) En fonction de la composition dans la phase  $Ba(Ti_{1-x}Sr_x)O_3$

### III.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Par ailleurs, l'étude par microscopie électronique à balayage montre que les phases obtenues sont assez homogènes et bien compactes. La taille des grains varie de 0,2 à 2  $\mu\text{m}$ . A titre d'exemple, **la figure III.3** représente la micrographie de la phase  $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$ .



**Figure III. 3:** Micrographie de la phase  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$   $x=0,10$

### III Dégradation photocatalytique du cristal violet

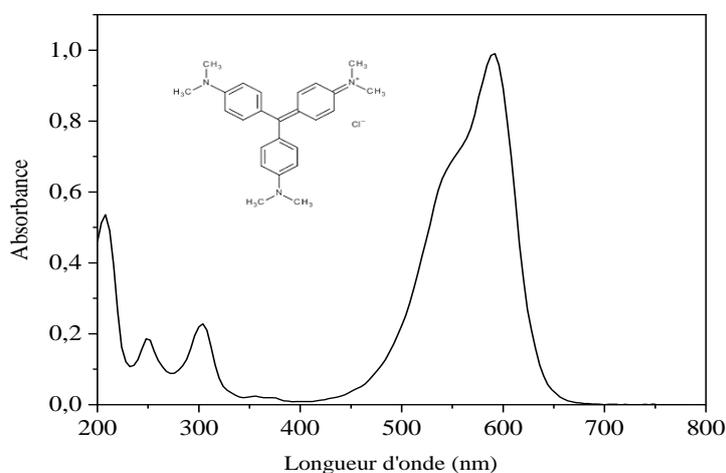
La photocatalyse et l'adsorption sont des domaines prometteurs pour créer des technologies environnementales efficaces [3, 4]. Les photocatalyseurs sont des semi-conducteurs avec une bande interdite comprise 1,4 et 3,8 eV. Le type, la structure et la morphologie des photocatalyseurs ainsi qu'un champ électrique efficace induisant la séparation des paires électrons-trous photogénérés à l'interface des semi-conducteurs individuels, sont des propriétés très importantes qui déterminent la dégradation des polluants organiques. Parmi les nombreux matériaux photocatalytiques, les oxydes pérovskites se sont révélés très prometteurs comme photocatalyseurs efficace. Les propriétés photocatalytiques de la pérovskite  $\text{BaTiO}_3$  (BT) ont été étudiées en détail uniquement sous irradiation UV [5, 8]. Reste que l'une des limitations du procédé photocatalytique en présence de BT sous lumière visible est la recombinaison des porteurs de charge ( $e^-$  - trou) dans le volume et à la surface. Cette recombinaison diminue le rendement quantique du processus photocatalytique du BT. D'autre part, la non absorption de la lumière visible limite ses applications en lumière solaire. Le BT a une bande interdite d'environ 3,2 à 3,3 eV, l'illumination visible ne provoque pas l'excitation de l'électron et par conséquent la non formation des porteurs de charge qui sont nécessaires à l'apparition des espèces oxydantes tels que les radicaux hydroxyle. Afin

d'améliorer l'activité photocatalytique du BT, plusieurs recherches se sont effectuées sur la modification de sa structure [9, 10]. Kappadan et al. ont constaté que la modification de la structure cubique du BaTiO<sub>3</sub> par électrique à la structure tétragonale ferroélectrique préparée par calcination au-dessus de 1100 °C entraîne la diminution de la bande gap du 3.2 à environ 3,1 eV et montre une absorption plus élevée dans la région du visible ce qui le rend plus actif sous irradiation visible[9].

Cette partie présente les résultats relatifs au processus de l'élimination du cristal violet (CV) par photocatalyse hétérogène en présence de BT et des SC dérivés de BT. Le choix de CV a été surtout dicté par le fait qu'il est très toxique et difficilement dégradable sous irradiation UV et solaire.

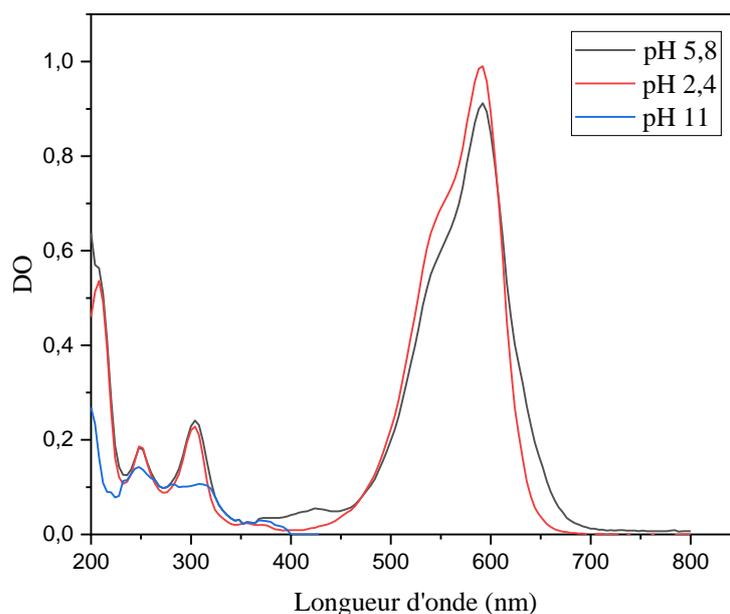
### III.1 Spectre d'absorption UV-visible du Cristal Violet

Le spectre UV-Visible du CV ( $10^{-5}$ M) en milieu dilué et à pH naturel (5,8) montre l'existence de 4 bandes d'absorption d'intensité variable et localisées respectivement à 208nm ( $\epsilon = 53600 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), à 248nm ( $\epsilon = 18600 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), à 304 nm ( $\epsilon = 22200 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) et à 591nm ( $\epsilon = 99000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).



**Figure III.4:** Spectre UV/Visible du Cristal violet ( $10^{-5}$  M, pH= 5. 8)

Le pH influe sur le comportement du CV en milieu acide (pH =2,4) où nous avons remarqué un changement de couleur de la solution virant du violet au bleu violacé, un élargissement de la bande la plus intense ( $\lambda=591\text{nm}$ ) et une diminution relativement importante du coefficient d'absorption. ( $\epsilon=90000 \text{ L. mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$ ). En milieu basique, pour des pH supérieurs à 10 nous avons observé une disparition de la couleur et de la bande (figure III.5).



**Figure III.5:** Spectre UV-Visible du Cristal violet en fonction du pH.

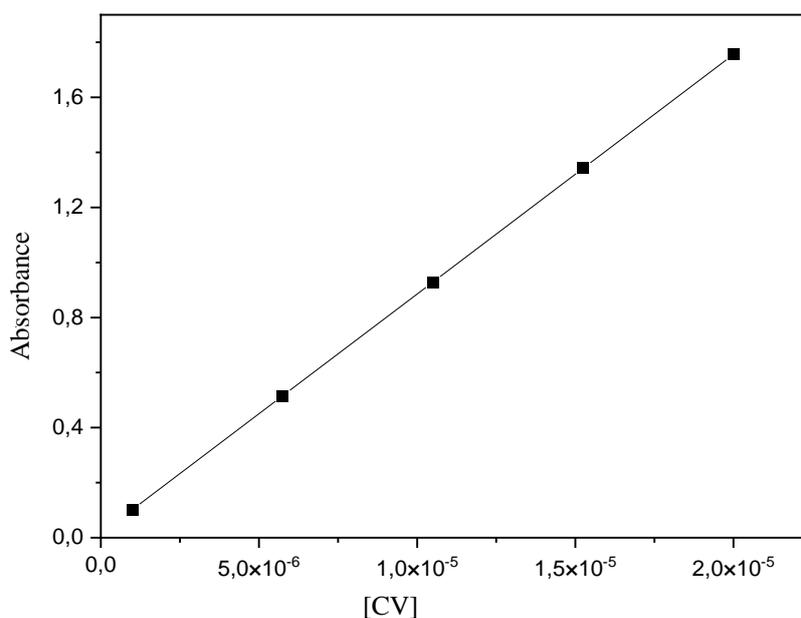
### III.2 Courbe d'étalonnage

Pour vérifier l'influence de la concentration du colorant sur la linéarité de l'absorbance comme le stipule la loi de Beer-Lambert, nous avons fait varier sa concentration de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  M à partir d'une solution mère  $10^{-4}$  M par dilutions jusqu'aux concentrations désirées.

Nous avons remarqué que l'allure du spectre UV-Visible reste la même avec une intensité qui augmente avec l'accroissement de la concentration du CV.

A partir des spectres, nous avons reporté l'absorbance à 591 nm en fonction de la concentration de CV. Sur l'intervalle des concentrations étudiées une bonne linéarité est obtenue avec un coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  égal à  $87026 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  comme le montre la **figure III.6**.

Cette droite sera un moyen pour déterminer les différentes concentrations du polluant chaque fois que ceci s'avère nécessaire.



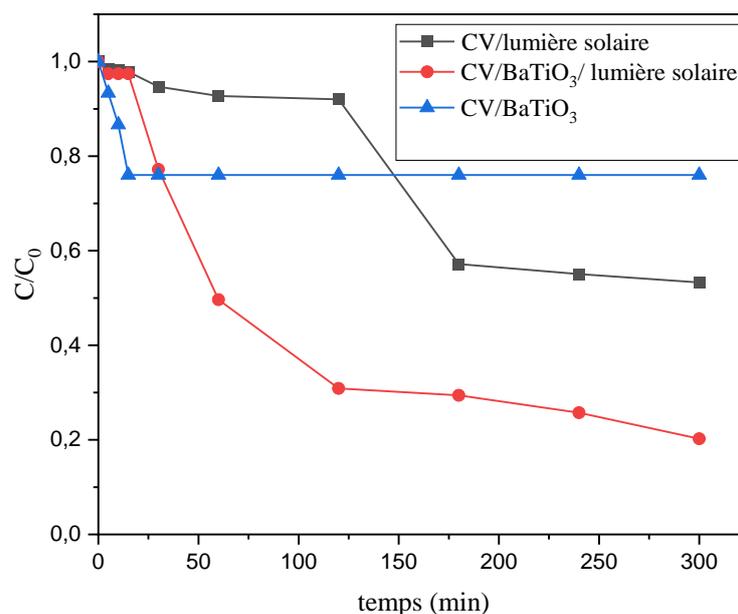
**Figure III.6:** Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant CV par spectrophotométrie UV-visible.

#### ❖ Stabilité du CV à l'obscurité

A l'obscurité, la concentration d'une solution aqueuse de ( $10^{-4}$ M) de CV est restée constante pendant une période d'un mois. Ce qui confirme la stabilité du CV et la phototransformation reste la voie principale de sa dégradation.

#### Dégradation du cristal violet dans différentes conditions

Dans cette étude le CV a été soumis à différents procédés: une adsorption où la solution est mise en contact avec le catalyseur qui joue le rôle d'adsorbant sans aucun contact avec une source lumineuse, une photolyse où le polluant est mis en contact avec de la lumière naturelle en l'absence de catalyseur et une photocatalyse en présence du catalyseur  $\text{BaTiO}_3$  et de la source de rayonnement solaire. La figure III.7 représente la concentration réduite en CV en fonction du temps d'irradiation pour les différents procédés étudiés. Pour toutes les expériences nous avons utilisé une concentration en polluant de  $10^{-5}$ M, une masse en catalyseur de 1g/Let un volume de 100 ml.

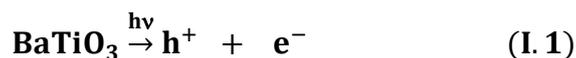


**Figure III.7:** cinétiques de disparition du CV  $10^{-5}$  M dans différents procédés.

Pour faire apparaître l'efficacité du procédé photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du CV dans nos conditions expérimentales. D'après la figure III.7 la dégradation de CV en l'absence du photocatalyseur BT est de l'ordre de 47 % en 5 heures d'illumination solaire. En effet, la dégradation d'un polluant par photolyse directe dépend de son spectre d'absorption, elle se produit quand le polluant absorbe lui-même la lumière dans le même domaine de longueur d'onde d'émission du spectre solaire. Par ailleurs, les colorants textiles généralement ne sont pas réactifs sous la lumière solaire en raison de leurs états excités de courte durée et de leur degré de complexité structurale élevé qui contient des cycles aromatiques. Ainsi, l'excitation des molécules de colorant par les photons a un rôle négligeable sur la décoloration du colorant. De plus, la complexité du mécanisme réactionnel rend possible la formation de nombreux intermédiaires stables considérés comme des sous-produits de dégradation, ils peuvent être toxiques, voire plus toxiques que les composés initiaux.

Pour ce qui est d'adsorption où la réaction se déroule sans lumière, on a seulement un taux de disparition de 24%. BT ne présente donc pas d'activité catalytique vis à vis du CV, par conséquent c'est l'effet photocatalytique qui permet d'expliquer la variation d'absorbance sous illumination solaire.

L'ajout de BT au système CV/lumière solaire provoque une forte amélioration du taux de décoloration comparativement à la photolyse (CV seul). Environ 80 % de la concentration initiale du CV en solution aqueuse a été éliminée. La capacité du semi-conducteur d'agir en tant qu'élément photosensible est attribuée à sa structure électronique qui est caractérisée par une bande remplie de valence et une bande de conduction vide. Sous l'illumination par une lumière avec de l'énergie plus grande que son gap (3.1 eV,  $\lambda = 400$  nm pour la structure tétragonale), des électrons et des trous sont photogénérés (**Eq I.1**).



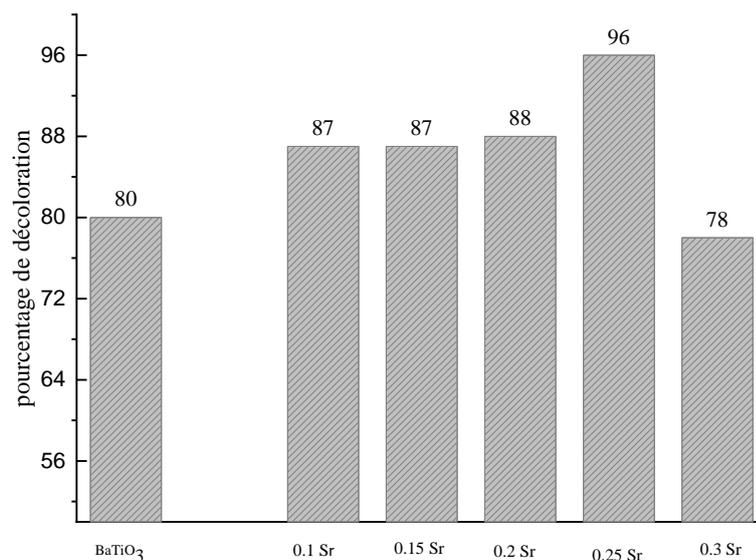
Les espèces ( $\text{e}^- - \text{h}^+$ ) produites réagissent avec des molécules de l'oxygène et d'eau pour produire les forts radicaux d'oxydation comme les radicaux hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$  et le radical anion superoxide  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (Eqs I.2-I.4) qui peuvent favoriser l'oxydation de la molécule de CV.



#### III.4 Photodegradation de CV en présence de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

L'adsorption à la surface du catalyseur est généralement l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader et de la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la photocatalyse. Cependant, d'autres auteurs, affirment que l'adsorption des composés organiques, même si elle accélérerait grandement la dégradation, n'était pas indispensable. Les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  peuvent se diffuser dans la solution afin de réagir avec les polluants à la surface.

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur (1g/L), la solution est agitée à l'obscurité durant 30 min puis exposée aux rayonnements solaires. **La figure III.8** présente le pourcentage de décoloration du CV ( $10^{-5}\text{M}$ ) pour les différents catalyseurs synthétisés  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) après 5 heures d'exposition à la lumière solaire.



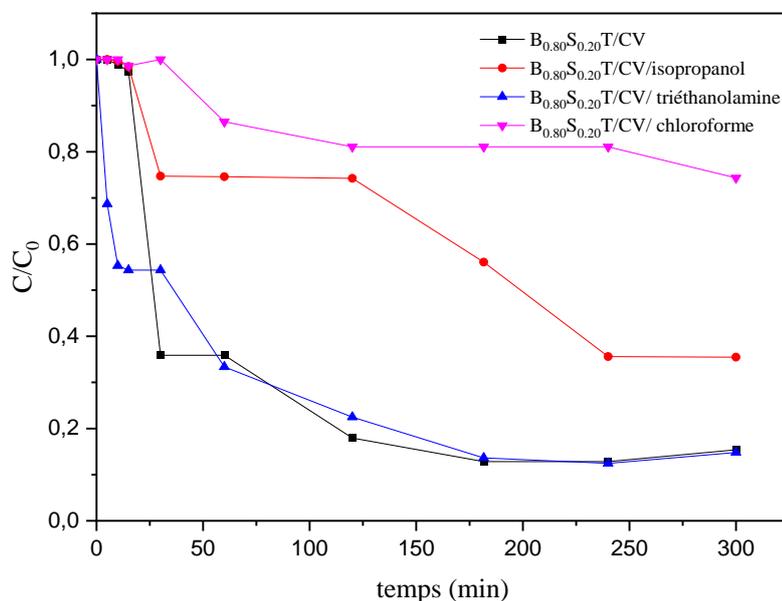
**Figure III.8:** Pourcentage de décoloration du CV ( $10^{-5}$ ) M en présence de BST(1g/L)( $0 \leq x \leq 0,3$ ) après 5h d'irradiation solaire.

D'après l'histogramme, les solides synthétisés BST  $0.1 \leq x \leq 0.25$  présentent une absorption intense de la lumière visible et par conséquent, une meilleure performance photocatalytique que celle du BT et cela en raison de la diminution de la bande gap qui est due à la substitution du barium par le strontium. L'absorption de la lumière visible par les particules de BST donne naissance à des espèces oxydantes très réactives tels que les radicaux hydroxyle et le radical anion superoxyde qui conduiront à la dégradation du CV en solution. Il est à noter que l'activité change de manière significative avec  $x$  pour la pérovskite  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  et montre un maximum d'activité à  $x = 0,25$ . 96% de CV ont été disparus au bout de 5 heures d'illumination solaire. Par ailleurs, la dégradation chute à 76 % pour  $x = 0,3$ . D'après la littérature, l'augmentation de la teneur en ions  $Sr^{2+}$ , fait que la structure de la pérovskite passe de la phase tétragonale ferroélectrique à une phase pseudo-cubique paraélectrique[11].

### III.5 Effet des piègeurs

Pour mettre en évidence l'implication des espèces responsables dans la décoloration du CV, en présence de BST, différents agents piègeurs ont été utilisés tels que le triéthanolamine comme piègeur des trous positifs  $h^+$ , l'isopropanol comme piègeur des radicaux hydroxyle

$\bullet\text{OH}$  ( $K = 1,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ), le chloroforme comme piègeur des radicaux anion superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  et des radicaux hydroxyle ( $K_{\text{CF}, \text{O}_2^{\bullet-}} = 3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ,  $K_{\text{CF}, \bullet\text{OH}} = 5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ) [12].



**Figure III.9:** Effet des piègeurs sur les cinétiques de disparition du CV ( $10^{-5} \text{ M}$ ) en présence de  $B_{0.8}S_{0.2}T$  (1 g/L).

En présence du triéthanolamine, aucune inhibition de la dégradation n'a été observée, le taux de dégradation est toujours le même après 5h d'exposition à la lumière solaire, ce qui confirme que les trous ne sont pas responsables de la dégradation.

En présence d'isopropanol, nous avons observé une inhibition partielle de la cinétique de disparition du CV donc les radicaux hydroxyle ne sont pas les seuls acteurs responsables de la dégradation et cela a été confirmé par l'addition du chloroforme, piègeur des radicaux anions superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  où on a observé une inhibition totale de la réaction. Par conséquent la dégradation photocatalytique de CV est attribuée aux radicaux hydroxyle  $\bullet\text{OH}$  et/ou superoxydes  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . L'excitation de BST génère une paire d'électron-trou. Les électrons excités peuvent-être piégé par l'oxygène adsorbé en surface pour donner des radicaux fortement réactifs  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (espèces majoritairement responsables de la dégradation).

## REFERENCES

- [1] R. Shanon, "Revised effective ionic and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. A*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [2] S. Abrahams, S. Kurtz, and P. Jamieson, "Atomic displacement relationship to Curie temperature and spontaneous polarization in displacive ferroelectrics," *Physical Review*, vol. 172, p. 551, 1968.
- [3] T. L. Thompson and J. T. Yates, "Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub> new photochemical processes," *Chemical reviews*, vol. 106, pp. 4428-4453, 2006.
- [4] H. Bagheri, H. Fakhri, R. Ghahremani, M. Karimi, T. Madrakian, and A. Afkhami, "Nanomaterial-based adsorbents for wastewater treatment," in *Smart nanocontainers*, ed: Elsevier, 2020, pp. 467-485.
- [5] V. Sydorchuk, S. Khalameida, E. Skwarek, and A. Biedrzycka, "Some applications of barium titanate prepared by different methods," *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 58, 2022.
- [6] S. Khalameida, V. Sidorchuk, V. Zazhigalov, and T. Mironyuk, "Specific features of the photocatalytic destruction of Safranin T on mechanochemically produced barium titanate," *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 83, pp. 1799-1803, 2010.
- [7] D. Demydov and K. J. Klabunde, "Characterization of mixed metal oxides (SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>) synthesized by a modified aerogel procedure," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 350, pp. 165-172, 2004.
- [8] G. Pirgholi-Givi, Y. Azizian-Kalandaragh, and J. Farazin, "Comparison of the photocatalytic activity of perovskite structures: Bismuth, barium, and zinc titanate nanostructures for photodegradation of methylene blue from water," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 408, p. 113104, 2021.
- [9] S. Kappadan, T. W. Gebreab, S. Thomas, and N. Kalarikkal, "Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles: an efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants," *Materials Science in semiconductor processing*, vol. 51, pp. 42-47, 2016.

- [10] Y. Cui, J. Briscoe, and S. Dunn, "Effect of Ferroelectricity on Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity of BaTiO<sub>3</sub> Influence on the Carrier Separation and Stern Layer Formation," *Chemistry of Materials*, vol. 25, pp. 4215-4223, 2013.
- [11] G. Dai, S. Wang, G. Huang, G. Chen, B. Lu, D. Li, T. Tao, Y. Yao, B. Liang, and S. G. Lu, "Direct and indirect measurement of large electrocaloric effect in barium strontium titanate ceramics," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 17, pp. 1354-1361, 2020.
- [12] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/· O<sup>-</sup> in aqueous solution," *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 17, pp. 513-886, 1988.



Conclusion

générale

### Conclusion générale

Les principaux obstacles qui limitent les performances photocatalytiques d'un matériau sont la faible absorption de la lumière visible et la recombinaison des paires électron-trou photogénérées. Plusieurs études ont été menées dans ce sens afin de trouver des solutions et améliorer les performances catalytiques des semi-conducteurs.

Dans le cadre de ce travail, nous avons procédé à la préparation des matériaux dérivés de la pérovskite  $\text{BaTiO}_3$  par la méthode solide et par changement de composition (substitution partielle au strontium dans des sites de barium, de composition  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  et ce afin d'étendre la zone du spectre d'absorption de  $\text{BaTiO}_3$  vers le visible et de ralentir la recombinaison des charges photogénérées.

Après avoir été caractérisés par la DRX (identification des phases) et par la MEB (mesure de la taille des grains), ces matériaux ont été testés en tant que photocatalyseurs pour la dégradation du cristal violet. Un tel composé est nocif à l'environnement en raison de sa toxicité et de sa faible dégradation sous irradiation UV et solaire.

Dans un premier temps, nous avons photolysé le CV en absence de photocatalyseur, 47% de sa concentration initiale est dégradé en 300 minutes d'irradiation. Cependant, cette vitesse reste en dessous de celle observée dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$  pur.

En présence du photocatalyseur  $\text{BaTiO}_3$ , L'amélioration de la dégradation est due à la capacité de ce semi-conducteur à absorber les radiations de la lumière solaire dans le milieu aqueux ce qui permet la séparation des charges et entraîne la formation des paires électron-trou, qui peuvent être utilisés pour la dégradation du CV. En effet un semi-conducteur doit posséder certaines propriétés spécifiques pour pouvoir être utilisé en tant que photocatalyseur: **i** avoir une largeur de bande interdite la plus faible possible afin d'absorber le plus de photons possible d'autant plus que le visible représente 40% du rayonnement solaire sur Terre. **ii** être stable chimiquement en milieu aqueux dans le noir et sous illumination.

Dans le but d'améliorer l'efficacité photocatalytique de la pérovskite  $\text{BaTiO}_3$  sous irradiation solaire nous avons effectué des substitutions simples (en site A) afin d'obtenir le  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  avec  $0,1 \leq x \leq 0,3$ . Nos résultats ont mis en évidence que la substitution partielle du Ba par le Sr a clairement influencé l'activité photocatalytique de  $\text{BaTiO}_3$ . 96% de CV ont été disparus au bout de 5h d'exposition à la lumière solaire. L'amélioration de la dégradation est due au fait que la substitution partielle des sites A dans  $\text{BaTiO}_3$  peut réduire la bande interdite et par conséquent l'amélioration de l'absorption dans le domaine du visible.

La formation des radicaux hydroxyle et de l'anion superoxide a été mise en évidence par l'ajout d'isopropanol et le chloroforme comme piègeurs de ces espèces oxydantes.

## المخلص:

أثار الاهتمام بمواد التحفيز الضوئي النشطة، والأكاسيد المختلطة من نوع البيروفسكايت، تحت الإضاءة الشمسية للتحكم في تلوث المياه، اهتماما كبيرا بسبب تكلفتها المنخفضة، وبساطة عملية تركيبها، واستقرارها الممتاز وهيكليها المثالي.

في هذا العمل، شرعنا في تحضير مواد من نوع البيروفسكايت بالطريقة الصلبة وتغير التركيب. لقد أجرينا استبدالات جزئية (في الموقع أ) من البيروفسكايت  $BaTiO_3$  وهكذا، قمنا بتطوير المركبات  $(Ba_{1-x}Sr_xTiO_3)$  بحيث  $(0,1 \leq x \leq 0,3)$ . تم إثبات نشاط التحفيز الضوئي باستخدام صبغة الكريستال البنفسجي (CV)، كملوث نموذجي. أظهر عملنا أن المواد الصلبة المدروسة تتمتع بأداء جيد وثبات عالي تحت الإشعاع الشمسي. أثر الاستبدال الجزئي للباريوم بالسترونسيوم بشدة على نشاط التحفيز الضوئي لـ  $BaTiO_3$ . كان المحفز الأكثر فعالية هو  $Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$ . 96% من الكريستال الأرجواني التي اختفت بعد 5 ساعات من التعرض لأشعة الشمس مما يشير إلى قدرة المحفز على تدهور الصبغة تحت الإشعاع الشمسي.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت، الكريستال البنفسجي، التحفيز الضوئي، باريوم سترونسيوم تيتانات

**RESUME**

L'intérêt pour les matériaux photocatalytiques actifs, oxydes mixtes types pérovskite, sous illumination solaire pour la dépollution des eaux a suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur faible coût, de la simplicité de leur procédé de synthèse, de leur excellente stabilité et de leur structure idéale. Dans ce travail, nous avons procédé à la préparation de matériaux type pérovskite par la méthode solide et par changement de composition. Nous avons effectué des substitutions partielles (en site A) de la pérovskite  $\text{BaTiO}_3$ . Ainsi, nous avons élaboré les composés  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ). La pureté des phases obtenues a été contrôlée par la diffraction des rayons X (DRX). Ces matériaux ont été testés en tant que photocatalyseurs pour la dégradation du cristal violet. Un tel composé est nocif à l'environnement en raison de sa toxicité et de sa faible dégradation sous irradiation UV et solaire. Nos travaux ont permis de montrer que les solides étudiés possèdent de bonnes performances et une grande stabilité sous irradiation solaire. La substitution partielle du barium par le Strontium a fortement influencé l'activité photocatalytique de  $\text{BaTiO}_3$ . Le catalyseur le plus efficace était le  $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ . 96% du CV ont été disparus au bout de 5h d'exposition à la lumière solaire.

**Mots clés:** Pérovskite, Cristal violet, Photocatalyse, Titanate de barium strontium

**ABSTRACT**

The interest in photocatalytic active materials, mixed oxides of perovskite type, under solar illumination for water depollution has aroused a lot of interest because of their low cost, simple synthesis process, excellent stability and ideal structure.

In this work, we proceeded to the preparation of perovskite-like materials by the solid method and by compositional change. We performed simple substitutions (in site A) of the perovskite  $\text{BaTiO}_3$ . Thus, we developed the compounds  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ). The purity of the phases obtained was checked by X-ray diffraction (XRD). These materials have been tested as photocatalysts for crystal violet degradation. Such a compound is harmful to the environment due to its toxicity and low degradation under UV and solar irradiation.

Our work showed that the partial substitution of Barium by Strontium strongly influenced the photocatalytic activity of  $\text{BaTiO}_3$ . The most efficient catalyst was  $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ . 96% of the CV disappeared after 5h of sunlight exposure.

**Keywords:** Perovskite, crystal violet, Photocatalysis, Barium strontium titanate.