

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

**Université Mohammed Seddik Ben Yahia - Jijel -**

جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل -

Faculté des Sciences Exactes et informatique

كلية العلوم الدقيقة والاعلام الالي

Département : Chimie

قسم الكيمياء



**Mémoire de fin d'études**

En vue de l'obtention du diplôme : **Master Académique en chimie**

**Option : Chimie des matériaux**

**Thème :**

**Synthèse et étude photo-catalytique d'un oxyde mixte à base de fer et de calcium dopé par les éléments (Zn, Ni).**

**Présenté par :**

BOUNAR MOHAMED CHERIF

DJEMAI OUSSAMA

**Devant les membres de jury :**

**M<sup>me</sup> H.Boucheloukh**

Présidente

MCA Univ.de Jijel

**M<sup>lle</sup> W.Remache**

Examinatrice

MCA Univ.de Jijel

**M<sup>me</sup> S.Bensam**

Encadreur

MAA Univ.de Jijel

**Année Universitaire 2021- 2022**

## **Remerciements**

Avant tout, nous remercions Dieu pour tout le courage et la force qu'il nous avoir donné pour faire ce travail.

Nos remerciements spéciaux vont au **Mme.Bensam Souad**, notre encadreur de mémoire pour sa gentillesse, pour ses conseils.

Nous remercions **Mme.Bouchloukh Hadjira** d'avoir fait l'honneur de présider notre jury.

Nos remerciements vont également à **Mlle.Remach Wassila** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous exprimons également notre gratitude à **Mlle. Aoun Narimene** pour l'assistance pratique, soutien moral et encouragements.

Nous' adressons nos remerciements également à tous membres de laboratoire, techniciens et ingénieurs avec qui nous avoir eu le plaisir de travailler.

Merci à toutes nos familles et surtout nos parents, merci à tous qui nous' aidé sans exception. Nous les remercier pour leur soutien permanent.

Enfin, nous remercions, tous les amis et les collègues, toutes les personnes qui nous avoir encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci...

# *Dédicace*

**A mes très chers parents**

***A mes très chers parents, aucun mot ne saurait exprimer à sa juste valeur le dévouement et le profond respect que je porte envers vous. Rien au monde ne pourrait compenser tout ce que vous avez fait pour moi. Que ce travail soit le témoignage de ma gratitude et de mon grand amour. Que DIEU vous accorde, santé, bonheur et prospérité.***

**A mes sœurs**

***Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Merci pour l'aide et le soutien que vous m'avez accordé. Je vous prie de trouver dans ce travail, l'expression ma profonde gratitude.***

**A toute ma famille et mes amies**

**A tous ceux qui me sont chers**

**MOHAMED CHÉRIF**

# **DÉDICACE :**

**A MES CHERS PARENTS, POUR TOUS LEURS SACRIFICES, LEUR AMOUR,  
LEUR TENDRESSE, LEUR SOUTIEN ET LEURS PRIÈRES TOUT AU LONG DE  
MES ÉTUDES,**

**MA CHÈRE SŒUR... POUR SES ENCOURAGEMENTS CONSTANTS ET SON  
SOUTIEN MORAL,**

**A MES CHERS FRÈRES, ..... POUR LEUR APPUI ET LEUR ENCOURAGEMENT,**

**A TOUTE MA FAMILLE, A TOUS MES AMIS(E) POUR LEUR SOUTIEN TOUT AU  
LONG DE MON PARCOURS UNIVERSITAIRE,**

**QUE CE TRAVAIL SOIT L' ACCOMPLISSEMENT DE VOS VŒUX TANT  
ALLÉGUÉS, ET LE FUT DE VOTRE SOUTIEN INFALLIBLE,**

**MERCI D' ÊTRE TOUJOURS LÀ POUR MOI.**

**OUSSAMA.**

---

## SOMMAIRE



Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale : .....	1
Référence : .....	3

## CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.1. Généralités sur les oxydes mixtes : .....</b>	<b>4</b>
<b>I.2. Les structures des oxydes mixtes .....</b>	<b>4</b>
<b>I.3. Classification des oxydes mixtes.....</b>	<b>5</b>
<b>I.3.1. Classification chimique :.....</b>	<b>5</b>
<b>I.3.2. Classification structurale :.....</b>	<b>6</b>
I.3.2.1. Les oxyde de structure pérovskite : .....	6
I.3.2.2. Les oxydes de structure spinelles : .....	7
I.3.2.3. Les oxydes de structure pyrochlores : .....	8
<b>I.4. Les propriétés des oxydes : .....</b>	<b>9</b>
<b>I.4.1. Propriétés électriques : .....</b>	<b>9</b>
<b>I.4.2. Propriétés magnétiques : .....</b>	<b>9</b>
<b>I.5. Méthodes de préparation d'oxydes mixtes :.....</b>	<b>9</b>
<b>I.5.1. Synthèse par voie solide :.....</b>	<b>10</b>
I.5.1.1 Mécanisme réactionnels : .....	10
I.5.1.2. Les inconvénient de la méthode solide : .....	13
<b>I.5.2. Synthèse par voie humide :.....</b>	<b>13</b>
I. 5.2.1. La méthode sol-gel : .....	13
I.5.2.1.1. Principe :.....	14
I.5.2.1.3. Procédés de dépôt : .....	18
Traitement thermique :.....	19
I.5.2.1.4. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel :.....	20
I.5.2.2. La méthode de Co-précipitation : .....	20
I.5.2.2.1. Mécanisme réactionnels de la méthode Co-précipitation :.....	21
<b>I.6. Méthodes d'éliminations :.....</b>	<b>21</b>
<b>I.6 .1. Adsorption : .....</b>	<b>21</b>
I.6 .1.1. définition :.....	22
I.6.1.2. Les types d'adsorption :.....	22
I.6 .1.2.1. La chimisorption :.....	22
I.6.1.2.2. L'adsorption physique :.....	22

I.6.1.3. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant : .....	22
I.6.1.4. Les adsorbants : .....	23
<b>I.6.2. Photo catalyse : .....</b>	<b>24</b>
I.6.2.1. Mécanisme de photo catalyse : .....	24
I.6.2.2. Typologie : .....	25
I.6.2.3. Photo catalyse en présence des rayonnements : .....	26
I.6.2.4. Les facteurs influençant la réaction photo catalytique : .....	26
I.6.2.4.1. Influence du flux lumineux : .....	26
I.6.2.4.2. Concentration du polluant : .....	26
I.6.2.4.3. Influence de la longueur d'onde $\lambda$ : .....	26
I.6.2.4.4. Influence du Ph : .....	27
I.6.2.4.5. La température : .....	27
I.6.2.4.6. Masse du semi-conducteur : .....	27
I.6.2.5. Les avantages de la photo catalyse : .....	27
I.6.2.5. Applications de la photo catalyse : .....	28
<b>I.6.3. La photolyse : .....</b>	<b>28</b>
I.6.3.1. La photolyse directe : .....	28
I.6.3.2. La photosensibilisation : .....	29
<b>I.7. Les semi-conducteurs : .....</b>	<b>30</b>
<b>I.7.1. Introduction : .....</b>	<b>30</b>
<b>I.7.2. Généralités sur les semi-conducteurs : .....</b>	<b>30</b>
<b>I.7.3. Les types des semi-conducteurs : .....</b>	<b>31</b>
I.7.3.1. Semi-conducteur intrinsèque : .....	31
I.7.3.2. Semi-conducteur extrinsèque : .....	31
I.7.3.2.1. Semi-conducteur de type N : .....	32
I.7.3.2.2. Semi-conducteur de type P : .....	32
<b>I.7.4. Mécanisme de conduction dans les semi-conducteurs : .....</b>	<b>33</b>
<b>I.7.4.1. Structure cristalline d'un semi-conducteur : .....</b>	<b>34</b>
I.7.4.1.1. Structure Zinc Blende : .....	34
I.7.4.1.2. Structure Wurtzite : .....	34
I.7.4.1.3. Structure de Rocksalt : .....	34
<b>I.7.5. Propriété de semi-conducteur : .....</b>	<b>35</b>
I.7.5.1. Propriétés électroniques : .....	35



I.7.5.2. Propriétés optiques : .....	35
<b>I.7.6. Applications des semi-conducteurs : .....</b>	<b>36</b>
I.7.6.1. Applications en électronique : .....	36
I.7.6.2. Applications optoélectroniques : .....	36
<b>I.8. Techniques d'analyses : .....</b>	<b>37</b>
<b>I.8.1. Diffraction des rayons X : .....</b>	<b>37</b>
I.8.1.1. Principe : .....	37
<b>I.8.2. Spectrophotométrie UV-Vis : .....</b>	<b>38</b>
I.8.2.1. Le principe d'UV visible : .....	40
<b>I.8.3. BET : .....</b>	<b>42</b>
<b>Références : .....</b>	<b>45</b>

## **CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE**

<b>II.1. Elaboration d'oxydes mixtes : .....</b>	<b>50</b>
<b>II.1.1. Méthode d'élaboration des oxydes mixtes : .....</b>	<b>50</b>
<b>II.2. Application dans le domaine de la catalyse : .....</b>	<b>52</b>
<b>II.2.1. Détermination du gap optique : .....</b>	<b>52</b>
<b>II.3. Choix des polluants : .....</b>	<b>52</b>
<b>II.3.1. Cristal violet : .....</b>	<b>52</b>
II.3.1.1. Domaine d'utilisation : .....	52
II.3.1.2. Propriété : .....	53
<b>II.3.2. Rose Bengale : .....</b>	<b>54</b>
II.3.2.1. Domaine d'utilisation : .....	54
II.3.2.2. Propriété : .....	55
<b>II.4. Méthodes expérimentales en photochimie : .....</b>	<b>56</b>
<b>II.4.1. Préparation des solutions : .....</b>	<b>56</b>
<b>II.4.2. Spectre UV-Visible et détermination de <math>\lambda_{max}</math> : .....</b>	<b>56</b>
<b>II.4.3. Choix du meilleur adsorbant : .....</b>	<b>57</b>
<b>II.4.4. Cinétique d'adsorption : .....</b>	<b>57</b>

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

<b>III.1. Détermination du gap optique : .....</b>	<b>58</b>
<b>III.2. Stabilité des solutions polluées : .....</b>	<b>59</b>
<b>III.3. Les courbes d'étalonnages des polluants : .....</b>	<b>60</b>
<b>III.3.1. courbe d'étalonnage de CV : .....</b>	<b>60</b>

<b>III.3.2. courbe d'étalonnage de RB :</b> .....	<b>61</b>
<b>III.4. adsorption du CV / RB sur <math>\text{CaFe}_2\text{O}_4</math> :</b> .....	<b>62</b>
<b>III.5. Adsorption à l'obscurité sur les 3 échantillons choisis :</b> .....	<b>64</b>
<b>III.5.1. Cas de CV :</b> .....	<b>64</b>
<b>III.5.2. Cas de RB :</b> .....	<b>65</b>
<b>III.6. La photolyse :</b> .....	<b>67</b>
<b>III.7. La photo catalyse :</b> .....	<b>68</b>
<b>III.7.1. Cas de CV:</b> .....	<b>68</b>
<b>III.7.2. Cas de RB:</b> .....	<b>70</b>
<b>III.8. Comparaison des résultats de la photolyse et de la photo catalyse :</b> .....	<b>71</b>
<b>III.8. 1. Cristal Violet :</b> .....	<b>71</b>
<b>III.8. 2. Rose Bengale :</b> .....	<b>72</b>
<b>Conclusion générale :</b> .....	<b>74</b>

**Résumé**

---

## Liste des figures



<b>CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>		
<b>Figure I.1 :</b>	Maille élémentaire de la structure pérovskite $ABO_3$	7
<b>Figure I.2 :</b>	Structure spinelle	8
<b>Figure I.3 :</b>	Structure pyrochlore	8
<b>Figure I.4 :</b>	Schéma de cycle de calcination.	11
<b>Figure I.5 :</b>	Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.	12
<b>Figure I.6 :</b>	Diversité des matériaux sol-gel et leurs mises en forme.	15
<b>Figure I.7 :</b>	Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques	16
<b>Figure I.8 :</b>	Dépôt de couches minces par trempage tirage	19
<b>Figure I.9 :</b>	Les quatre étapes du dépôt par centrifugation	19
<b>Figure I.10 :</b>	Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.	20
<b>Figure I.11 :</b>	Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.	23
<b>Figure I.12 :</b>	Schéma présente principe de la photo catalyse.	25
<b>Figure I.13 :</b>	Semi-conducteur intrinsèque : à chaque électron de la bande de Conduction correspond un trou de la bande de valence	31
<b>Figure I.14 :</b>	Dopage de type N	32
<b>Figure I.15 :</b>	Diagramme de bande d'énergie pour un semi-conducteur de type N	32
<b>Figure I.16 :</b>	Dopage de type P	33
<b>Figure I.17 :</b>	Diagramme de bande d'énergie pour un semi-conducteur de type p.	33
<b>Figure I.18 :</b>	Structure Zinc-Blende (ZB).	34
<b>Figure I.19 :</b>	Structure Wurtzite(w).	34
<b>Figure I.20 :</b>	Structure Rocksalt (NaCl).	35

<b>Figure I.21</b>	Les propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications.	36
<b>Figure I.22 :</b>	Principe de diffraction des rayons X	38
<b>Figure I.23 :</b>	Principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	40
<b>Figure I.24 :</b>	Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée.	41
<b>Figure I.25 :</b>	Principe du fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible	42
<b>Figure I.26 :</b>	Classification des isothermes d'adsorption.	43
<b>Figure I.27 :</b>	Formation de la monocouche sur la surface du solide.	43
<b>CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE</b>		
<b>Figure II.1 :</b>	Four à moufle sous air LINN HIGH THERM GMBH WERK II "MUFELOFEN LM 213.07 mit Regler G 400"	50
<b>Figure II.2 :</b>	Organigramme résumant les étapes de préparation des poudres d'oxydes mixtes $\text{CaFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ et $\text{CaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_y$	51
<b>Figure II.3 :</b>	Spectre UV/Visible du Cristal violet.	54
<b>Figure II.4 :</b>	Spectre UV/Visible du Rose Bengale.	56
<b>Figure II.5 :</b>	Spectrophotomètre SHIMADZU UV.1800	57
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>		
<b>Figure III.1 :</b>	Tracé d'Eg pour les 3 échantillons choisis.	58
<b>Figure III.2 :</b>	Tracé des courbes de stabilité des solutions du RB et CV.	59
<b>Figure III.3 :</b>	Solutions du CV de différentes concentrations.	60
<b>Figure III.4 :</b>	La courbe d'étalonnage du CV.	61
<b>Figure III.5 :</b>	La courbe d'étalonnage du RB.	62

<b>Figure III.6 :</b>	Tracé des courbes de l'adsorption RB et CV sur $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .	63
<b>Figure III.7 :</b>	Tracé des courbes de l'adsorption du CV sur les 3 échantillons.	65
<b>Figure III.8 :</b>	Tracé des courbes de l'adsorption du RB sur les 3 échantillons.	67
<b>Figure III.9 :</b>	Tracé de courbe de l'absorbance du CV / RB à la lumière solaire.	68
<b>Figure III.10 :</b>	Tracé des courbes de l'adsorption du CV sur les 3 échantillons à la lumière solaire.	69
<b>Figure III.11 :</b>	Tracé des courbes de l'adsorption du RB sur les 3 échantillons à la lumière solaire.	71
<b>Figure III.12 :</b>	Tracé des courbes de la photolyse et de la photo catalyse de CV.	72
<b>Figure III.13 :</b>	Tracé des courbes de la photolyse et de la photo catalyse de RB.	73

---

## Liste des tableaux



## Liste des tableaux

<b>CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>		
<b>Tableau 1.1 :</b>	Rayons ioniques	5
<b>Tableau I.2 :</b>	relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation	5
<b>Tableau I.3 :</b>	comparaison entre les méthodes de synthèse.	21
<b>CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE</b>		
<b>Tableau II.1 :</b>	les propriétés physique /chimique de CV	53
<b>Tableau II.2 :</b>	les propriétés physique /chimique de RB.	55
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>		
<b>Tableau III.1 :</b>	représenté les valeurs d'Eg.	59
<b>Tableau III.2 :</b>	représenté les valeurs d'absorbance de RB et CV.	59
<b>Tableau III.3 :</b>	représenté les valeurs d'absorbance théoriques et expérimentales de CV en fonction des concentrations.	60
<b>Tableau III.4 :</b>	représenté les valeurs d'absorbance théoriques et expérimentales de RB en fonction des concentrations.	61
<b>Tableau III.5 :</b>	représenté les valeurs de l'adsorption de CV et RB sur CaF <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	63
<b>Tableau III.6 :</b>	représenté les valeurs de l'adsorption à l'obscurité du CV sur les 3 échantillons choisis.	64
<b>Tableau III.7 :</b>	représenté les valeurs de l'adsorption à l'obscurité du RB sur les 3 échantillons choisis.	66
<b>Tableau III.8 :</b>	représenté les valeurs de C/C <sub>0</sub> du CV / RB à la lumière solaire.	67
<b>Tableau III.9 :</b>	représenté les valeurs de l'adsorption à la lumière solaire du CV sur les 3 échantillons choisis.	69
<b>Tableau III.10 :</b>	représenté les valeurs de l'adsorption à la lumière solaire du RB sur les 3 échantillons choisis.	70
<b>Tableau III.11 :</b>	représenté le pourcentage de dégradation du CV par la photo catalyse.	71

---

## **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale :

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous Avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1].

Certains polluants importants sont les colorants. une fois dissouts dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter, car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rendent plus stables et difficiles à être biodégradé [2, 3]. ils peuvent donc constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter plus que possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales [4, 5]. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques et difficilement biodégradables [6, 7]. La complexité chimique et la diversité des colorants rendent les traitements dits "traditionnels" insuffisants pour être efficaces [8]. Les Procédés d'Oxydation avancée (POA) sont en plein développement à l'heure actuelle pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes [9].

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollué tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ...etc [10].

Dans une vision de respect de l'environnement et d'économie de temps et d'énergie, de nouveaux procédés de synthèses organiques se sont développés. Les plus importants sont ceux

qui utilisent des catalyseurs solides non toxiques et réutilisables pour synthétiser les molécules désirées avec des rendements quantitatifs et une sélectivité totale, dans des conditions opératoires douces. Ces catalyseurs sont actuellement utilisés dans le domaine de l'adsorption et de la photo catalyse.

Le présent travail a été scindé en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre, est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les oxydes mixtes, méthodes de préparations, leur application dans le domaine de la catalyse et d'autre part les différentes techniques de leur caractérisation.
- ✓ Le seconde chapitre a pour vocation de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail, à savoir l'élaboration d'oxyde mixtes de formule générale  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  dopé par Ni et Zn, les techniques de caractérisation utilisées et le test catalytique.
- ✓ Au troisième chapitre, les résultats sont présentés avec les commentaires correspondants.
- ✓ En fin, le travail se termine par une conclusion générale résumant les plus Importants des résultats obtenus.

---

## RÉFÉRANCES



**Références :**

- [1] V. Gupta, "Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review," *Journal of environmental management*, vol. 90, pp. 2313-2342, 2009.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhádi, and G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review," *Environment international*, vol. 30, pp. 953-971, 2004.
- [3] H. S. Rai, M. S. Bhattacharyya, J. Singh, T. Bansal, P. Vats, and U. Banerjee, "Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment," *Critical reviews in environmental science and technology*, vol. 35, pp. 219-238, 2005.
- [4] M. Doğan and M. Alkan, "Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite," *Chemosphere*, vol. 50, pp. 517-528, 2003.
- [5] G. Annadurai, R.-S. Juang, and D.-J. Lee, "Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions," *Journal of hazardous materials*, vol. 92, pp. 263-274, 2002.
- [6] C. L. Jenkins, "Textile dyes are potential hazards," *Journal of environmental health*, vol. 40, pp. 256-263, 1978.
- [7] R. A. Damodar, K. Jagannathan, and T. Swaminathan, "Decolourization of reactive dyes by thin film immobilized surface photoreactor using solar irradiation," *Solar Energy*, vol. 81, pp. 1-7, 2007.
- [8] F. P. Van der Zee, G. Lettinga, and J. A. Field, "Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge," *Chemosphere*, vol. 44, pp. 1169-1176, 2001.
- [9] L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, and V. Belgiorno, "Degradation of diclofenac by TiO<sub>2</sub> photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays," *Water research*, vol. 43, pp. 979-988, 2009.
- [10] A.-N. A. El-Hendawy, S. Samra, and B. Girgis, "Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 180, pp. 209-221, 2001.

---

## **CHAPITRE I :ÉTUDE BIBLIOGRAPHIOUE**



## I. 1. Généralités sur les oxydes mixtes :

Les oxydes mixtes (appelés aussi oxydes métalliques ou matériaux inorganiques) sont des substances d'une grande importance pratique, ils constituent de nombreux minerais, ils interviennent dans de nombreuses réactions, et un certain nombre d'entre eux sont produits par l'industrie pour pouvoir utiliser certaines de leurs propriétés (oxydes réfractaires, pigments, propriétés catalytiques, acides, basiques,...etc.). Nous avons pu voir que leurs propriétés physiques et chimiques se comprennent, ou au moins se décrivent, grâce à un nombre restreint de concepts tels que leurs réactivités et leurs structures.

Le mot « oxydes métalliques » est général, bien qu'il existe plusieurs types suivant le nombre de métaux du matériau à savoir les oxydes mixtes binaires, ternaires, quaternaires. Parfois plusieurs méthodes mènent à la production d'un même matériau. La divergence a pour but de réduire le coût et d'obtenir des matériaux de haute qualité (la granulométrie, la surface spécifique, les propriétés magnétiques, etc.)

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

Bien qu'il existe plusieurs types suivant le nombre de métaux du matériau à savoir les oxydes mixtes binaires, ternaires, quaternaires, parfois plusieurs méthodes mènent à la production d'un même matériau[1].

## I. 2. Les structures des oxydes mixtes

Certaines structures « parfaites », dites prototypiques, se rencontrent fréquemment parmi les oxydes métalliques. Pour toutes les structures des oxydes métalliques, le rayon de l'anion oxyde est supérieur à celui des cations (**tableau I.1**). Il s'ensuit que les cations se logent toujours dans des sites cristallographiques (tétraédriques et octaédriques) du réseau des ions oxydes.

**Tableau 1. 1.** Rayons ioniques [2].

Ion	Al <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>
Rayon/nma	0.053	0.061	0.064	0.078	0.086	0.11	0.14

Le rayon d'O<sup>2-</sup> est plus gros que les rayons des cations métalliques. Par exemple, la structure des oxydes TiO, VO, CrO, MnO, FeO, CoO, et NiO est du type NaCl [3]. Les ions oxyde constituent un réseau cubique à faces centrées, définissant en particulier quatre sites octaédriques par maille. Un ion métallique occupe chacun de ces sites.

Le rapport entre le rayon du cation et celui de l'anion vaut 0,61 dans le cas de TiO, valeur acceptable pour un environnement octaédrique (**tableau I.2**). Rappelons qu'au sein d'une maille cristallographique, le cation doit toujours être plus gros que la taille du site qui le contient afin que les anions qui l'entourent ne soient pas en contact. Il en résulterait une répulsion électrostatique trop déstabilisante.

**Tableau I.2.** relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation [4].

<b>Rapport r+/r</b>	> 1	1-0,732	0,732-0,414	0,414-0,225
<b>Environnement</b>	dodécaédrique	cubique	octaédrique	Tétraédrique
<b>Coordinance</b>	12	8	6	4

### I. 3. Classification des oxydes mixtes

Deux classifications sont possibles. L'une fondée sur la réaction acido-basique des oxydes, l'autre sur leurs caractéristiques structurale.

#### I. 3.1. Classification chimique :

L'étude des propriétés très variées des oxydes métalliques a conduit à distinguer cinq grandes catégories :

**A. Les oxydes acides :**

Ce sont généralement des oxydes des métaux où la valence du métal est normalement élevée. Ces oxydes réagissent avec les solutions d'hydroxydes alcalins pour donner des sels très rarement stables. Ce sont toujours des oxydants ( $K_2CrO_4$ ,  $Mn_2O_7$ ).

**B. Les oxydes basiques :**

Ils donnent avec les acides un sel et de l'eau ; ce sont des oxydes qui contiennent le moins d'oxygène :  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MnO$ .

**C. Les oxydes amphotères (ou indifférents)**

Ils possèdent un comportement basique au contact des acides et un comportement acide au contact des bases,  $ZnO$  donne un sel de zinc  $ZnCl_2$  ou zincate ( $Na_2ZnO_2$ ) suivant les cas ; de même pour  $Al_2O_3$ .

**D. Les oxydes salins :**

Ce sont ceux dans lesquels l'élément antagoniste de l'oxygène est considéré comme ayant deux nombres différents d'oxydation : ainsi  $Pb_3O_4$  ou  $Pb_2^{II}Pb^{IV}O_4$  l'oxyde de plomb (II, IV), que l'on a appelé "plombate plombeux", ou encore  $Fe_3O_4$  ou  $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$  l'oxyde de fer (II, III), que l'on a appelé oxyde salin ou ferrite ferreux.

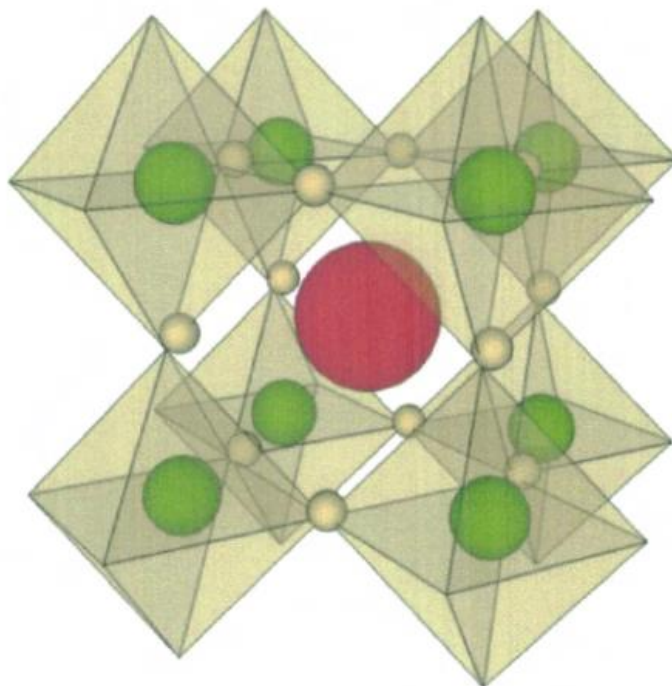
**E. Les sous-oxydes :**

Ils se décomposent spontanément ou par chauffage en donnant un oxyde supérieur à l'élément autre que l'oxygène.

(Exemple : L'oxyde cuivreux  $Cu_2O$ )[5].

**I. 3.2. Classification structurale :****I. 3.2.1. Les oxyde de structure pérovskite :**

Générale  $ABO_3$  est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Elle est caractérisée par l'association de gros cations A (alcalins, alcalinoterreux ou terres rares) et de cations B de métaux de transitions plus petits, respectivement situés au centre de la cavité formée par huit octaèdres d'oxygène et au centre de chaque octaèdre d'oxygène (**figure 1.1**). Suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ , il y a alternance des plans AO et  $B_2O_2$ . Les quasi-totalités des éléments du tableau de Mendeleïev peuvent prendre place au sein de cette structure.



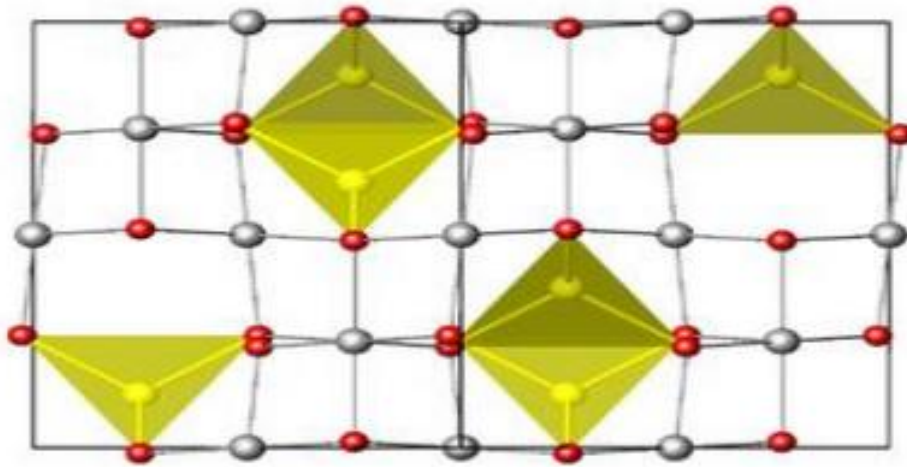
**Figure I.1** : Maille élémentaire de la structure pérovskite  $ABO_3$ [6].

### I. 3.2.2. Les oxydes de structure spinelles :

**Definition :** Des oxydes de formules  $AB_2O_4$  où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe des spinelles formés des cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$  (cas de  $Co_3O_4$ ) et des spinelles formés des cations  $A^{+4}$  et  $B^{+2}$  (cas de  $MnCo_2O_4$ ).

La structure spinelle a été déterminée par Bragg (1915) [7] et Nishikawa (1915) ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [8, 9]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$ . La structure cristalline commune de composition type  $AB_2O_4$  où A est un cation en sites tétraédriques (entouré de 4 oxygènes) et B, un cation en sites

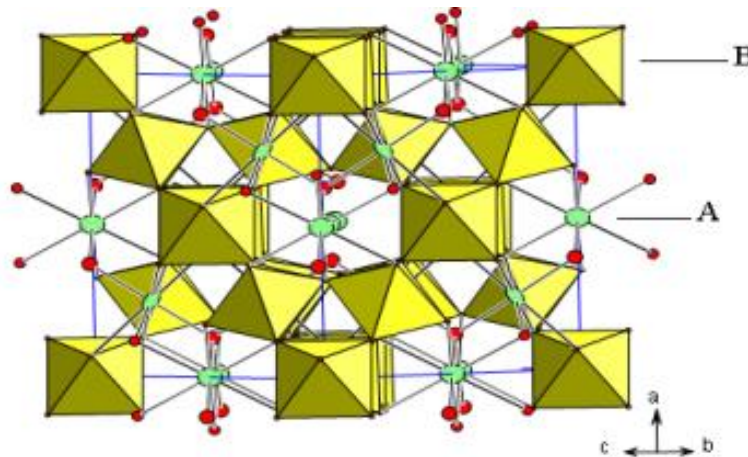
octaédriques (entouré de 6 oxygènes). Ce type de structure cubique compacte est souple et stable sur une large gamme de pression et de température.



**Figure I.2 :** Structure spinelle 8

### I. 3.2.3. Les oxydes des structures pyrochlores :

De formule  $A_2B_2O_7$  où A est un cation au degré d'oxydation +3 est B au degré d'oxydation +4, par exemple :  $Bi_2Ru_2O_7$ ,  $La_2Zr_2O_7$ . Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [10].



**Figure I.3 :** Structure pyrochlore

## **I. 4. Les propriétés des oxydes :**

### **I. 4.1. Propriétés électriques :**

Les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition sont régis par le comportement des électrons externes des cations, c'est-à-dire ceux placés dans les couches périphériques. Deux grandes théories limites peuvent décrire les électrons périphériques dans les solides : la théorie des électrons collectifs (théorie des bandes) et la théorie des électrons localisés

- Théorie des électrons collectifs : est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des «bandes» d'énergie interdites.
- Théorie des électrons localisés : considère que les orbitales atomiques se recouvrant des atomes participant à la liaison forment une liaison chimique. En raison du recouvrement, il est très probable que les électrons soient localisés dans la région de la liaison [11].

### **I. 4.2. Propriétés magnétiques :**

Le paramagnétisme s'interprète par les propriétés des atomes au sein, par exemple, de complexes dont le cation métallique possède des électrons non appariés. En ce qui concerne les solides, les propriétés de ferromagnétisme, d'antiferromagnétisme ou de ferrimagnétisme sont des propriétés qui font intervenir l'alignement (ou l'anti-alignement) coopératif d'un grand nombre de spin dans un domaine constitué de milliers d'atomes. Ces propriétés se manifestent en dessous d'une température dite température de Curie (ou température de Néel pour les composés antiferromagnétiques). L'aimantation d'un échantillon ferromagnétique n'est pas linéairement proportionnelle au champ appliqué, et un phénomène d'hystérésis apparaît. L'aimantation résultante de l'application d'un champ magnétique à l'échantillon demeure, même à champ nul. L'échantillon est alors un aimant permanent [12].

## **I. 5. Méthodes de préparation d'oxydes mixtes :**

La morphologie, la microstructure et les propriétés physicochimiques, d'un matériau dépend fortement de la méthode de préparation. En générale, dans la chimie des solides, on trouve deux méthodes principales de synthèse ; la méthode solide et la méthode humide. Dans

ces deux méthodes on peut trouver : la méthode solide, la méthode sol-gel, la méthode des précurseurs et de Co-précipitation, la méthode de lyophilisation, la voie hydro thermique, la méthode de pulvérisation, la synthèse par micro-ondes, etc. Les trois premières méthodes d'élaboration sont les plus utilisées dans la chimie et la physique des solides.

### I. 5.1. Synthèse par voie solide :

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste en une réaction à l'état solide d'un mélange de poudre (mélange oxyde ou de carbonate de métaux). Ce mélange est porté à des températures de calcination très élevées pour permettre l'inter diffusion des ions à l'intérieur du solide et d'obtenir un corps homogène ; les particules formées et l'aire spécifique ont une très faible activité électrocatalytique [11] .

Ce procédé de fabrication est très économique. Les poudres obtenues ne sont pas toujours homogènes et la réaction est parfois incomplète. Néanmoins, cette méthode par calcination est très largement utilisée pour la synthèse de poudres. Celles-ci sont pressées pour fabriquer des céramiques massives ou mélangées à des produits organiques pour former une pâte qui sera étalée pour former des couches épaisses [13] .

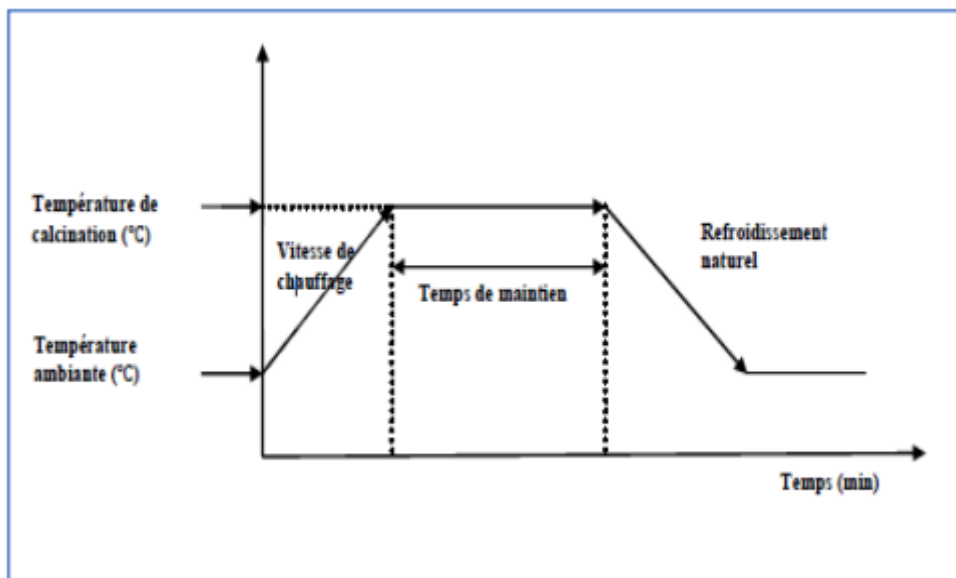
#### I. 5.1.1 Mécanisme réactionnels :

**A. Choix des produits de départ :** Les matières premières Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [14].

**B. Broyage :** Le mélange des oxydes, appelés aussi précurseurs, se fait en milieu acétonique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, cela pendant deux heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80°C dans une étuve pendant deux heures, devenue poudre, elle est alors broyée dans un mortier en verre pendant six heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction par diffusion solide /solide plus rapide. Le choix de l'acétone est basé sur le fait que

celui-ci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange [15].

**C. Calcination :** Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique[16, 17]. On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. La calcination se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four.



**Figure I.4 :** Schéma de cycle de calcination.

**D. Rebroyage :** Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées[18].

**E. La mise en forme :** Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores inter-granulaires de la poudre initiale. Pour cette



présente étude, nous avons utilisé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse (**Figure 2.2**). Les pastilles obtenues présentent généralement des défauts (fissures, éclatements,...), et les plastifiants organiques comme l'alcool polyvinyle (APV) sont souvent utilisés pour y remédier. L'APV est un liant pouvant favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres, homogénéiser la pression lors de cette mise en forme, et augmenter la tenue en crue de la pastille. Il est en général incorporé dans la poudre en petite quantité, sa combustion entraînant une certaine porosité [14, 19, 20].



**Figure I.5** : Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

**F. Frittage** : Processus physico-chimique par lequel une poudre de fines particules est consolidée en dessous de sa température de fusion (entre 0,6 et 0,8  $T_f$ ) en un matériau massif, résistant, plus ou moins compact [21].

Dans ce but, les matériaux sont soumis à 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 recherchée. Au cours de cette réaction il y a un dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

### **I. 5.1.2. Les inconvénient de la méthode solide :**

#### ❖ Hautes températures :

Grandes dépenses d'énergie, Composé désiré peut être instable à haute température.

#### ❖ Lenteur des réactions.

Car réaction à l'état solide, Broyage minutieux pour avoir très fines particules réactives

#### ❖ Possible hétérogénéité de composition du produit [21].

#### ❖ Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).

#### ❖ Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée [22].

### **I. 5.2. Synthèse par voie humide :**

La méthode humide dite « la chimie douce » permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des précurseurs et des poudres avec comme avantages, l'homogénéité et l'uniformité de la forme des particules[23].

Dans ce type de préparation on a deux méthodes :

#### **I.5.2.1. La méthode sol-gel :**

Cette méthode de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle. Il compte parmi les voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique. Il est aujourd'hui le plus utilisé pour la synthèse des poudres nanométriques. Elle se fait par réaction d'hydrolyse et de condensation de précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées : les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures,...) et les métal-organiques (alcoxydes, acétates,...) c'est la polymérisation du précurseur qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état

de gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces de Xérogel. Enfin un traitement thermique conduit à la densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité[24].

Bref c'est la formation de matériaux minéraux à partir de solutions et via un gel

❖ **Sol** : suspension de particules colloïdales dans un liquide

Particules 1 à 1000 nm - gravitation < forces de dispersion (charges de surface) [21].

❖ **Gel** : solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou polymérique (Gels physiques, Gels chimiques)

- Le gel sec c'est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage)[25] .
- Les xérogels : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [26].
- Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité[22].

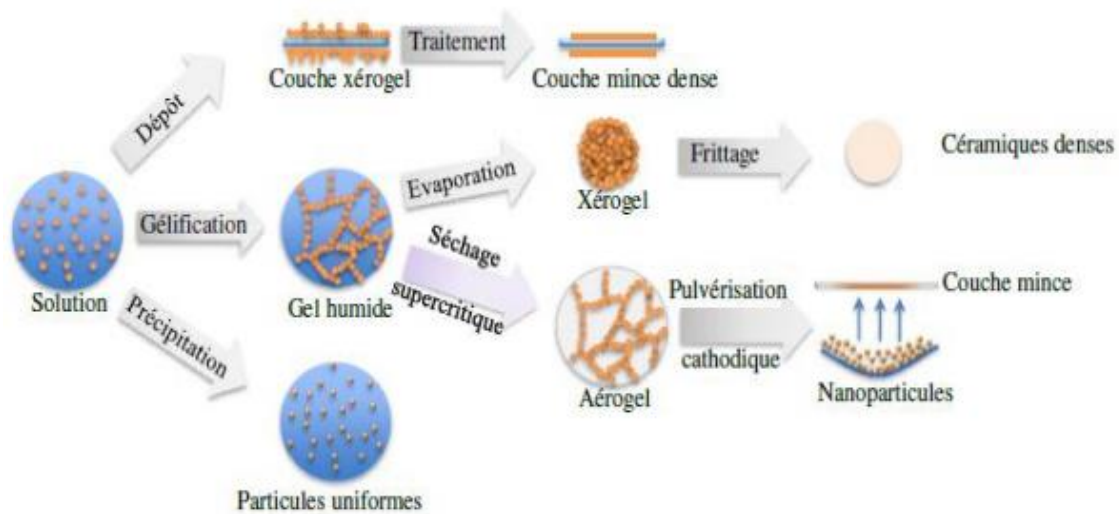
❖ Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures [25].

### I. 5.2.1.1. Principe :

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : Une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques, le plus souvent à basses températures, d'où le terme de chimie «douce»[24] .

Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux.

On conçoit alors aisément que les solides de basse dimensionnalité, construits à partir d'un empilement de feuillets ou d'une juxtaposition de fibres soient des matériaux de choix pour les procédés sol-gel. En effet, la viscosité ajustable des sols et des gels permet d'élaborer facilement des films par trempage, pulvérisation ou spin-coating et ainsi augmenter considérablement l'anisotropie initiale du matériau, tout en améliorant très largement la réactivité chimique.



**Figure I.6 :** Diversité des matériaux sol-gel et leurs mises en forme.

### I. 5.2.1.2. Mécanismes réactionnels [27, 28]:

La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoxy électro-attracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux instaurations de coordinance. Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes (l'hydrolyse et la condensation) :

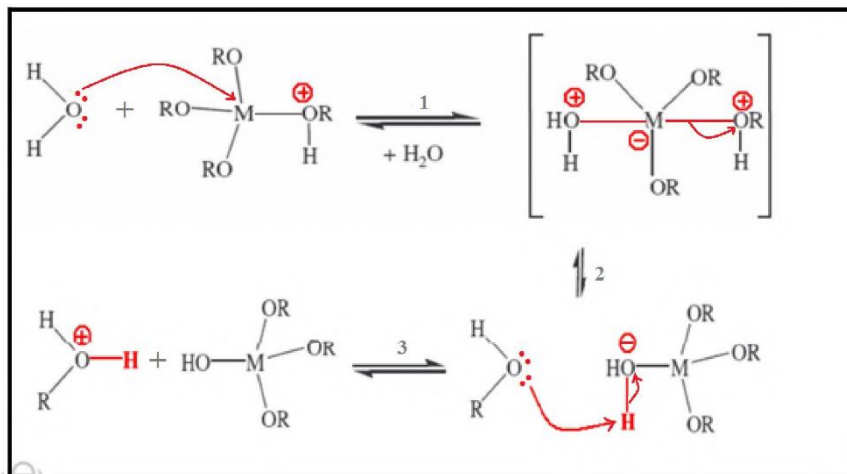
#### A. L'hydrolyse :

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles :



Le mécanisme réactionnel est une substitution nucléophile du type SN2 d'un ligand -OH à un ligand -OR [29], la **figure I.7** montre les étapes d'hydrolyse pour un alkoxyde métallique ; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (R-OH) (étape 3). La vitesse de la substitution nucléophile dépend d'une part de l'insaturation de coordination du centre métallique M dans l'alkoxyde, qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N de l'atome métallique dans l'oxyde et son état d'oxydation z. Plus (N-z) est élevé, plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1)

est faible, plus grande est la capacité du proton à être transféré dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible.



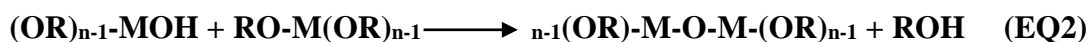
**Figure I.7 :** Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques[29].

## B. La condensation :

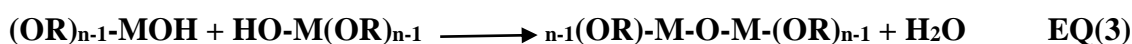
Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont, au cours de la condensation par les mécanismes d'alcoxolation ou l'oxolation[30], entraîner la création des ponts M-O-M.

L'alcoxolation est une réaction dans laquelle une molécule d'alcool est éliminée lors de la condensation. Il en résulte la formation de ponts « oxo » entre deux atomes métalliques (liaison M-O-M).

Le mécanisme réactionnel est identique à celui de l'hydrolyse en remplaçant le proton (H) par un atome métallique (M).



L'oxolation suit le même mécanisme que l'alcoxolation mais, le groupe R de la molécule partante est un proton. On aura donc élimination d'une molécule d'eau : condensation par déshydratation.



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance.

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel. La réactivité chimique des alcoxydes augmente avec la charge positive de l'atome métallique  $\delta_M$  et de l'aptitude du métal à augmenter sa coordinance et donc à former des oligomères.

## **C. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel :**

### **C.1. Nature du centre métallique et des alcoxydes [31, 32] :**

La réactivité chimique des alcoxydes métalliques à l'hydrolyse et à la condensation dépend de la charge  $\delta^+$  de l'atome de métal et de la capacité au nombre de coordination  $N$ [33]. Par conséquent, les alcoxydes des métaux de transition sont plus réactifs compte tenu de leur faible électronégativité et à l'insaturation de coordinance qui donne naissance à des intermédiaires réactionnels.

Cependant, ces alcoxydes réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau. La nature du groupe alkyl ( $-C_nH_{2n-1}$ ): influence la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation. Divers auteurs ont observé que lorsque l'encombrement stérique du groupe alkyl augmente, l'hydrolyse devient plus lente [34, 35]. En général la coordinance du métal diminue lorsque l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente [36].

### **C. 2. La température :**

Est le premier paramètre à considérer, il intervient dans la réaction chimique. Évidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

### **C. 3. Le taux d'hydrolyse :**

C'est un paramètre essentiel du procédé sol-gel, parce que les étapes de gélification ou/et de précipitation sont fortement liées à la quantité d'eau rajoutée lors de l'hydrolyse. Une quantité importante de groupements  $OH^-$  liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation [33]. Le taux d'hydrolyse est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle de l'alcoxyde métallique.

### C. 4. Le solvant [37]:

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand –OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

A ces paramètres nous pouvons ajouter le pH du milieu [38, 39], et le taux de complexation, dans le cas d'utilisations de complexant moléculaires (acide, acétylacétone...etc.) afin de diminuer la réactivité des alcoxydes des métaux de transition.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions[40] :

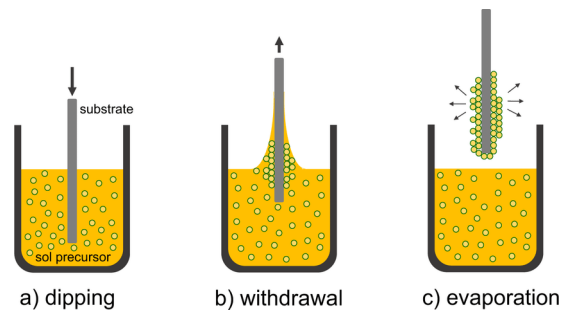
- Elle permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Elle permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO<sub>3</sub>.
- Elle permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

### I. 5.2.1.3. Procédés de dépôt :

Le dépôt par voie sol-gel peut être réalisé de deux manières différentes :

✓ **La technique « dip-coating » ou trempage-retrait :**

Elle consiste à tremper le substrat verticalement et directement dans la solution à déposer, ensuite le revêtement s'effectue par tirage lent avec une vitesse constante dans, des conditions contrôlées (**Figure I.8**).

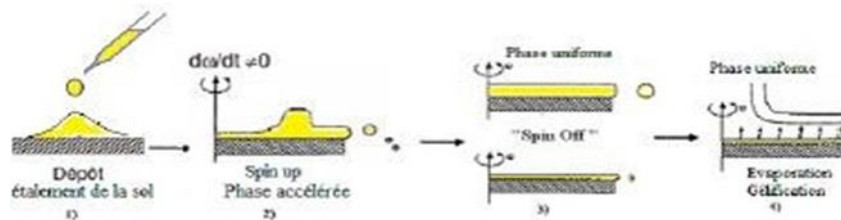


**Figure I.8 :** Dépôt de couches minces par trempage tirage [41].

Cette technique a l'avantage d'être facile à réaliser, elle permet de réaliser en une seule opération des dépôts sur les deux faces et d'obtenir un film d'épaisseur uniforme [42]. L'évolution de l'épaisseur du film dépend de la vitesse de tirage, la viscosité du sol et les conditions de dépôt (la température et l'humidité).

✓ **La technique « dip-coating » ou trempage-retrait :**

Elle consiste à verser le sol sur un substrat mis en rotation par une tournette. La force centrifuge engendrée par la rotation du substrat permet au liquide de se répartir radialement vers l'extérieur et à envelopper la totalité du substrat (**Figure I.9**)



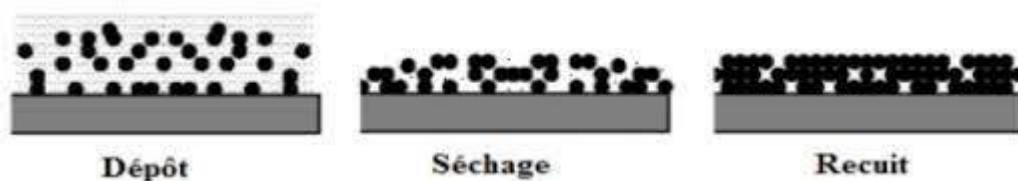
**Figure I.9 :** Les quatre étapes du dépôt par centrifugation [43].

**Traitement thermique :**

Une fois le séchage est terminé, le traitement thermique permet de densifier les couches minces et de les transformer de l'état amorphe à l'état poly-cristallin, il permet également d'éliminer les résidus de solvant, de précurseur n'ayant pas réagi et de matière non polymérisée.

Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300° C et 600° C. La température et la durée de calcination sont des paramètres importants qui influent sur les propriétés des couches minces déposées. La **figure I.10** résume l'influence du séchage et de recuit sur une couche mince déposée sur un substrat.





**Figure I.10 :** Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces [44] .

#### I. 5.2.1.4. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel :

##### ✓ Les Inconvénients :

- ❖ Apparition de craquelures et de fissures (pour les couches minces).
- ❖ Temps de procédé souvent long.
- ❖ Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité.
- ❖ Coût élevé des précurseurs organométalliques.
- ❖ Toxicité de certains précurseurs.

##### ✓ Les Avantages :

- ❖ Faible investissement en capital
- ❖ Faible épaisseur du revêtement.
- ❖ Grande pureté du produit.
- ❖ Grande maîtrise du dopage.
- ❖ Basse température du procédé.
- ❖ Composition du matériau final contrôlable à l'échelle moléculaire ce qui n'est pas le cas avec des méthodes conventionnelles.
- ❖ Facilité de production de systèmes dotés de composés multiples.

#### I. 5.2.2. La méthode de Co-précipitation :

Cette méthode est la plus ancienne dans les techniques de préparation des oxydes par voie chimique, elle se fait en solution liquide. Elle est fondée sur la précipitation simultanée de deux sels précurseurs. L'objectif de cette méthode de préparation est d'obtenir un co-précipité homogène, dans une solution sous une agitation moyenne en basant sur la répartition aléatoire des deux précurseurs dans le précipité. L'étape de recuit est nécessaire permettant l'élaboration des matériaux purs désirés. Le contrôle du pH est parfois obligatoire [45].

### I. 5.2.2.1. Mécanisme réactionnels de la méthode Co-précipitation :

- A. Co-précipitation :** Consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des hydroxydes ou des métaux qui entrent dans la composition de l'oxyde mixte attendu.
- B. Traitement thermique :** Un ou plusieurs traitements thermiques sont nécessaires afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu [46].

Le **tableau I.3** propose les principaux avantages et inconvénients de ces méthodes présentées ci-dessus.

**Tableau I.3.** Comparaison entre les méthodes de synthèse.

Les méthode	Les avantages	Les inconvénients
Voie solide	Stabilité thermique	Activité plus faible
Sol gel	Flexible, dispersion homogène, technologie mature	Solvant, résidus carbonés
Co-précipitation	Fortes surfaces, faible contamination C, stabilité thermique	Solvants, méthode dépendant de la pérovskite

## I. 6. Méthodes d'éliminations :

### I. 6.1. Adsorption :

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi

que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [47].

### **I. 6.1.1. définition :**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [48]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

### **I. 6.1.2. Les types d'adsorption :**

#### **I. 6.1.2.1. La chimisorption :**

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [49]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [50].

#### **I. 6.1.2.2. L'adsorption physique :**

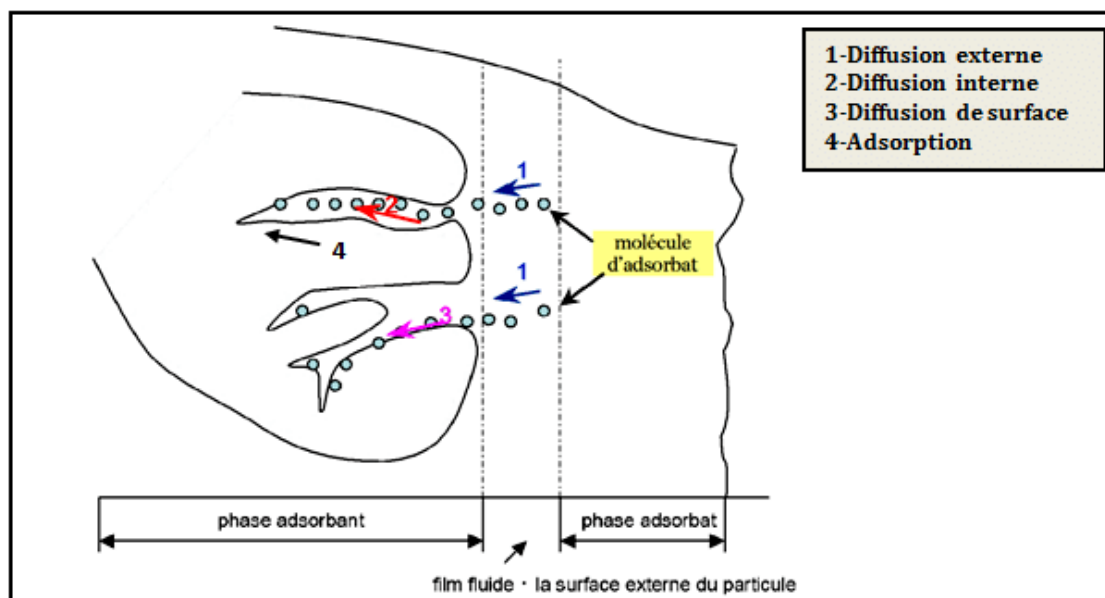
L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [49]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible)[51]. La physisorption est rapide et réversible.

### **I. 6.1.3. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant :**

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un colorant a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires[52, 53] .

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes :

- ❖ **Diffusion externe** : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.
- ❖ **Diffusion interne** : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté.
- ❖ **Diffusion de la surface** : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant (**Figure I.11**).



**Figure I.11** : mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [54].

#### I. 6.1.4. Les adsorbants :

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIXème siècle furent développés les charbons actifs. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [55]. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et pouvant atteindre quelques

milliers de  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [56]. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso-poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm.

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [57].

## **I. 6.2. Photo catalyse :**

La photo-catalyse est l'action d'une substance nommée « photo-catalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction. Actuellement, le terme «photo-catalyse» se réfère plus spécifiquement à la photo catalyse hétérogène dans laquelle le photo-catalyseur est un semi-conducteur, et non une molécule ou un complexe métallique de transition [58]

### **I. 6.2.1. Mécanisme de photo catalyse :**

Au cours des trois dernières décennies, la photo-catalyse hétérogène est passée des réactions douces en milieux gaz et liquide, à une oxydation totale et à une dégradation de divers composés organiques et polluants dans l'eau ou dans l'air humide. Le processus photo-catalytique repose sur l'excitation du photo-catalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. En prenant comme exemple  $\text{TiO}_2$ , le processus photo-catalytique est présenté sur la **figure I.12**

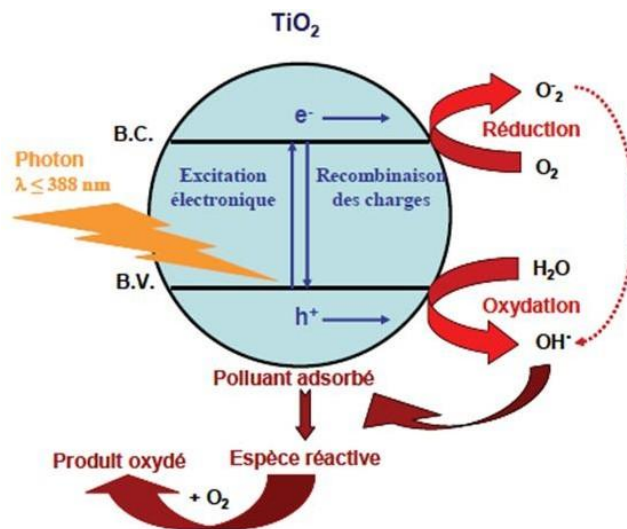


Figure I.12 : schéma présente principe de la photo catalyse [59].

### I. 6.2.2. Typologie :

Les réactions catalysées peuvent être distinguées par le type de catalyseur :

- ❖ catalyse homogène : si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide et le catalyseur est alors soluble dans le milieu réactionnel).
- ❖ catalyse hétérogène : si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase gazeuse ou liquide). La réaction catalytique se produit à la surface du solide [60].
- ❖ catalyse enzymatique : si le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une protéine ; de nombreux caractères de la catalyse enzymatique (influence de la concentration du catalyseur, types de succession d'étapes, etc.) sont les mêmes que ceux de la catalyse homogène.

La catalyse peut aussi être classée en fonction du mécanisme mis en jeu :

- ❖ catalyse acido-basique (générale ou spécifique) ;
- ❖ catalyse d'oxydoréduction ;
- ❖ catalyse nucléophile ;
- ❖ catalyse par transfert de phase.

### I. 6.2.3. Photo catalyse en présence des rayonnements :

La réaction photo catalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$  généralement utilisé) par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à environ 400 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite ; cette irradiation génère des paires électron-trou. En quittant la bande de valence pour la bande de conduction les électrons laissent des trous dans la bande de valence ; ces trous en réagissant avec l'eau ou les ions hydroxyles vont former des radicaux hydroxyles qui sont de puissants oxydants pouvant minéraliser les polluants organiques [61, 62].

### I. 6.2.4. Les facteurs influençant la réaction photo catalytique :

#### I. 6.2.4.1. Influence du flux lumineux :

Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activité photo catalytique et influent donc directement sur la vitesse de réaction. A faible irradiation, les paires  $e^-/h^+$  sont consommés plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison d'où une relation linéaire. Aux radiations puissantes fortes, les phénomènes de recombinaison consomment plus rapidement les charges que les réactions en surface, car la vitesse de formation des paires  $e^-/h^+$  devient trop important. A très forte radiation, la vitesse est alors indépendante des irradiations et on atteint un plateau[63].

#### I. 6.2.4.2. Concentration du polluant :

Généralement, il est admis que la vitesse de la réaction est fonction de la concentration en réactifs et suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. En négligeant en première approximation l'adsorption des produits et des intermédiaires, la vitesse de dégradation est proportionnelle au taux de recouvrement des sites actifs. Ainsi, à faible concentration, la vitesse est directement proportionnelle à la concentration en réactif, alors qu'à forte concentration (sites actifs saturés), la vitesse de réaction est indépendante de la concentration.

#### I. 6.2.4.3. Influence de la longueur d'onde $\lambda$ :

La vitesse initiale de réaction est dépendante de la longueur d'onde du rayonnement, et pour que le photo-catalyseur soit efficace, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le gap[64]. Par exemple  $\text{TiO}_2$ , 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.

#### **I. 6.2.4.4. Influence du Ph :**

L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portée par le semi-conducteur, à l'état ionique des molécules de colorants, à l'adsorption du colorant et à la concentration en radicaux hydroxyles produit. L'ensemble de ces propriétés dépend du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur [65].

#### **I. 6.2.4.5. La température :**

De par l'activation photonique du photocatalyseur, le système photocatalytique ne nécessite pas d'apport énergétique sous forme de chaleur. Toutefois la température agit sur les propriétés d'adsorption et de désorption des composés à la surface du catalyseur et sur la mobilité des porteurs de charge. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20 °C et 80 °C : à basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitant, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température.

#### **I. 6.2.4.6. Masse du semi-conducteur :**

La vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la masse du catalyseur en raison d'une plus grande surface irradiée disponible pour l'adsorption et la dégradation. Cependant, au-dessus d'une certaine masse du catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur. Ce palier est dû à un effet d'écrantage de photocatalyseur, ce qui entraîne l'existence d'une masse optimale qui dépend des conditions opératoires et des propriétés de photocatalyseur. La masse optimale du catalyseur doit être choisie de sorte à éviter l'excès du catalyseur et assurer une absorption des photons.

#### **I. 6.2.5. Les avantages de la photocatalyse [66] :**

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- ✓ C'est une technologie destructive et non sélective
- ✓ Minéralisation totale possible : formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces
- ✓ Elle fonctionne à température et pression ambiante



- ✓ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- ✓ Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

### I. 6.2.6. Applications de la photo catalyse :

Actuellement la photo catalyse hétérogène, apparait comme une alternative technologique aux autres méthodes. En effet, elle permet une destruction de polluants organiques comme les colorants, tout en menant à une minéralisation complète.

Le procédé photo catalytique dépend principalement, des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV (puissance, longueur d'onde maximale, procédé d'irradiation) et du type de semi-conducteur [67].

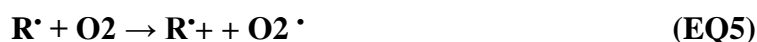
Ce procédé est appliqué aussi dans :

- ✓ La chimie fine et la chimie verte.
- ✓ Le traitement de l'air.
- ✓ L'utilisation de l'énergie solaire pour la potabilisation de l'eau en zones isolées et semi-arides.
- ✓ Le traitement de l'eau avec élimination des polluants organiques et inorganiques toxiques.
- ✓ La fonctionnalisation des matériaux.

### I. 6.3. La photolyse :

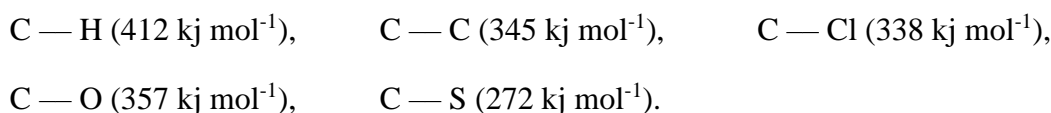
#### I. 6.3.1. La photolyse directe :

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et donc un rendement quantique suffisant. Généralement, le composé irradié réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (EQs (4) - (6)). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents :



L'irradiation d'une molécule dans le domaine de son spectre d'absorption s'accompagne de diverses transitions électroniques entre les orbitales moléculaires liantes, non-liantes et antiliantes. Elles sont du type :  $\sigma - \sigma^*$ ,  $\pi - \pi^*$  et  $n - \pi^*$ .

Les énergies mises en jeu par ces transitions, varient entre 300 et 600 kJ mole<sup>-1</sup>. Elles peuvent engendrer la rupture de liaisons telles que :



La vitesse de photo dégradation des composés organiques dépend principalement de l'intensité de la lumière absorbée, du coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde d'irradiation, du rendement quantique de la réaction et des conditions opératoires utilisées (pH, solvants....).

Le traitement des polluants organiques par photolyse directe est limité par les difficultés auxquelles est confrontée cette technique comme : les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin est dû à l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable [68].

### I. 6.3.2. La photosensibilisation :

La photosensibilisation peut être définie comme un processus au cours duquel l'activation par la lumière d'un chromophore (le photosensibilisateur) va modifier chimiquement une molécule différente (le substrat). Idéalement, le photosensibilisateur devrait jouer un rôle de catalyseur : il devrait se régénérer suite à son interaction avec le substrat et ne devrait pas interférer avec l'issue de la réaction. En photobiologie et en photomédecine, la terminologie «action photodynamiques » est réservée aux réactions de photosensibilisation consommant de l'oxygène moléculaire [69].

Plusieurs composés organiques, ou inorganiques peuvent jouer le rôle de photosensibilisateur. Le composé sensibilisateur peut être une cétone, un colorant, un pigment, ou des combinaisons de ceux-ci, les colorants xanthéniques (le Rose Bengale et la Rhodamine, la fluorescéine, l'éosine), les colorants acridiniques, les colorants thiaziniques (le Bleu de méthylène et le Violet de Méthylène), les colorants oxaziniques (le Bleu basique et le Chlorure de Bleu de Nil), les colorants aziniques (l'Orange de méthyle) et des porphyrines (hématoporphyrine) et les phthalocyanines [70].

## I. 7. Les semi-conducteurs :

### I. 7.1. Introduction :

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Au fil des années, de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium (Si) et le germanium (Ge) de la colonne IV du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques, mais d'autres, comme l'arséniure de gallium GaAs (III-V) sont composés d'atome d'éléments différents : Ga (III) et As (V). La Composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs.

Le germanium est le plus utilisé ; et découvert par le savant allemand Clemens Winkler le 6 février 1886. Cependant il ne peut pas être employé dans les applications nécessitant une faible consommation de courant et/ou soumises à de hautes températures ; le germanium a servi de substrat semi-conducteur jusqu'à ce que le silicium prenne sa place, vers les années 1970. Le silicium fut découvert en 1824 par J.J. Berzelius à Stockholm, en Suède, il occupe une position dominante parmi les semi-conducteur, d'un cout moins élevé et permettant des applications à faibles consommations, sera très utilisé dès 1960 [71].

### I. 7.2. Généralités sur les semi-conducteurs :

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre ses bandes de conduction et de valence égale à  $(h\nu_0)$ . Dans les réactions de photo catalyse, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés 'photo-catalyseur'.

Un bon photo-catalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- ✓ Photo-actif.
- ✓ Photo-stable (non photo corrosif).
- ✓ Peu-coûteux et non toxique.
- ✓ En mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible.
- ✓ Biologiquement et chimiquement inerte.

Pour qu'un semi-conducteur soit photo chimiquement actif, le potentiel redox des trous photo-générés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux  $\text{OH}^\cdot$  pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande

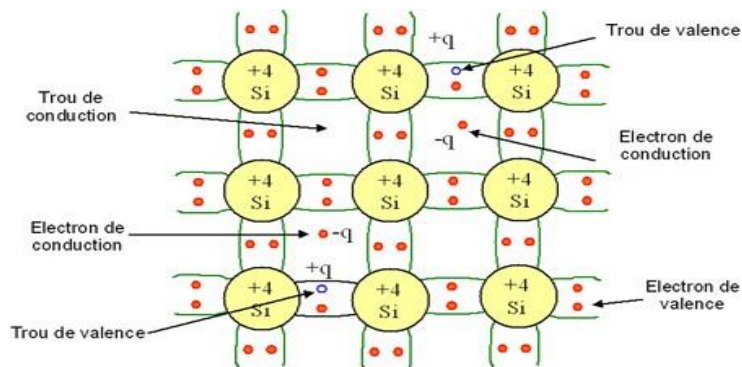
de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion super-oxyde  $O_2^-$  [72].

Un 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 électrons de la BV à la BC

### I. 7.3. Les types des semi-conducteurs :

#### I. 7.3.1. Semi-conducteur intrinsèque :

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsque le cristal est idéalement pur, il n'est pas pollué par des impuretés pouvant changer la concentration en porteurs libres qui ne sont créés que par des défauts cristallins et par excitation thermique. Un semi-conducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque mais peut parfois en être proche comme le silicium monocristallin pur.



**Figure I.13** : semi-conducteur intrinsèque : à chaque électron de la bande de Conduction correspond un trou de la bande de valence [71].

#### I. 7.3.2. Semi-conducteur extrinsèque :

C'est un semi-conducteur dans lequel on introduit des impuretés en faible quantité lors de l'élaboration du matériau ou par des traitements particuliers : on parle alors de dopage du semi-conducteur. Les taux de dopage utilisés sont de l'ordre  $10^{-8}$  à  $10^{-11}$  [73].

On a deux types de dopage :

### I. 7.3.2.1. Semi-conducteur de type N :

Caractérisé par la présence de niveaux occupés donneurs d'électrons au voisinage de la bande de conduction, permettant ainsi à des électrons d'atteindre la bande de conduction [73].

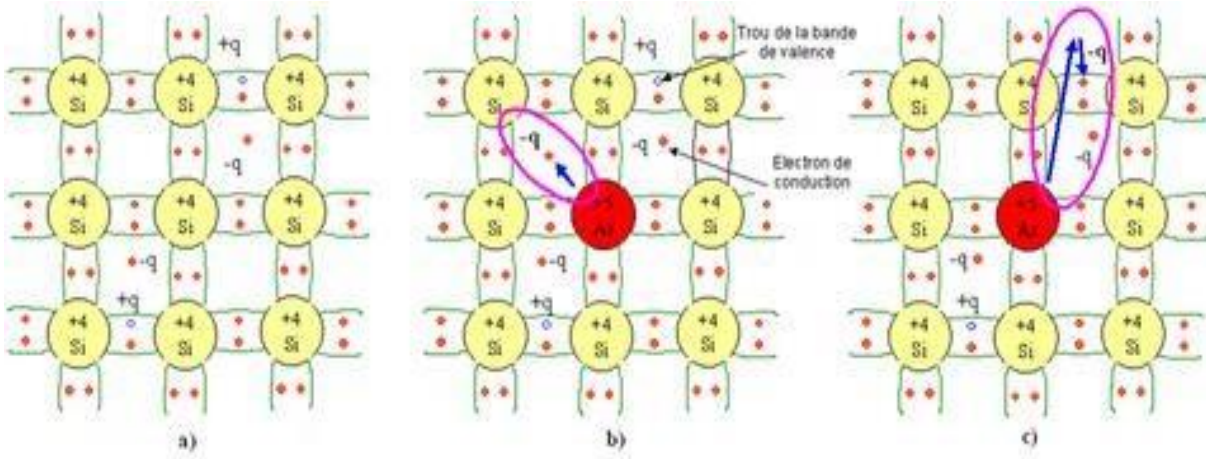


Figure I.14 : dopage de type N [71].

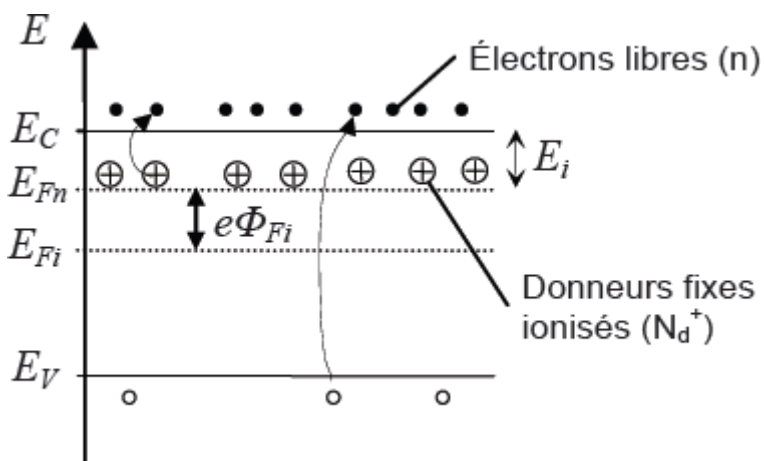


Figure I.15 : diagramme de bande d'énergie pour un semi-conducteur de type N [71].

### I. 7.3.2.2. Semi-conducteur de type P :

Caractérisée par la présence des niveaux vides accepteurs d'électrons au voisinage de la bande de valence permettant à des électrons de quitter la bande de valence, ce qui conduit à l'apparition d'un trou.

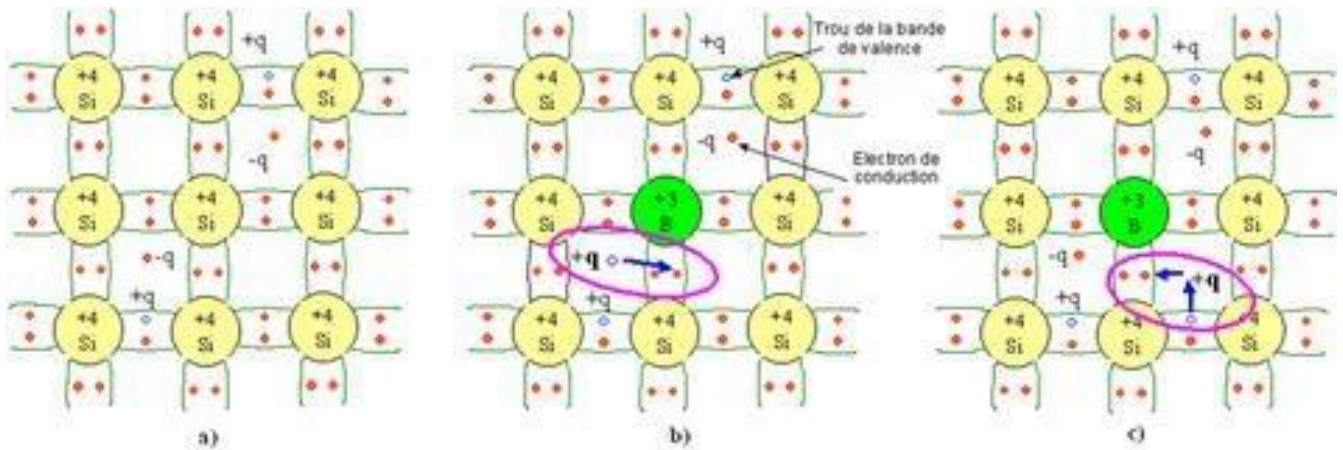


Figure I.16 : dopage de type P [71].

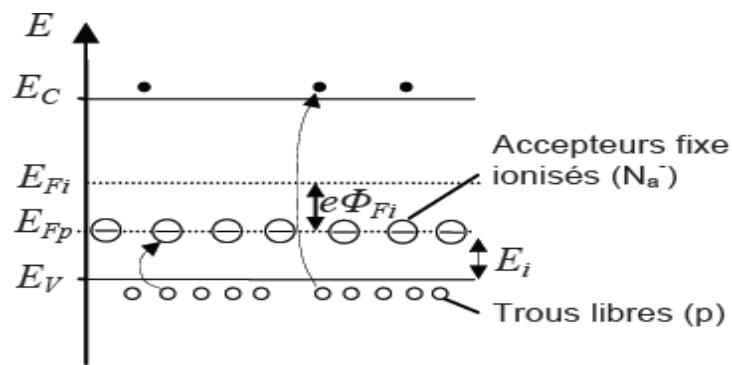
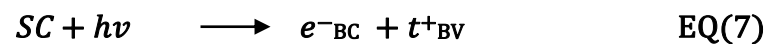


Figure I.17 : diagramme de bande d'énergie pour un semi-conducteur de type p.

### I. 7.4. Mécanisme de conduction dans les semi-conducteurs :

La conductivité d'un semi-conducteur est essentiellement due aux porteurs de charge (électrons) dans la bande de conduction et aux trous créés dans la bande de valence sous l'effet des impuretés (dopage) ou par excitation des électrons dans la bande de conduction (photochimique) :

Sous excitation, un électron peut donc passer de la bande de valence vers la bande de conduction créant une lacune au niveau de la bande de valence dite " trou " noté  $t^+$ , et une surcharge électronique notée "  $e^-$  ", au niveau de la bande de conduction, selon le schéma suivant :

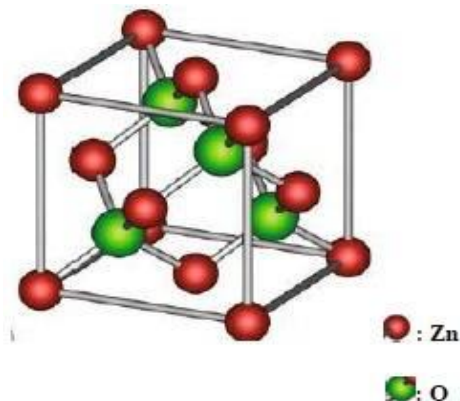


### I. 7.4.1. Structure cristalline d'un semi-conducteur :

Les semi-conducteurs ont plusieurs compositions chimiques avec une variété de structures cristallines[74].

#### I. 7.4.1.1. Structure Zinc Blende :

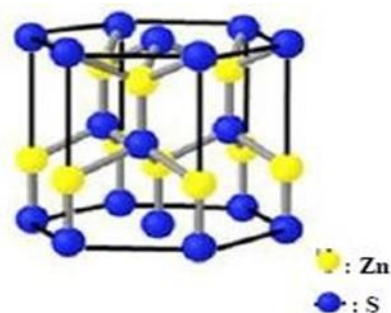
La plupart des matériaux semi-conducteurs binaire III-V et quelques matériaux II-VI ont une structure Zinc-Blende (ZB) (**Figure I.18**). Cette structure est constituée de deux sous réseaux cubique faces centrée (CFC).



**Figure I.18** : structure Zinc-Blende (ZB).

#### I. 7.4.1.2. Structure Wurtzite :

Quelques composés binaires semi-conducteurs II-VI tels que le ZnS cristallisent dans la Wurtzite (**Figure I.19**). La structure Wurtzite est hexagonale.

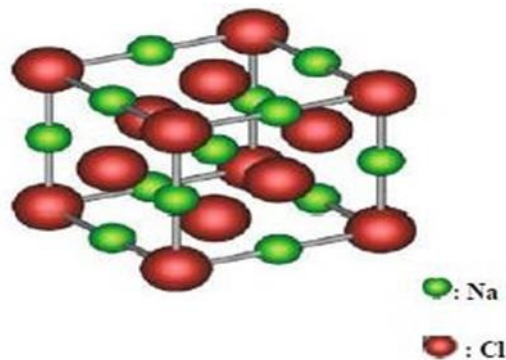


**Figure I.19** : structure Wurtzite(w).

#### I. 7.4.1.3. Structure de Rocksalt :

Le Rocksalt ou structure NaCl a une base diatomique, l'atome de Cl et l'atome de Na consiste un treillis de CFC (**Figure I.20**).





**Figure I.20** : structure Rocksalt (NaCl).

## **I. 7.5. Propriété de semi-conducteur :**

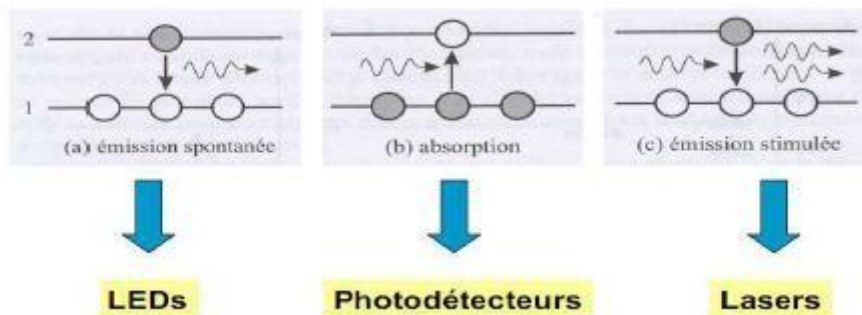
### **I. 7.5.1. Propriétés électroniques :**

La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde  $k$  dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et de conduction. La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute et la bande interdite ou le gap. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence[74].

### **I. 7.5.2. Propriétés optiques :**

Les photons peuvent interagir avec les électrons des semi-conducteurs. Ils peuvent aussi être créés lors de l'annihilation de paires électrons-trous. Ces propriétés permettant d'utiliser ces matériaux comme détecteurs de rayonnement ou comme sources lumineuses. On utilise l'absorption ou la création de photons dans des dispositifs mettant à la fois en jeu les électrons et les photons : c'est le domaine de l'électro-optique, de l'optoélectronique et de la photonique (**Figure I.21**).





**Figure I.21 :** Les propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications.

On classe les interactions du rayonnement avec les électrons d'un semi-conducteur en trois catégories :

- ✓ **L'absorption radiative :** dans laquelle un électron de valence passe dans la bande de conduction et le photon incident est absorbé.
- ✓ **L'émission spontanée :** dans laquelle un électron de la bande de conduction s'annihile avec un trou de la bande de valence en émettant un photon.
- ✓ **L'émission stimulée :** dans laquelle un photon induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de la bande de valence avec émission d'un photon de même énergie et de même phase [75].

## I. 7.6. Applications des semi-conducteurs :

### I. 7.6.1. Applications en électroniques :

Utiliser la propriété majeure des semi-conducteurs qui est le contrôle de la conductivité pour réaliser soit des diodes, en tant qu'interrupteurs, régulateurs, soit des transistors, en tant qu'amplificateurs, Switch, suiveurs, ou soit des varistances en tant que résistance réglable.

### I. 7.6.2. Applications optoélectroniques :

Les matériaux semi-conducteurs interviennent dans la construction de détecteurs de rayonnement lumineux et de sources de radiation spontanée ou stimulée, la figure ci-dessous montre les trois phénomènes ainsi que leurs domaines d'applications.

Dans ces applications, on exploite la réaction des semi-conducteurs à une excitation lumineuse. Les électrons du matériau sont mis en jeu soit par perte soit par gain de photon [76].

## **I. 8. Techniques d'analyses :**

### **I. 8.1. Diffraction des rayons X :**

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportement actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards. Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [77]

- ❖ La position : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- ❖ La forme : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- ❖ Intensité relative : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

#### **I. 8.1.1. Principe :**

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

ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{EQ7})$$

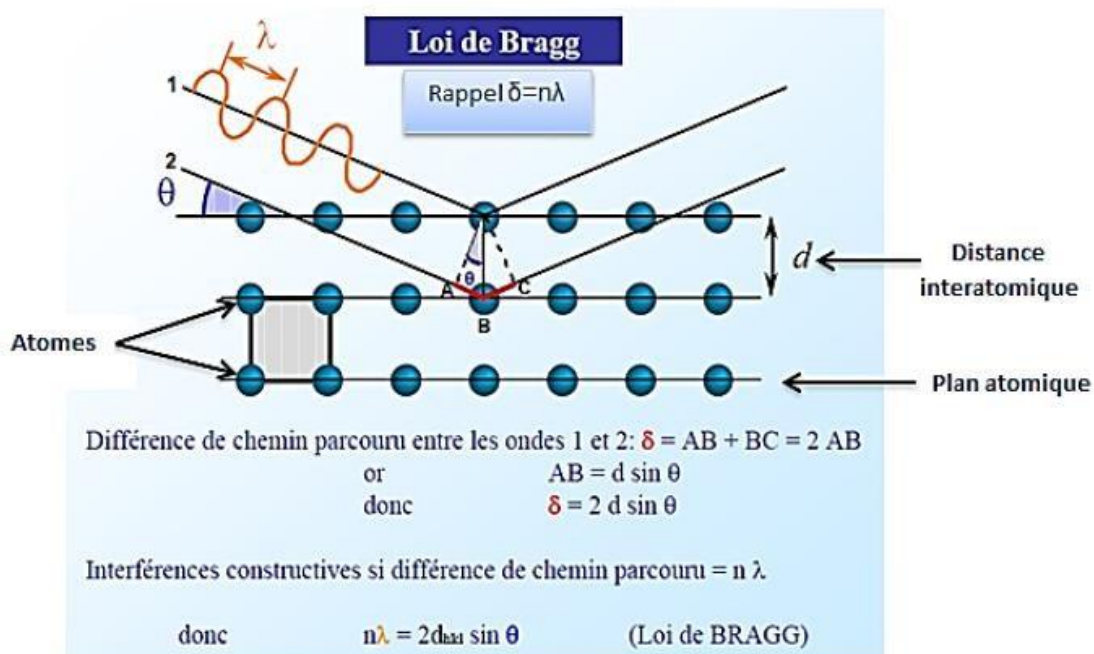
$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$\theta$  : Angle de diffraction.

$d_{hkl}$  : Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

$n$  : Nombre entier

On considère un matériau cristallin dont les plans réticulaires sont séparés par une distance  $d_{hkl}$ . Ce matériau est bombardé par un faisceau des rayons X (rayonnement électromagnétique) monochromatique de longueur d'onde ( $\lambda$ ) et faisant un angle de diffraction ( $\theta$ ) avec les plans d'une famille hkl (**figure I.22**).



**Figure I.22:** principe de diffraction des rayons X [78].

## I. 8.2. Spectrophotométrie UV-Vis :

La spectroscopie d'absorption Ultra-violet Visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle repose sur le phénomène d'absorption de l'énergie

électromagnétique par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet est généralement exprimée en nanomètre ( $10^{-9}$  m) ou en angströms ( $10^{-10}$  m). L'absorption est portée en nombres d'ondes  $\lambda$  qui est mesuré en  $\text{cm}^{-1}$ . La région de l'ultraviolet proche est celle allant de 200 à 380 nm. L'atmosphère est transparente dans cette région et on peut utiliser du matériel optique en quartz pour balayer entre 200 et 380 nm. L'absorption de l'oxygène atmosphérique commence vers 200 nm et s'étend vers la région des longueurs d'ondes plus courtes accessibles à la spectrométrie ultraviolette sous courant d'azote ou sous vide (révélant la région allant de 200 à 185 nm).

La spectrophotométrie consiste en l'analyse détaillée de spectres optiques de corps (solide, liquide ou gazeux) dans une gamme de longueurs d'onde allant des UV (200 à 400 nm) jusqu'au domaine du visible (400 à 800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent également le domaine du proche infrarouge ( $\leq 3300$  nm). Cette analyse permet de déterminer diverses propriétés macroscopiques et/ou microscopiques telles que le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion/transmission, l'énergie de transition (énergie de gap optique d'un semi-conducteur), l'indice de réfraction optique, les spectres de rotation- vibration moléculaire et l'épaisseur d'une couche mince sans les endommager. Ces spectres peuvent être obtenus à partir de différentes sources d'excitation : lampe, laser, courant électrique ou rayonnement synchrotron.

Le spectrophotomètre est constitué de deux lampes :

- ✓ Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (Ultraviolet).
- ✓ Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (visible).

Et il renferme aussi de deux fentes, une fente d'entrée et une autre de sortie, qui permettent de sélectionner les longueurs d'ondes, et de faire un balayage de la gamme (**figure I.23**).

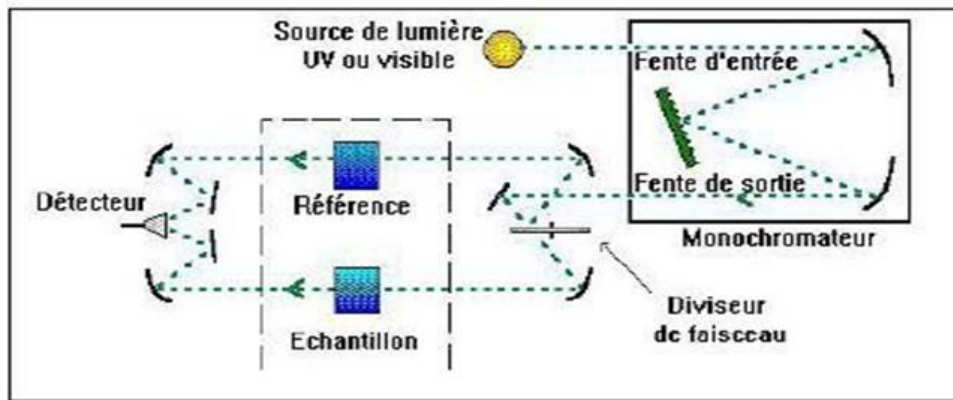


Figure I.23 : principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

### I. 8.2.1. Le principe d'UV visible :

Lors de l'absorption optique, l'énergie du photon absorbé est donnée à un électron, qui est ainsi transféré de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). L'énergie entre la partie inférieure de la BC et la partie supérieure de la BV est l'énergie de bande interdite, appelée souvent énergie du gap,  $E_g$ . L'absorption ne peut avoir lieu que lorsque l'énergie du photon  $h\nu$  est supérieure à  $E_g$  (figure I.24)

Selon la valeur d'énergie du gap optique on peut classer les matériaux élaborés en trois catégories : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Chaque catégorie possède des caractères spéciaux.

En pratique, le principe de la technique consiste à exciter l'échantillon avec une source de lumière blanche et à recueillir l'intensité transmise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Les photons, dont l'énergie correspond à une transition optiquement permise par l'échantillon, sont absorbés. Celui-ci donne lieu à un minimum de transmission.

Généralement, les structures quantiques, sont déposées sur des substrats. On obtient donc le coefficient d'absorption si on connaît le coefficient de transmission :

$$T = I/I_0 \quad (\text{EQ8})$$

Où  $I_0$  représente la transmission du substrat. La relation entre la transmission et l'absorption est écrite :

$$T = e^{(-A \times d)} \quad (\text{EQ9})$$

Où  $A \times d$  est la densité optique,  $A$  est le coefficient d'absorption et  $d$  représente l'épaisseur de matière traversée par la source lumineuse. A partir de l'Eq (8,9), le coefficient d'absorption  $A$  peut s'écrire sous la forme :

$$A = -1/d \ln(T) \quad (\text{EQ10})$$

La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption est désignée par  $\lambda_{\text{max}}$  et l'intensité d'une bande est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  à partir de la loi de Beer-Lambert [79] :

$$\log I_0/I = \epsilon.C.l = A \quad (\text{EQ11})$$

Où :

$I_0$  : Intensité de l'énergie d'irradiation incidente.

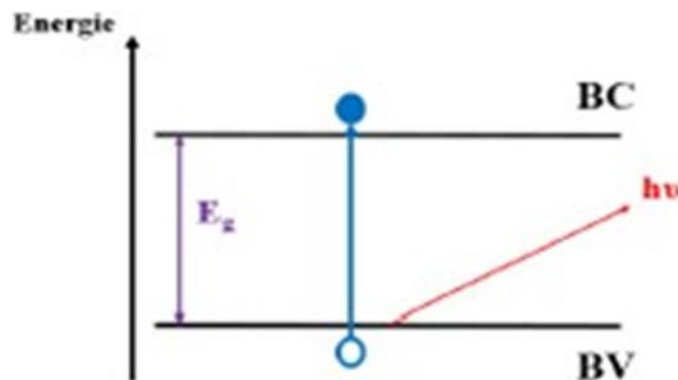
$I$  : Intensité de radiation émise par l'échantillon.

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire.

$C$  : Concentration de la substance à analyser.

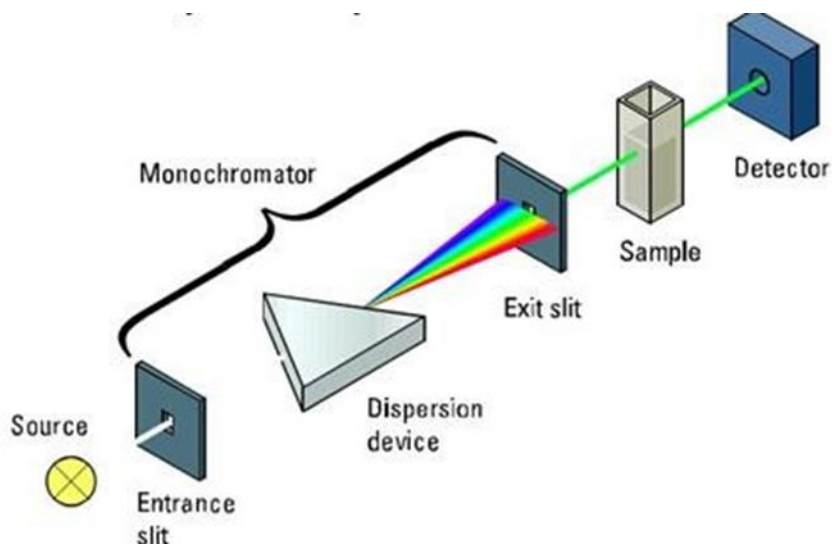
$L$  : Epaisseur de la cellule à échantillon.

$A$  : Absorbance.



**Figure I.24** : Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée.

Le principe de fonctionnement de l'appareil de mesure est représenté sur la **figure I.25**.



**Figure I.25** : Principe du fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible [80].

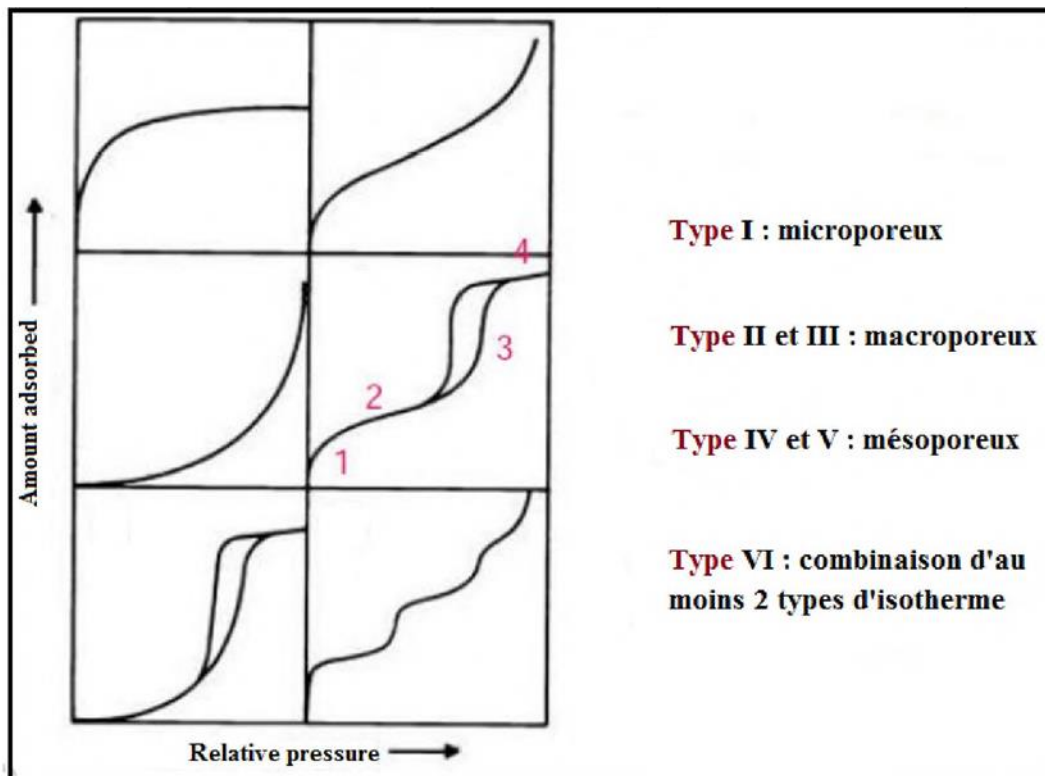
### I. 8.3.BET :

La caractérisation des paramètres texturaux repose généralement sur les techniques d'adsorption de gaz (BET par exemple).

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). Deux mécanismes d'adsorption existent : la physisorption qui est un phénomène exothermique et réversible, caractérisé par des forces faibles de type Van der Waals et la chimisorption, qui est un processus irréversible impliquant la formation d'une liaison chimique covalente [81]

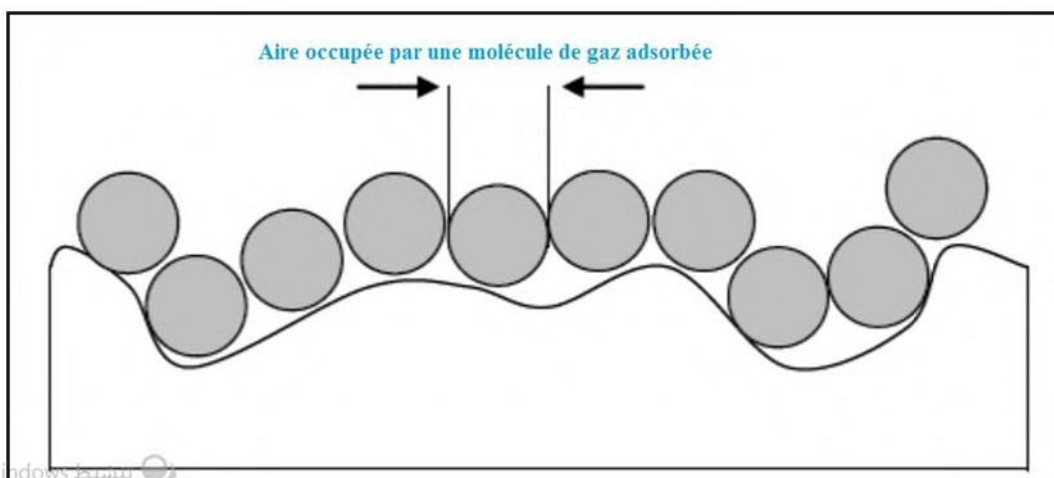
La texture des milieux poreux est identifiée par adsorption-désorption physique du diazote à sa température de liquéfaction (77K) à la surface du solide, préalablement dégazé (afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO<sub>2</sub>). L'expérience conduit à l'obtention d'isothermes d'adsorption dont l'allure va dépendre de l'adsorbat, de l'adsorbant et des interactions entre le gaz et la surface du solide.

D'après les recommandations IUPAC [82], six types d'isotherme permettent de caractériser la porosité du milieu étudié (**figure I.26**).



**Figure I.26 :** Classification des isothermes d'adsorption.

L'interprétation des isothermes d'adsorption physique se limite ici aux isothermes de type I, rencontrées lors de ce travail. Le traitement des isothermes d'adsorption-désorption de diazote donne accès à certains paramètres, dont la surface spécifique qui définit la surface totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules. Elle est représentative de la capacité moléculaire, c'est-à-dire du nombre de molécules d'adsorbant nécessaires pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une monocouche (**figure I.27**).



**Figure I.27 :** Formation de la monocouche sur la surface du solide.



La valeur de la surface spécifique se déduit facilement, connaissant l'aire occupée par une molécule de diazote ( $16,2\text{\AA}^2$  à  $77\text{K}$ ) et le volume de la monocouche :

$$S_{\text{BET}} = (\sigma_{\text{Vm}} \cdot N_{\text{a}}) / V_{\text{m}} \quad (\text{EQ12})$$

$\sigma_{\text{Vm}}$ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat :  $1,62 \text{ nm}^2$  à  $77^\circ\text{K}$  pour l'azote.

$N_{\text{a}}$  : Nombre d'Avogadro.

$V_{\text{m}}$  : Volume occupé par une mole de gaz :  $22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

La méthode BET apporte une correction aux isothermes de Langmuir en tenant compte de l'adsorption multicouche mais elle possède tout de même quelques limites. D'une part, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre molécules adsorbées pour une même couche et que la surface du solide est homogène, c'est-à-dire que les sites d'adsorption sont équivalents. D'autre part, l'équation BET (1.2) n'est valable que dans un certain domaine de pression (typiquement pour des pressions relatives  $P/P_0 \leq 0.3$  avant la condensation capillaire).

Néanmoins, la méthode BET reste sans conteste la plus utilisée pour déterminer la valeur de la surface spécifique.

---

## RÉFÉRANCES



- [1] J. Zhu and H. Bienaymé, *Multicomponent reactions*: John Wiley & Sons, 2006.
- [2] M. A. Whitelaw, "Growth promotion of plants inoculated with phosphate-solubilizing fungi," *Advances in agronomy*, vol. 69, pp. 99-151, 1999.
- [3] J. B. Mann, T. L. Meek, and L. C. Allen, "Configuration energies of the main group elements," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 2780-2783, 2000.
- [4] B. Sabira and C. Samira, "Etude generale e methodes d'elaboration et de caracterisation des oxydes mixtes," université de jijel, 2020.
- [5] M. REGUIA, "Synthese par voie sol gel et coprecipitation d'oxydes mixtes et leur applicateur dans la catalyse," Université Mohamed Boudiaf des Sciences et de la Technologie-Mohamed Boudiaf ....
- [6] G. Beskow, "VM Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente," *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, vol. 46, pp. 738-743, 1924.
- [7] R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer, "Materials science and technology—a comprehensive treatment," *International Journal of Materials Research*, vol. 84, pp. 90-90, 1993.
- [8] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics* vol. 17: John wiley & sons, 1976.
- [9] G. Aliprandi, M. Porfirione, C. Jouenne, and D. Beruto, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques: éléments de céramurgie et de technologie*: Septima, 1996.
- [10] K. Adaika, "SYNTHESE ET CHARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES La Cr1-xCuxO3," Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [11] P. Dougier and P. Hagenmuller, "Evolution des propriétés cristallographiques, électriques et magnétiques au sein du système La1-xSrxVO3," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 15, pp. 158-166, 1975.
- [12] G. Blasse and B. Grabmaier, "How does a luminescent material absorb its excitation energy?," in *Luminescent materials*, ed: Springer, 1994, pp. 10-32.
- [13] M. B. Abdellah, "Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O," UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN, 2012.
- [14] B. Guiffard, "Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluorure," Lyon, INSA, 1999.
- [15] F. Kahoul, "Elaboration et caractérisation de ceramiques PZT dope et determination de la frontiere morphotropique," Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [16] J.-M. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*: PPUR presses polytechniques, 2002.
- [17] H. Menasra, "Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: Pb0.95 (La1-z, Biz) 0.05 [(Zr0.6, Ti0.4) 0.95 (Mn1/3, Sb2/3) 0.05] O3," Université Mohamed Khider Biskra, 2015.
- [18] K. Ramoul, C. Coddet, G. Béranger, and F. Armanet, "Influence des éléments va sur la résistance à l'oxydation du titane entre 500 et 850° C: Cas du vanadium," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 98, pp. 221-243, 1984.
- [19] A. Elmsbahi, "Elaboration par voie sol-gel et étude Physico-chimique et diélectrique de PbTiO3 Dopé au calcium et au lanthane," Thèse doct., Université FSDM Fès, 2006.

- [20] G. Shirane, R. Nathans, O. Steinsvoll, H. Alperin, and S. Pickart, "Measurement of the magnon dispersion relation of iron," *Physical Review Letters*, vol. 15, p. 146, 1965.
- [21] N. Viart, "Élaboration par le procédé sol-gel de nanocomposites magnétiques silice/oxyde de fer," Université Louis Pasteur (Strasbourg)(1971-2008), 1996.
- [22] Y. Zhang, S. Andersson, and M. Muhammed, "Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 6, pp. 325-337, 1995.
- [23] H. Benhamza, A. Bouhaouss, F. Josien, and J. Livage, "Synthèses de matériaux phosphatés par de nouvelles méthodes basées sur le procédé sol-gel," *Journal de chimie physique*, vol. 88, pp. 1875-1883, 1991.
- [24] T. KACEL, "Couches minces de SnO<sub>2</sub> nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations," Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2007.
- [25] A. Talbi, A. Hammouche, and C. Tahon, "Stratégie et modèle d'intégration des fonctions production et maintenance."
- [26] S. Bouacida, R. Belhouas, B. Fantazi, C. Boudaren, and T. Roisnel, "Tris (piperazine-1, 4-dium) bis [hexachloridoindate (III)] tetrahydrate," *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, vol. 67, pp. m400-m401, 2011.
- [27] N. Iwata, K. Yamaguchi, T. Nishimura, K. Takemura, and Y. Miyasaka, "Li-ion battery operated power amplifier MMICs utilizing SrTiO<sub>3</sub> capacitors and heterojunction FETs for PDC and CDMA cellular phones," *Solid-State Electronics*, vol. 43, pp. 747-753, 1999.
- [28] J. Ravez, "Les diélectriques de type pérovskite pour condensateurs céramiques," *L'Actualité chimique (Paris. 1973)*, pp. 3-15, 1986.
- [29] A. BENAICHA, "Synthèse et propriétés des oxydes LaFe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub>," Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [30] S. Lu, K. Li, H. Chan, and C. Choy, "Dielectric properties of titanate based ceramic capacitors using electroless Ni as contact electrodes," *Materials chemistry and physics*, vol. 88, pp. 113-118, 2004.
- [31] O. B. Mya, "Synthèse et Caractérisation de la pérovskite La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>," 2015.
- [32] R. E. Mistler and E. R. Twina, *Tape casting: theory and practice*: American ceramic society, 2000.
- [33] P. Betteridge, A. Cheetham, J. Howard, G. Jakubicki, and W. McCarroll, "Preparation and crystal structure of lanthanum molybdenum silicon oxide (La<sub>3</sub>MO<sub>4</sub>SiO<sub>14</sub>), an unusual cluster compound of molybdenum," *Inorganic Chemistry*, vol. 23, pp. 737-740, 1984.
- [34] G. Hägg, "Structural inorganic chemistry by AF Wells," *Acta Crystallographica*, vol. 15, pp. 921-921, 1962.
- [35] F. S. Galasso, *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds: international series of monographs in solid state physics* vol. 5: Elsevier, 2013.
- [36] D. Hennings, "Barium titanate based ceramic materials for dielectric use," *International journal of high technology ceramics*, vol. 3, pp. 91-111, 1987.
- [37] N. S. LANDOLT-BORNSTEIN III, "4b, Magnetic Oxides and Related Compounds, Part B," ed: Springer Verlag, 1970.
- [38] J. Goodenough, W. Gräper, F. Holtzberg, D. Huber, R. Lefever, J. Longo, T. McGuire, and S. Methfessel, *Magnetic and other properties of oxides and related compounds* vol. 3: Springer, 1970.

- [39] J. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. Brandt, J. Simon, T. Walther, and W. Mader, "Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite  $A_2\text{CrWO}_6$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{and Ca}$ )," *Physical Review B*, vol. 68, p. 144431, 2003.
- [40] B. Rachid, O. Mahmoud, and D. Lynda, "Etude physico-chimique d'un oxyde mixte."
- [41] B. YAHIA-JIJEL, "Synthèse de la CZTS en couches minces, étude de leurs propriétés optiques," 2020.
- [42] S. Rabaste, "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d' $\text{Eu}^{3+}$  et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe," Université Claude Bernard-Lyon I, 2003.
- [43] B. Harieche, "Etude des propriétés optiques des nanocristaux au semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice  $\text{SiO}_2$ ," 2006.
- [44] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*: William Andrew, 2010.
- [45] T. O. L. Sunde, T. Grande, and M.-A. Einarsrud, "Modified pechini synthesis of oxide powders and thin films," *Handbook of sol-gel science and technology*, 2016.
- [46] B. Tilak, A. Ramamurthy, and B. Conway, "High performance electrode materials for the hydrogen evolution reaction from alkaline media," in *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-chemical sciences*, 1986, pp. 359-393.
- [47] T. A. Kurniawan, G. Y. Chan, W.-H. Lo, and S. Babel, "Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals," *Chemical engineering journal*, vol. 118, pp. 83-98, 2006.
- [48] N. Barka, "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur  $\text{TiO}_2$  supporté," *Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc*, 2008.
- [49] R. Calvet and A. JC, "MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE. ADSORPTION DES PESTICIDES PAR LES SOLS ET LEURS CONSTITUANTS. IV: CONSEQUENCES DES PHENOMENES D'ADSORPTION," 1980.
- [50] M. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, and C. Moreno-Castilla, "Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions," *Langmuir*, vol. 14, pp. 1880-1886, 1998.
- [51] N. Senesi, "Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron," ed: Springer-Verlag, 1989.
- [52] M. D. G. de Luna, E. D. Flores, D. A. D. Genuino, C. M. Futralan, and M.-W. Wan, "Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—Optimization, isotherm and kinetic studies," *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, vol. 44, pp. 646-653, 2013.
- [53] L. Yu and Y.-M. Luo, "The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 220-229, 2014.
- [54] سعيدة, مسيوغي, ع. الدين, عماري, "L'adsorption préférentielle et améliorée de différents colorants; rouge de crésol, bleu d'évans, méthyle d'orange et vert de méthyle sur différents nanoparticules d'oxyde de fer dans un milieu aqueux: une étude comparative," 2018.
- [55] F. Meunier and L.-M. Sun, "Adsorption aspects théoriques," *Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines base documentaire: TIB318DUO (ref. article: j2730)*, 2003.
- [56] N. J. Krou, "Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques," 2010.

- [57] N. Petit, "Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  pour l'élimination de composés organiques volatils," Rennes 1, 2007.
- [58] G. C. Miller and R. G. Zepp, "Extrapolating photolysis rates from the laboratory to the environment," in *Residue reviews*, ed: Springer, 1983, pp. 89-110.
- [59] M. Malati, "The photocatalysed removal of pollutants from water," *Environmental technology*, vol. 16, pp. 1093-1099, 1995.
- [60] J. M. M. Moraes, G. E. G. Felga, L. A. Chebli, M. B. Franco, C. A. Gomes, P. D. Gaburri, A. Zanini, and J. M. F. Chebli, "A full solid diet as the initial meal in mild acute pancreatitis is safe and result in a shorter length of hospitalization: results from a prospective, randomized, controlled, double-blind clinical trial," *Journal of clinical gastroenterology*, vol. 44, pp. 517-522, 2010.
- [61] J.-M. Herrmann, "Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, pp. 461-468, 2010.
- [62] J.-M. Herrmann, "Fundamentals and misconceptions in photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 216, pp. 85-93, 2010.
- [63] L. V. Hoang, "Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux," Poitiers, 2009.
- [64] B. Ohtani, "Preparing articles on photocatalysis—beyond the illusions, misconceptions, and speculation," *Chemistry letters*, vol. 37, pp. 216-229, 2008.
- [65] N. Hadj Salah, "Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe," Grenoble, 2012.
- [66] S. Helali, "Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B)," Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [67] L. ZIDANI, "Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques, en phase aqueuse, par des Procédés d'Oxydations Avancés," Université de Batna 2-Mustafa Ben Boulaid.
- [68] L. Mammeri, "Dégradation photocatalytique du 1-naphtol en présence d'oxyde de fer naturel chromophore et de  $\text{TiO}_2$  en solution aqueuse," 2016.
- [69] H. v. Tappeiner, "Zur Kenntnis der lichtwirkenden (fluoreszierenden) Stoffe," *DMW-Deutsche Medizinische Wochenschrift*, vol. 30, pp. 579-580, 1904.
- [70] G. D. Halsey, "The role of surface heterogeneity in adsorption," in *Advances in catalysis*. vol. 4, ed: Elsevier, 1952, pp. 259-269.
- [71] A. A.-M. LAMIA, "Transistor bipolaire," Faculté des Sciences et Technologies, 2015.
- [72] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, "Photocatalytic degradation for environmental applications—a review," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, vol. 77, pp. 102-116, 2002.
- [73] J. Antonini, "ETUDE DU SOUFRE COMME SEMI-CONDUCTEUR INTRINSEQUE ET EXTRINSEQUE," *HELVETICA PHYSICA ACTA*, vol. 35, pp. 510-&, 1962.
- [74] O. Bahi, "Mémoire Master Académique, les semiconducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique,," Université Ouargla (Kasdi Merbah), Algerie,, 2014,.
- [75] G. Garel, "Pour une histoire de la gestion de projet," *Gérer et comprendre*, vol. 74, pp. 77-89, 2003.
- [76] W. Kara Mohamed, "Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semiconducteurs quasi binaires  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ," Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.

- [77] I. Artaki, T. Zerda, and J. Jonas, "Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 81, pp. 381-395, 1986.
- [78] M.-P. BASSEZ, J. Bortoluzzi, B. Malatrait, and L. Ribstein, "Les microscopes électroniques."
- [79] K. Mejri, O. Abida, M. Kallel-Sellami, S. Haddouk, L. Laadhar, I. Zarraa, M. Ben Ayed, M. Zitouni, M. Mokni, and H. Lahmar, "Spectrum of autoantibodies other than anti-desmoglein in pemphigus patients," *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, vol. 25, pp. 774-781, 2011.
- [80] L. Truffault, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires," Université d'Orléans, 2010.
- [81] D. H. Everett, "Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, pp. 577-638, 1972.
- [82] K. S. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, pp. 603-619, 1985.



---

**CHAPITRE II :**  
**PARTIE EXPÉRIMENTALE**

## II. 1. Elaboration d'oxydes mixtes :

Dans notre travail nous avons utilisé la méthode sol-gel pour élaborer les poudres du matériau  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  ainsi que celles obtenues par substitution du fer par le zinc puis par le nickel, dans le même composé, pour avoir respectivement les formes stœchiométriques  $\text{CaFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$  et  $\text{CaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_y$  ( $x = 0 ; 0.2 ; 0.6$  et  $y = 4 - 0.5x$ ). L'agent complexant étant l'acide tartrique. La calcination des poudres synthétisées a été effectuée à l'aide d'un four à moufle sous air LINN HIGH THERM GMBH WERK II "MUFELOFEN LM 213.07 mit Regler G 400" (figure II.1).

Les poudres obtenues sont destinées à être utilisées dans le domaine de la catalyse.



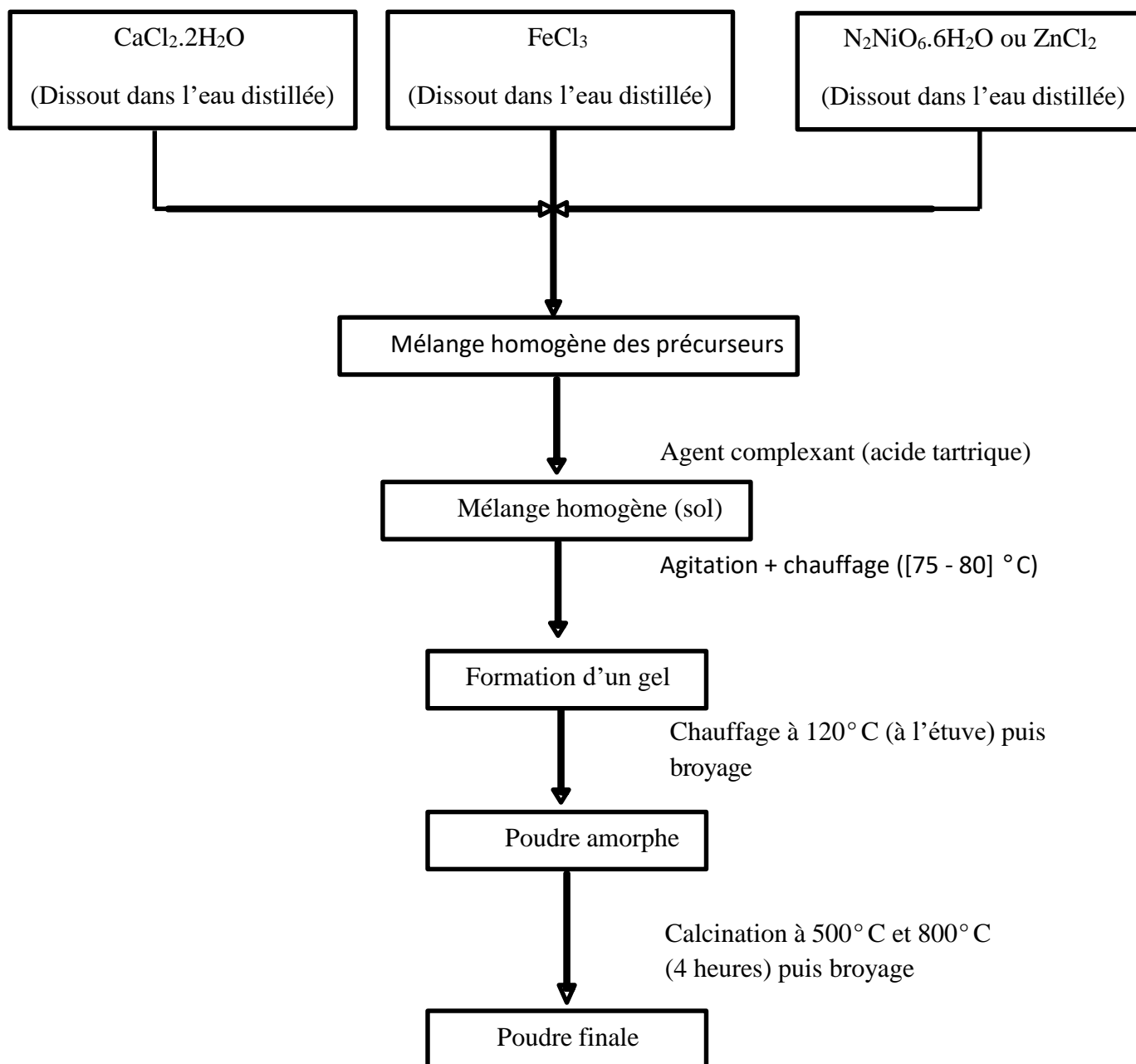
**Figure II.1** : four à moufle sous air LINN HIGH THERM GMBH WERK II "MUFELOFEN LM 213.07 mit Regler G 400"

### II. 1.1. Méthode d'élaboration des oxydes mixtes :

La méthode consiste à faire dissoudre les précurseurs, chacun à part, dans une quantité d'eau distillée, puis les transvaser dans un même récipient. Le mélange est mis sous agitation jusqu'à avoir une solution homogène. Le PH doit être ajusté à une valeur de 2 pour éviter toute possibilité de précipitation de cations. Une solution d'acide tartrique est rajoutée en suite à la solution précédente dans un rapport molaire 2/1 par rapport au nombre total de moles de cations présents dans la solution. On chauffe la solution finale obtenue (le sol) dans un domaine de température  $[75 - 80]^\circ\text{C}$  jusqu'à formation d'un gel, qu'on fait sécher à  $200^\circ\text{C}$  pour éliminer

la majorité du solvant. Le gel gonfle sous l'effet du chauffage, à cette température, et atteindra un état de combustion. Un traitement thermique à haute température, allant de 500° C jusqu'à 800° C, est effectué pour avoir le matériau final. Une caractérisation par DRX est nécessaire pour s'assurer de l'obtention du produit attendu.

Ces étapes de cette procédure de synthèse de matériaux sont résumées dans l'organigramme.



**Figure II.2 :** Organigramme résumant les étapes de préparation des poudres d'oxydes mixtes  $\text{CaFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$  et  $\text{CaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_y$

## II. 2. Application dans le domaine de la catalyse :

Les échantillons élaborés peuvent être appliqués dans le domaine de la catalyse s'ils présentent un caractère semi-conducteur, pour cela, nous avons déterminé les gaps optiques des échantillons utilisés.

### II. 2.1. Détermination du gap optique :

Pour déterminer le gap optique des matériaux, des solutions colloïdales très stables ont été préparées par dissolution de très faibles quantités de poudres dans l'éthanol et agitées pendant 10 minutes. Un balayage entre 200 et 800 nm a été réalisé pour enregistrer les valeurs de la transmittance.

Les spectres d'absorption UV-Vis ont été enregistrés par un spectrophotomètre JENWEY 7315.

## II. 3. Choix des polluants :

Nous avons choisi les colorants qui ont un caractère nocif pour l'environnement. Ils se caractérisent par leur capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380-800 nm) d'une part et ils sont faciles à doser dans l'eau d'autre part.

### II. 3.1. Cristal violet :

#### II. 3.1.1. Domaine d'utilisation :

Le cristal violet ou violet de gentiane est un colorant de la famille des triphénylméthanes. Sa couleur violette est d'autant plus foncée que le nombre de groupements méthyle augmente. Sa couleur se rapproche des pétales de la gentiane dont il tire son nom.

Le cristal violet est utilisé surtout en microbiologie :

- ✓ dans la coloration de Gram.
- ✓ dans certains milieux sélectifs comme inhibiteur des bactéries à Gram positif.

Utilisé en association avec le vert de méthyle dans des solutions alcooliques ou aqueuses comme antifongiques.

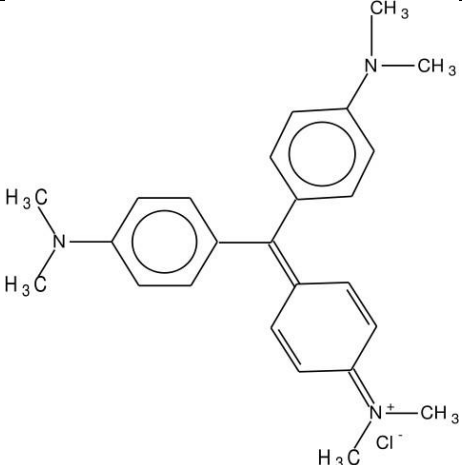
Le méthyl violet 2B (ou violet de méthyle) et le méthyl violet 10B (ou violet de cristal) sont également des indicateurs colorés, en effet, ils sont jaunes à un pH inférieur à 1,6 et 1,8 (forme acide) et violet (ou bleu-violet) au-delà (forme basique). Le cristal violet peut provoquer une toxicité aiguë par voie orale et une irritation jusqu'à des lésions oculaires

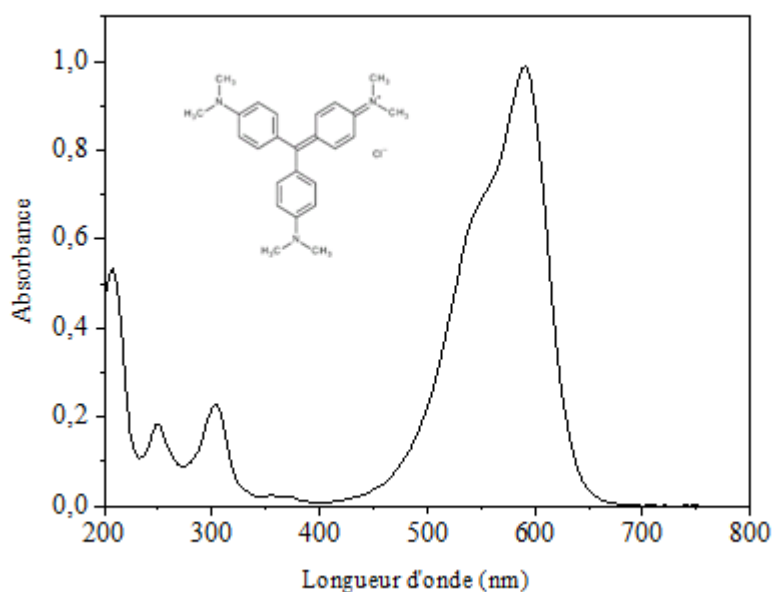
graves en cas de contact avec les yeux. Il est très toxique pour les organismes aquatiques et entraîne des effets néfastes à long terme.

### II. 3.1.2. Propriété :

Le **Tableau II.1** représentation des propriétés physico-chimiques de cristal violet.

**Tableau II.1.** Les propriétés physique /chimique de CV.

<p><b>La structure moléculaire</b> Cristal violet ou (violet de gentiane) "</p>	
<p><b>Nom systématique</b></p>	<p>chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium</p>
<p><b>Formule</b></p>	<p><math>C_{25}H_{30}ClN_3</math></p>
<p><b>Masse molaire</b></p>	<p><math>407,979 \pm 0,025</math> g/mol C 73,6 %, H 7,41 %, Cl 8,69 %, N 10,3 %</p>
<p><b>T° fusion</b></p>	<p>215 °C</p>
<p><b>Coefficient d'extinction molaire</b> " <math>\epsilon</math> "</p>	<p>99000 l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></p>
<p><b>Solubilité (eau, 25 °C)</b></p>	<p>4 g.l<sup>-1</sup></p>



**Figure II.3 :** Spectre UV/Visible du Cristal violet.

## II. 3.2. Rose Bengale :

### II. 3.2.1. Domaine d'utilisation :

La gélose Rose Bengale chloramphénicol est recommandée pour les isolements sélectifs et dénombrement des levures et des moisissures dans les produits alimentaires, les prélèvements issus de l'environnement et tout autre prélèvement d'origine animale susceptible d'en contenir.

Le rose Bengale est un composé chimique dérivé de la fluorescéine utilisé comme colorant. Utilisé notamment en collyre, il permet de visualiser les lésions éventuelles de la cornée. On l'utilise également pour tester l'activité du foie.

La gélose Rose Bengale chloramphénicol est recommandée pour les isolements sélectifs et dénombrement des levures et des moisissures dans les produits alimentaires, les prélèvements issus de l'environnement et tout autre prélèvement d'origine animale susceptible d'en contenir.

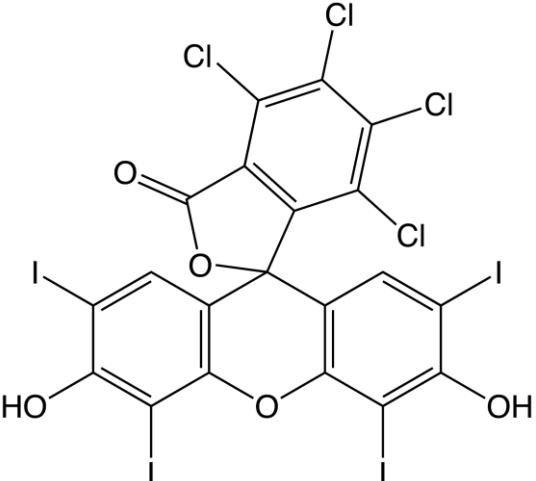
Le rose Bengale entre dans la composition de plusieurs produits utilisés par voie cutanée tels que les hydratants, le maquillage pour les yeux et le visage, les nettoyants de peau et les parfums.

Selon des études récentes, le Rose Bengale (RB) stimulerait le système immunitaire et pourrait réduire le risque de certains cancers.

### II. 3.2.2. Propriété :

Le **Tableau II.2** représentation des propriétés physico-chimiques de rose Bengale :

**Tableau II.2.** Les propriétés physique /chimique de RB.

<p><b>La structure moléculaire</b> Rose Bengale ou "rosier du Bengale"</p>	
<p><b>Nom systématique</b></p>	<p>4,5,6,7-tétrachloro-3',6'-dihydroxy-2',4',5',7'-tétraiodo-3H- spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthén]-3-one</p>
<p><b>Formule</b></p>	<p><math>C_{20}H_4Cl_4I_4O_5</math></p>
<p><b>Masse molaire</b></p>	<p><math>973,673 \pm 0,026</math> g/mol</p>
<p><b>Coefficient d'extinction molaire ( th ) " ε "</b></p>	<p><math>59800</math> l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></p>
<p><b>Solubilité (eau)</b></p>	<p><math>101.76</math> mg/mL</p>

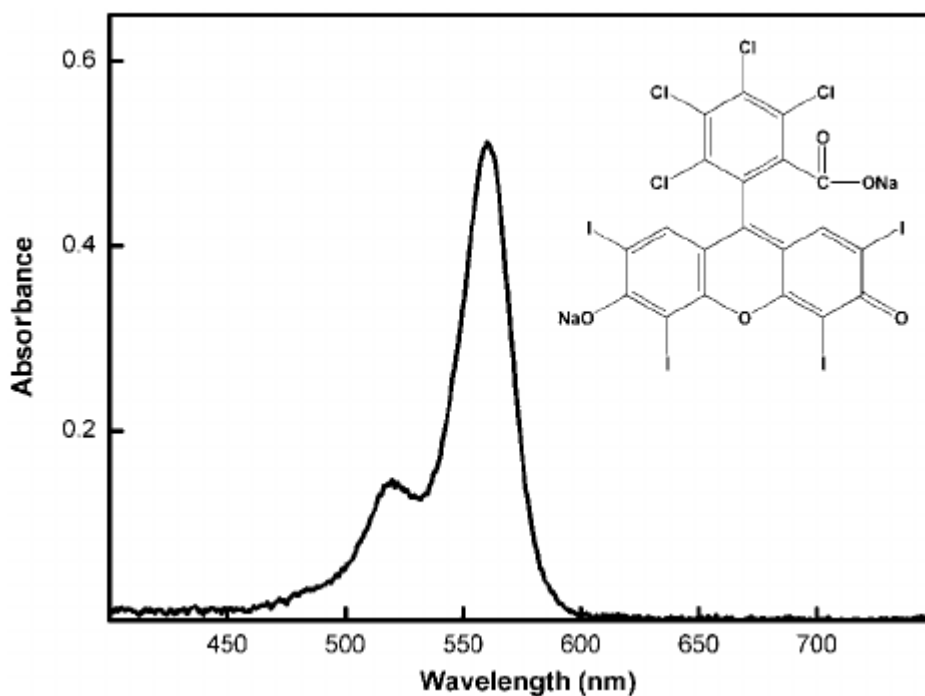


Figure II.4 : Spectre UV/Visible du Rose Bengale .

## II. 4. Méthodes expérimentales en photochimie :

### II. 4.1. Préparation des solutions :

Les solutions des deux polluants CV et RB ont été préparées par dissolutions de leurs quantités adéquates dans l'eau distillée (0.0407 g/L et 1g/L respectivement). Les solutions sont maintenues à l'obscurité sous agitation pour assurer une meilleure dispersion.

### II. 4.2. Spectre UV-Visible et détermination de $\lambda_{\max}$ :

Les mesures sont effectuées avec des cellules parfaitement transparentes, la longueur d'onde d'absorption caractéristique de chaque colorant est obtenue à partir d'un balayage du spectre dans le domaine UV-Visible sur un spectrophotomètre SHIMADZU UV.1800 ( $\lambda_{\max}(\text{CV})=591\text{nm}$ ,  $\lambda_{\max}(\text{RB})=542\text{nm}$ ).





**Figure II.5 :** spectrophotomètre SHIMADZU UV.1800

### II. 4.3. Choix du meilleur adsorbant :

Parmi les deux séries de composés synthétisés, 3 composés seulement ont été sélectionnés pour tester leurs efficacité en tant que catalyseurs (ou adsorbants) :  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  et  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.9}$ . Les composés à  $x = 0.6$  ont été éliminés des tests car ils se sont décomposés à la sortie du four.

L'adsorption a été effectuée par mise en contact d'un volume de 100 ml de solution aqueuse polluée (cristal violet ou rose Bengale) avec une quantité d'un milligramme de catalyseur dans une fiole de 100 ml à température ambiante et à pH naturel de la solution.

### II. 4.4. Cinétique d'adsorption :

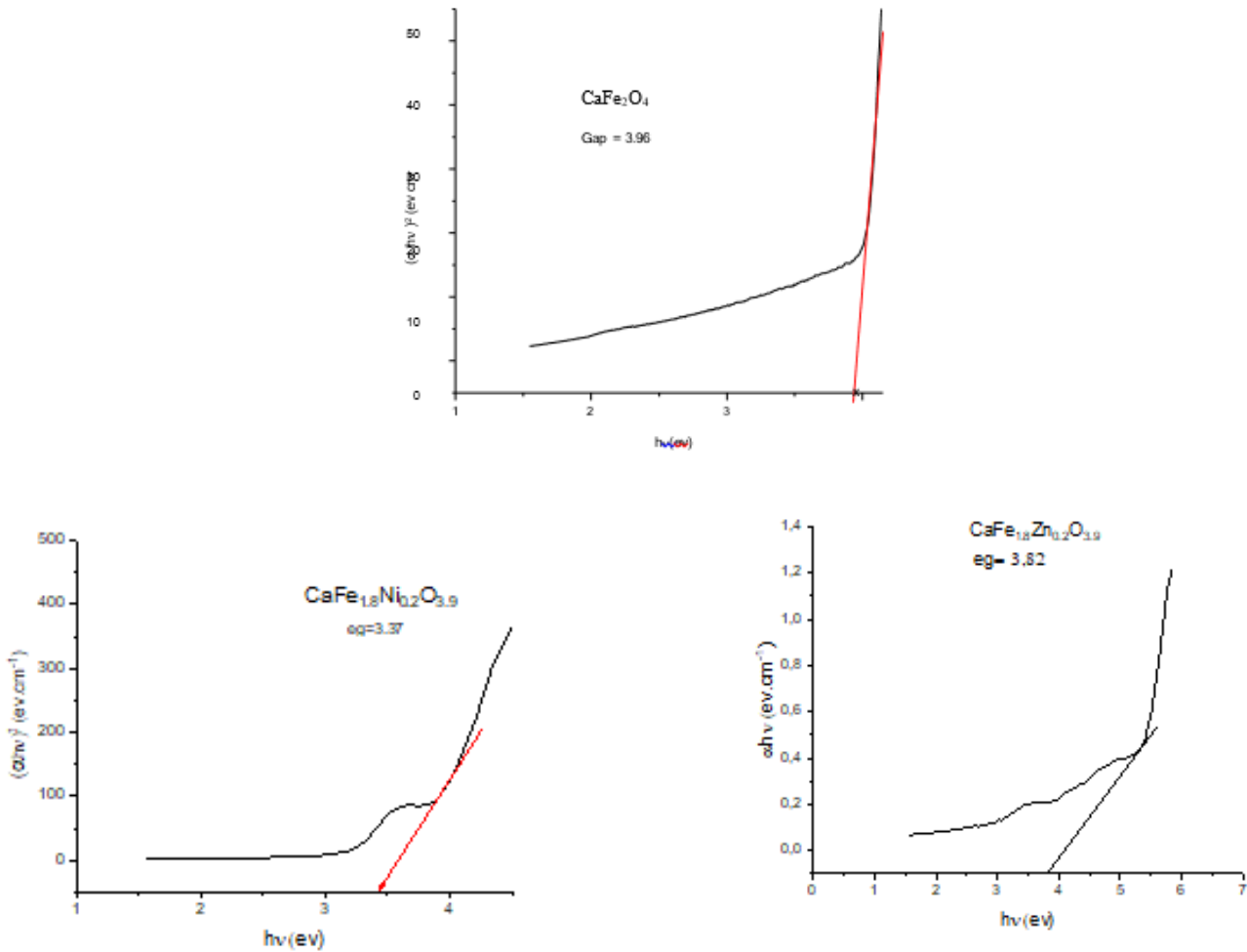
Toutes les cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans des fioles de 100 ml suivant un même protocole expérimental. Nous avons introduit dans chaque bécher la solution polluée avec du cristal violet ou du rose Bengale de concentration  $10^{-5}$  mol/L avec la quantité nécessaire du catalyseur sous agitation à température ambiante et à pH libre. Les prélèvements sont effectués à des intervalles de temps bien déterminés, pour suivre l'évolution de l'efficacité du catalyseur, les bandes caractéristiques, ainsi que la concentration résiduelle en solution

---

**CHAPITRE III :**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Ce chapitre concerne l'étude de l'effet photo-catalytique ainsi que le phénomène d'adsorption de deux colorants (cristal violet et rose Bengale) sur trois oxydes mixtes à base de fer et de calcium, sans ou avec un dopage de 10% en Ni ou en Zn. Les composés étudiés sont :  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{5.9}$  et  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{5.9}$ .

### III .1. Détermination du gap optique :



**Figure III.1 :** Tracé d'Eg pour les trois oxydes à étudier.

Le tracé de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  montre que les oxydes utilisés pour la photo catalyse sont des semi-conducteurs. Les valeurs d'Eg pour chaque composé sont bien comprises dans le domaine  $[0 - 4.5]$  eV.

**Tableau III.1.** Représentation des valeurs des Eg des trois oxydes.

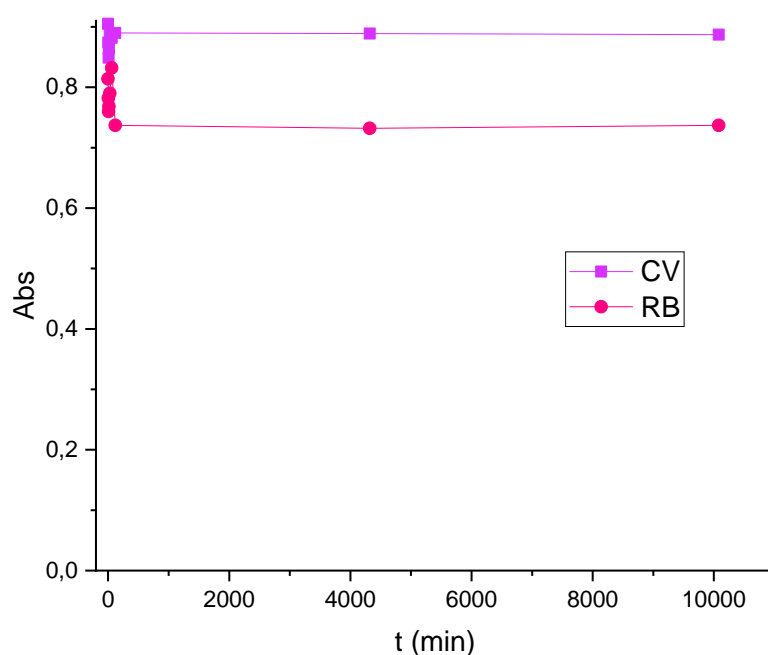
Composés	$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	$\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3.9}$	$\text{CaFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.9}$
Eg (ev)	3.96	3.82	3.37

### III .2. Stabilité des solutions polluées :

Les solutions du Cristal violet et du Rose Bengale semblent se stabiliser après 2heures de temps à l'obscurité. Des mesures effectuées après 3jours et 7jours confirment leur stabilité (tableau III.2).

**Tableau III.2.** Représentation des valeurs d'absorbance de RB et CV.

t(min)	00	05	10	15	30	60	120	4320 (3j)	10080 (7j)
A (CV)	0.905	0.874	0.849	0.864	0.889	0.882	0.890	0.889	0.887
A (RB)	0.814	0.782	0.760	0.768	0.790	0.832	0.737	0.732	0.737



**Figure III.2 :** Tracé des courbes de stabilité des solutions du RB et CV.

### III .3. Les courbes d'étalonnages des polluants :

#### III .3.1. Courbe d'étalonnage de CV :

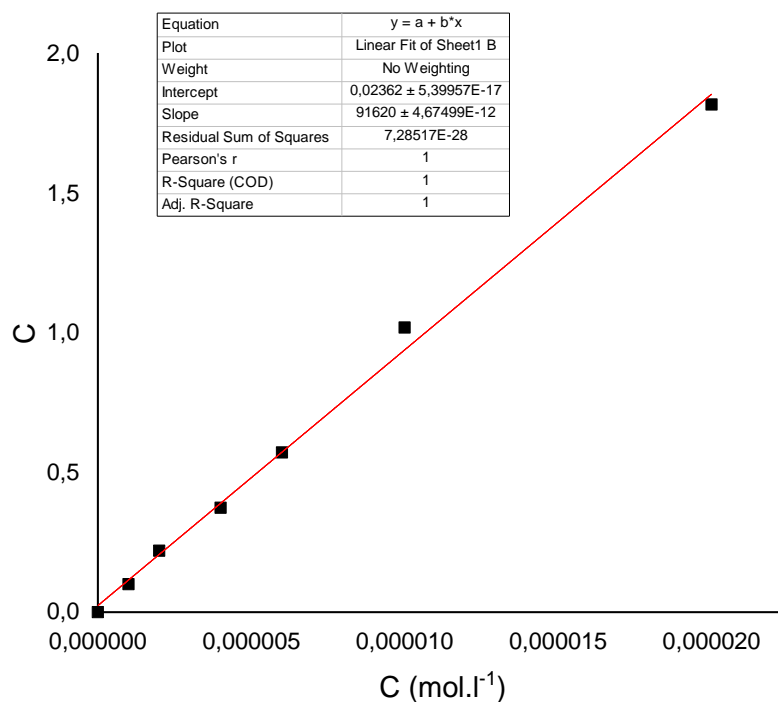
Les valeurs d'absorbance théoriques et expérimentales de CV en fonction des concentrations sont consignées dans le **tableau III.3**.

**Tableau III.3.** Représentation des valeurs d'absorbance théoriques et expérimentales de CV en fonction des concentrations.

A (th)	0	0.099	0.19	0.39	0.59	0.79	0.99	1.98
C*10 <sup>-6</sup> (mol.l <sup>-1</sup> )	0	1	2	4	6	8	10	20
A (ex)	0	0.10	0.22	0.374	0.572	0.691	1.020	1.819



**Figure III.3 :** Solutions de CV à différentes concentrations.

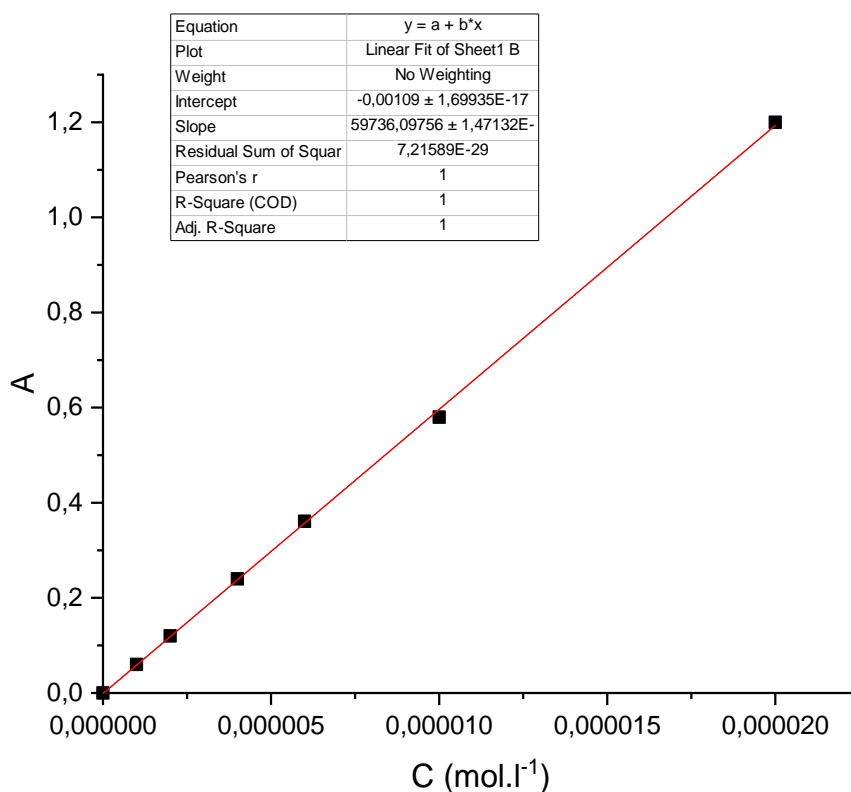


**Figure III.4 :** La courbe d'étalonnage du CV.

### III .3.2. Courbe d'étalonnage de RB :

**Tableau III.4.** Représentation des valeurs d'absorbance théoriques et expérimentales de RB en fonction des concentrations.

<b>A (th)</b>	<b>0</b>	<b>0,0598</b>	<b>0,1196</b>	<b>0,2392</b>	<b>0,3588</b>	<b>0,598</b>	<b>1,196</b>
<b>C*10<sup>-6</sup> (mol.l<sup>-1</sup>)</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>A (exp)</b>	<b>0</b>	<b>0,06</b>	<b>0,12</b>	<b>0,24</b>	<b>0,361</b>	<b>0,58</b>	<b>1,2</b>



**Figure III.5** : La courbe d'étalonnage du RB.

Pour vérifier l'influence de la concentration des colorants sur la linéarité de l'absorbance comme le stipule la loi de Beer-Lambert, nous avons fait varier ses concentrations de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  M à partir des solutions mères par dilutions jusqu'aux concentrations désirées.

Nous avons remarqué que l'allure des spectres UV-Visible restent les mêmes avec une intensité qui augmente avec l'accroissement des concentrations du CV et RB.

A partir des spectres, nous avons reporté l'absorbance à 591 nm et 542 nm en fonction de concentration de CV et RB.

Sur l'intervalle des concentrations étudiées une bonne linéarité est obtenue avec un coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  égal à  $91620 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  et  $59736 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  comme le montre la **figure III.4** et **figure III.5**.

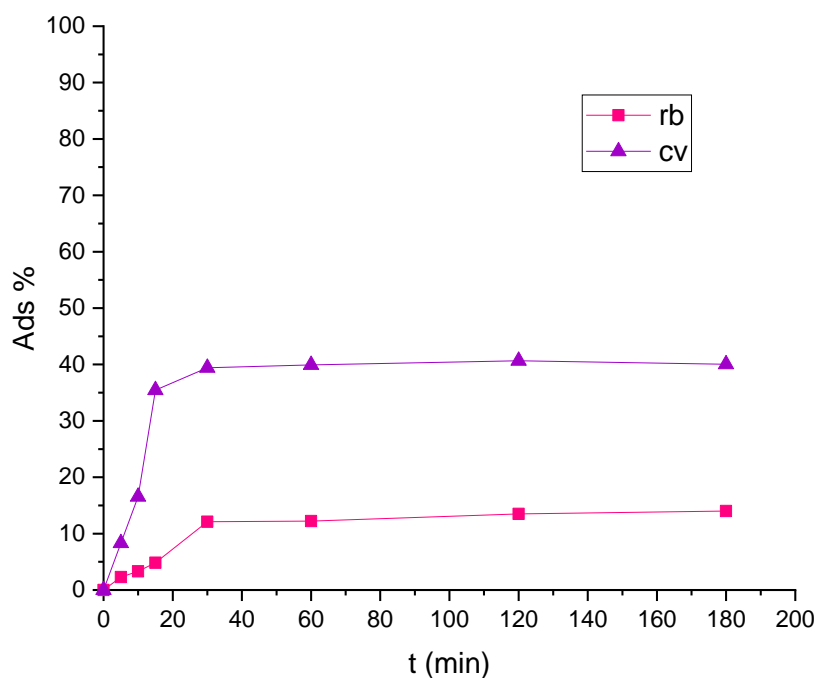
### III .4. Adsorption du CV / RB sur $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ :

Un test rapide a été effectué sur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . Nous avons remarqué qu'après 3 heures de temps le cristal violet s'adsorbe avec un pourcentage de 40 %, tandis qu'à ce même temps la quantité du RB adsorbée n'est que 14 % (voir tableau III.5).

**Tableau III.5.** Représentation des valeurs de l'adsorption de CV et RB sur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

t (min)		00	05	10	15	30	60	120	180
CV	Abs	0.984	0.902	0.821	0.635	0.596	0.591	0.584	0.590
	Ads%	0.000	8.333	16.565	35.467	39.430	39.939	40.650	40.040
RB	Abs	0.785	0.767	0.759	0.747	0.690	0.689	0.679	0.675
	Ads%	0.000	2.292	3.312	4.840	12.100	12.229	13.503	14.012

Les tracés des courbes d'adsorption (**figure III.6**) montrent bien que le cristal violet s'adsorbe mieux et plus rapidement sur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  que le rose Bengale.



**Figure III.6 :** Tracé des courbes de l'adsorption RB et CV sur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

Pour la suite de notre travail on a continué avec les deux polluants pour les comparées dans la photo catalyse ainsi dans la photolyse.



### III .5. Adsorption à l'obscurité sur les 3 échantillons choisis :

#### III .5.1. Cas de CV :

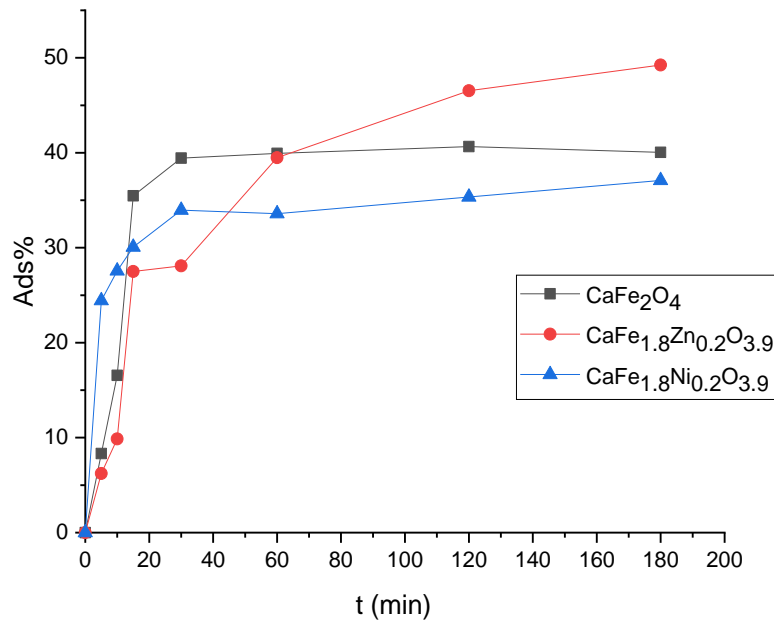
Les résultats (**tableau III.6**) montrent bien que le polluant s'adsorbe sur les 3 matériaux avec un taux de rétention qui s'élève par ordre des composés allant de gauche à droite :  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.9}$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3.9}$ .

**Tableau III.6.** Représentation des valeurs de l'adsorption à l'obscurité du CV sur les 3 échantillons choisis.

t (min)		00	05	10	15	30	60	120	180
CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Abs	0.984	0.902	0.821	0.635	0.596	0.591	0.584	0.590
	Ads%	0.000	8.333	16.565	35.467	39.430	39.939	40.650	40.040
CaFe <sub>1.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> O <sub>3.9</sub>	Abs	0.851	0.798	0.767	0.617	0.612	0.515	0.455	0.432
	Ads%	0.000	6.227	9.870	27.497	28.084	39.482	46.533	49.236
CaFe <sub>1.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>3.9</sub>	Abs	0.798	0.603	0.578	0.558	0.527	0.530	0.516	0.502
	Ads%	0.000	24.435	27.568	30.075	33.959	33.583	35.338	37.092

La **figure III.7** montre que les trois oxydes ont une capacité de rétention du polluant assez élevée dans la première demi-heure.

Le composé  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  a une capacité de rétention, du polluant, assez élevée ( $\approx 18\%$ ) dans la deuxième demi-heure du démarrage de la réaction. Au-delà le taux d'adsorption devient presque stationnaire.



**Figure III.7 :** Tracé des courbes de l'adsorption du CV sur les 3 échantillons.

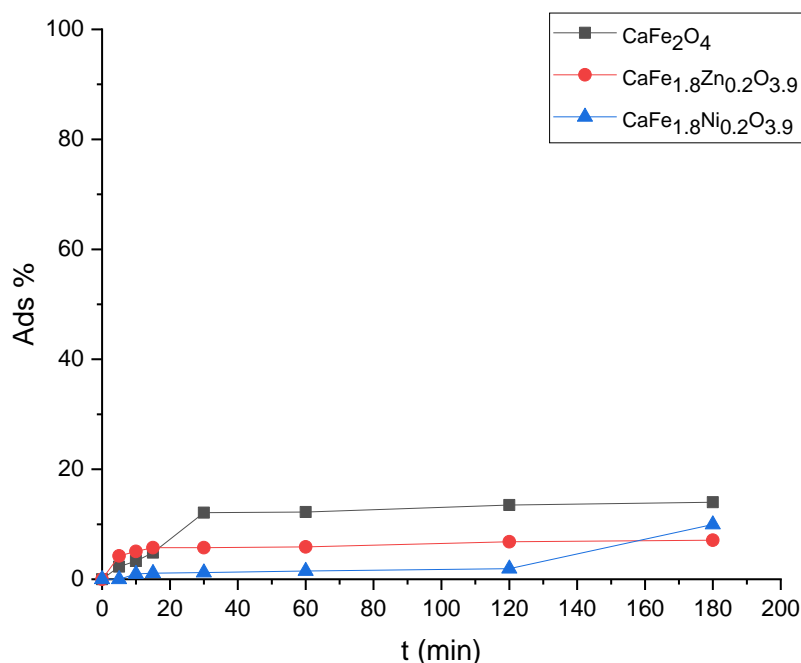
Le composé  $\text{CaFe}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{3,9}$  se montre comme meilleur adsorbant avec un taux d'environ 49.23 %. Vient ensuite  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  avec 40.040% et finalement  $\text{CaFe}_{1,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3,9}$  avec un taux de rétention de 37.092%.

### III .5.2. Cas de RB :

Les résultats indiqués par le tableau III.7 montrent que le polluant s'adsorbe sur les 3 matériaux avec un taux de rétention faible.

**Tableau III.7.** Représentation des valeurs de l'adsorption à l'obscurité de RB sur les 3 échantillons choisis.

t (min)		00	05	10	15	30	60	120	180
CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Abs	0.785	0.767	0.759	0.747	0.690	0.689	0.679	0.675
	Ads%	0.000	2.292	3.312	4.840	12.100	12.229	13.503	14.012
CaFe <sub>1.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> O <sub>3.9</sub>	Abs	0.732	0.701	0.695	0.690	0.690	0.689	0.682	0.680
	Ads%	0.000	4.234	5.054	5.737	5.737	5.874	6.830	7.103
CaFe <sub>1.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>3.9</sub>	Abs	0.732	0.732	0.725	0.724	0.723	0.721	0.718	0.659
	Ads%	0.000	0.000	0.956	1.092	1.229	1.502	1.912	9.972



**Figure III.8 :** Tracé des courbes de l'adsorption du RB sur les 3 échantillons.

Les résultats montrent bien que le polluant s'adsorbe sur les 3 matériaux avec un taux de rétention faible.

La capacité de rétention maximale est maintenue, dans ce cas, pour CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec un taux de 14 % en adsorption de RB.

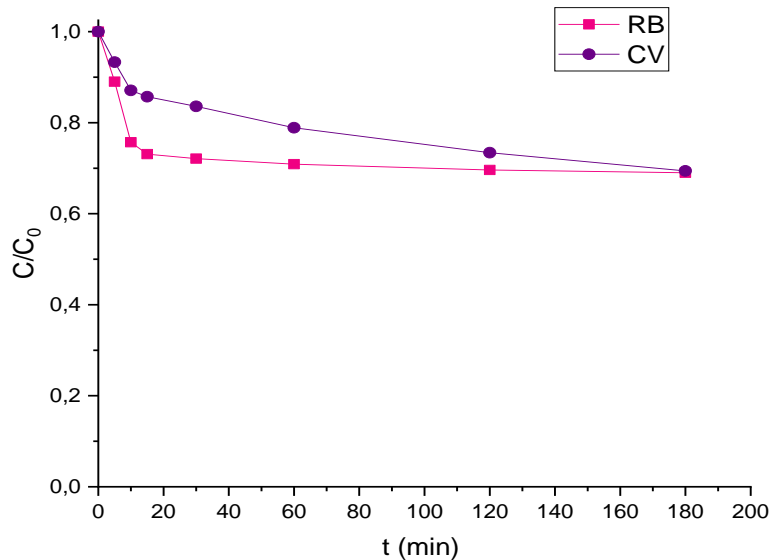
### III .6. La photolyse :

Deux solutions polluées par CV et RB ont été exposées directement à la lumière solaire à la date du 29/05/2022, à 10 h : 45 min, avec un rayonnement intense pendant trois heures. L'absorption a été mesurée en suite par spectrophotométrie. Les résultats montrent que la concentration des deux solutions en CV et RB est diminuée de 32 % (**Tableau III.8**).

**Tableau III.8.** Représentation des valeurs de C/C<sub>0</sub> du CV / RB à la lumière solaire.

t (min)	0	05	10	15	30	60	120	180
C/C <sub>0</sub> (RB)	1	0.890	0.757	0.731	0.721	0.709	0.696	0.690
C/C <sub>0</sub> (CV)	1	0.933	0.871	0.857	0.836	0.789	0.734	0.694

Le RB se dégrade plus rapidement que CV dans la première demi-heure (figure III.9



**Figure III.9 :** Tracé de la courbe de l'absorbance du CV / RB à la lumière solaire.

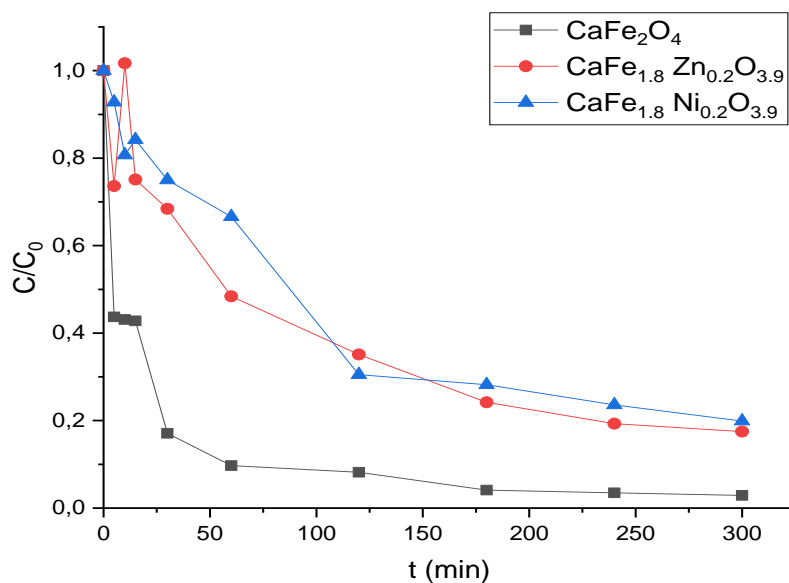
### III .7. La photo catalyse :

#### III .7.1. Cas de CV :

La photo-dégradation du polluant CV en présence des composés  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  et  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  est progressive et se stabilise après 120 min de contact. Elles se montrent beaucoup moins importantes que celle en présence du photo-catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . Pour ce dernier la photo dégradation est plutôt très rapide voir brutale, elle s'effectue après 30 min de contact avec les rayonnements solaires selon le **tableau III.9** et/ou **figure III.10**.

**Tableau III.9.** Représentation des valeurs de l'adsorption à la lumière solaire du CV sur les 3 échantillons choisis.

t (min)		00	05	10	15	30	60	120	180	240	300
CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Abs	0.535	0.234	0.231	0.229	0.092	0.052	0.044	0.022	0.019	0.016
	C/C <sub>0</sub>	1.000	0.437	0.431	0.428	0.171	0.097	0.082	0.041	0.035	0.029
CaFe <sub>1.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> O <sub>3.9</sub>	Abs	0.466	0.343	0.474	0.350	0.319	0.226	0.164	0.113	0.090	0.082
	C/C <sub>0</sub>	1.000	0.736	1.017	0.751	0.684	0.484	0.351	0.242	0.193	0.175
CaFe <sub>1.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>3.9</sub>	Abs	0.432	0.401	0.349	0.364	0.324	0.288	0.132	0.122	0.102	0.086
	C/C <sub>0</sub>	1.000	0.928	0.807	0.842	0.750	0.666	0.305	0.282	0.236	0.199



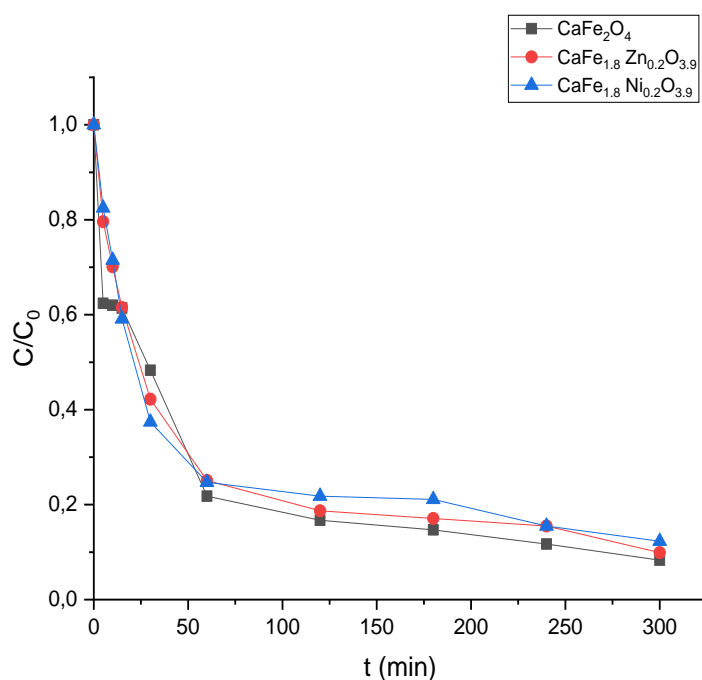
**Figure III.10 :** Tracé des courbes du CV sur les semi-conducteurs à la lumière solaire.

### III .7.2. Cas de RB

La photo dégradation du polluant RB en présence des composés  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  et  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3.9}$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  est très rapide voir même brutale ; elle s'effectue après 60 min de contact avec les rayonnements solaires et se stabilise après 100 min de contact selon **le tableau III.10.**

**Tableau III.10.** Valeurs montrant l'effet de la lumière solaire sur RB en présence d'un des trois oxydes choisis.

t (min)		00	05	10	15	30	60	120	180	240	300
CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Abs	0.798	0.498	0.495	0.490	0.386	0.174	0.134	0.118	0.094	0.067
	C/C <sub>0</sub>	1.000	0.624	0.620	0.614	0.483	0.218	0.167	0.147	0.117	0.083
CaFe <sub>1.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> O <sub>3.9</sub>	Abs	0.783	0.624	0.549	0.482	0.331	0.197	0.147	0.134	0.122	0.078
	C/C <sub>0</sub>	1.000	0.796	0.701	0.615	0.422	0.251	0.187	0.171	0.155	0.099
CaFe <sub>1.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>3.9</sub>	Abs	0.695	0.574	0.497	0.411	0.260	0.172	0.152	0.147	0.108	0.086
	C/C <sub>0</sub>	1.000	0.825	0.715	0.591	0.374	0.247	0.218	0.211	0.155	0.123



**Figure III.11 :** Tracés des courbes de photo-catalyse concernant RB en présence de chacun des trois échantillons

**Tableau III.11.** Représentation des pourcentages de dégradation du CV par la photo-catalyse.

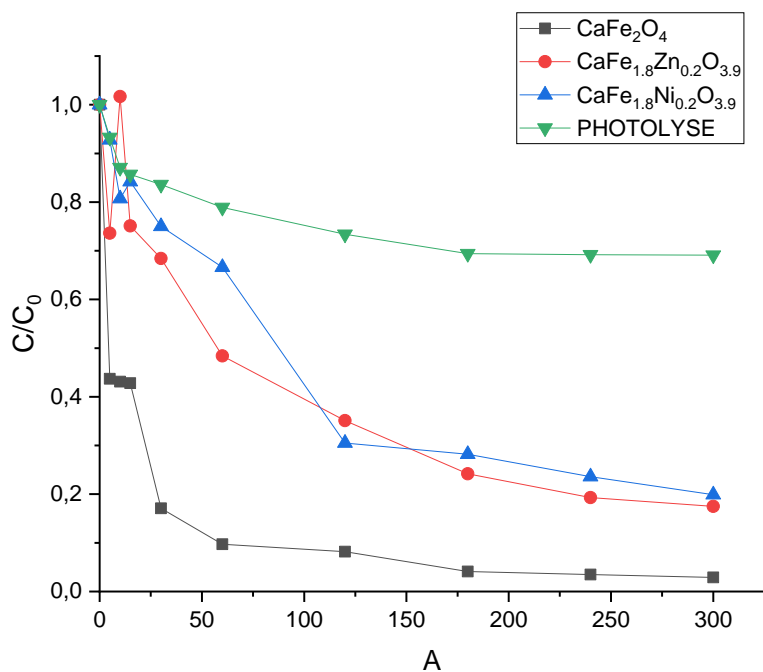
Composés		$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	$\text{CaFe}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{3,9}$	$\text{CaFe}_{1,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$
Pourcentages (%)	CV	97	83	80
	RB	92	90	88

### III .8. Comparaison des résultats de la photolyse et de la photo catalyse :

#### III .8. 1. Cristal Violet :

Les concentrations du CV sont diminuées de façon considérable dans la photo catalyse que dans la photolyse (**figure III.12**). Ceci indique l'efficacité des semi-conducteurs préparés en tant que photo-catalyseurs.

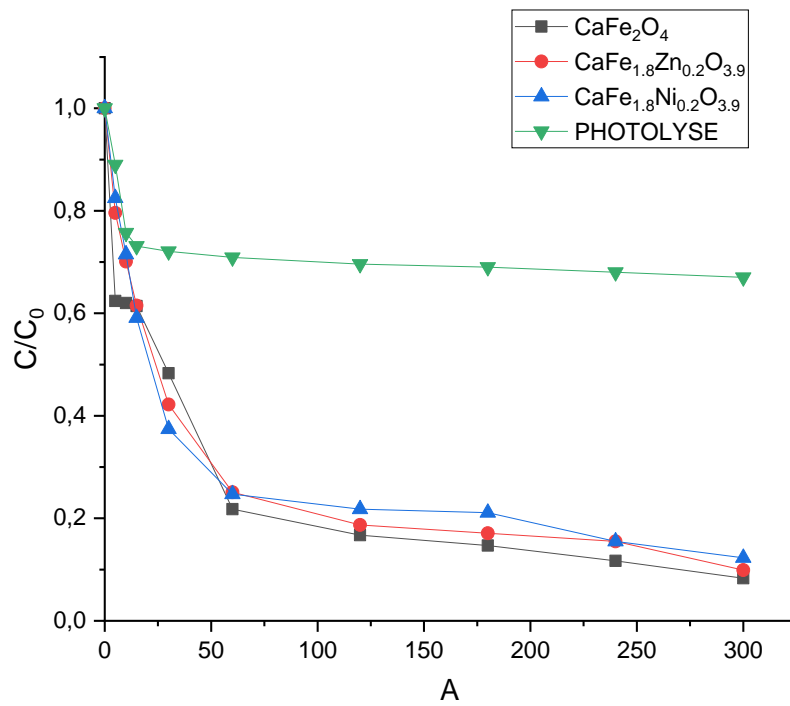




**Figure III.12 :** Tracé des courbes de la photolyse et de la photo catalyse de CV.

### III .8. 2. Rose Bengale :

Les concentrations du RB sont diminuées de façon considérable dans la photo catalyse que dans la photolyse (**figure III.13**) ce ci indique l'efficacité des semi-conducteurs préparés en tant que phot- catalyseurs.



**Figure III.13 :** Tracé des courbes de la photolyse et de la photo-catalyse de RB.

## CONCLUSION GÉNÉRALE



Dans ce travail, nous avons réalisé la synthèse, par voie sol-gel, de quelques oxydes mixtes à base de calcium et de fer en partant du spinelle simple  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  au spinelle dopé par Ni et Zn avec les pourcentages de 10 et 30%. Ce travail vise l'étude de l'effet de la substitution partielle du fer par le nickel ou par le zinc dans les systèmes  $\text{CaFe}_{(2-x)}\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$  avec  $x = 0 ; 0.2 ; 0.6$  et  $y = 4 - 0.5x$ ), en appliquant ces matériaux dans le domaine de la catalyse.

Ces matériaux ont été testés en tant que photo-catalyseurs pour dégrader le violet de gentiane et le rose Bengale utilisés comme des polluants dans deux solutions aqueuses. Ces derniers sont des colorants toxiques, cancérigènes et dangereux pour les organismes aquatiques.

Pour l'adsorption le meilleur résultat s'offre au composé  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  qui permet de fixer le CV avec un taux de 49.23 %. Vient ensuite  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  avec 40.040 % et finalement  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  avec un taux de rétention de 37.092%. Le polluant RB s'adsorbe, par contre, sur les 3 matériaux avec un taux de rétention faible. Ceci s'explique par le poids moléculaire du rose Bengale qui fait 2.39 fois le poids de RB.

Pour le dopage Zn marque un résultat plus important que Ni à cause de la surface d'adsorption de  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  qui doit être plus importante que celle de  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  ( $R_{\text{Zn}} = 1.35 \text{ \AA} > R_{\text{Ni}} = 1.25 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{O}} = 0.90 \text{ \AA}$ ).

Lors de la photolyse la concentration des deux solutions polluées en CV et en RB est diminuée de 32 %.

La photo-dégradation du polluant CV en présence des composés  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  et  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  se fait progressivement et se stabilise après la deuxième heure de contact. Elles se montrent beaucoup moins importantes que celle en présence du photo-catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . Pour ce dernier la photo-dégradation est plutôt très rapide, voire brutale, dans la première demi-heure de contact avec le rayonnement solaire. En comparant les dopants, la dégradation de CV à la lumière solaire en présence de  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  se montre plus rapide dans les premières deux heures que celles de  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.9}$ , ce résultat se concorde parfaitement avec les résultats de l'adsorption.

La photo-dégradation du polluant RB en présence des composés  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  et  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3.9}$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  est très rapide voire même brutale ; elle s'effectue après 60 min de contact avec les rayonnements solaires et se stabilise après 100 min de contact.

En résumé, les résultats obtenus par la photo-catalyse sont très satisfaisants pour les deux colorants, Où le rapport de dégradation du cristal violet va jusqu'à 97% pour le composé  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , et jusqu'à 92 % de rose Bengale dégradé avec les trois oxydes  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  et  $\text{CaFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.9}$ .

Le dopage se montre plutôt efficace dans l'adsorption en choisissant l'élément convenable.

Une analyse des échantillons, synthétisés, par DRX était envisagée, pour confirmer les formules chimiques et s'assurer de la substitution de Fe par les dopants, mais malheureusement ce but n'a pas été atteint jusqu'à présent vu la surcharge des laboratoires de recherche en demandes.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des poudres d'oxydes mixtes  $\text{CaFe}_{(2-x)}\text{MxO}_y$  ( $M = \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ;  $x = 0; 0.2; 0.6$  et  $y = 4-0.5x$ ) par la méthode sol-gel, ces poudres sont calcinées à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 heures pour obtenir des phases pures. Ces matériaux ont été appliqués dans le domaine de la photo-catalyse

Les résultats obtenus confirment que certains de ces composés peuvent être utilisés dans le domaine de la catalyse hétérogène.

### Mots clés :

Oxydes mixtes, sol-gel, photo catalyse, catalyse.

## Abstract

In this work, we have prepared mixed oxide powders  $\text{CaFe}_{(2-x)}\text{MxO}_y$  ( $M = \text{Ni}$  or  $\text{Zn}$ ;  $x = 0; 0.2; 0.6$  and  $y = 4-0.5x$ ) prepared by sol-gel method, these powders are calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 5 hours to obtain pure phases. These materials has been applied in the field of photo catalysis.

The results obtained confirm that some of these compounds can be used in the field of heterogeneous catalysis.

### Keywords :

Mixed oxides, sol-gel, photo catalysis, catalysis.

## ملخص

في هذا، العمل قمنا بإعداد مساحيق أكسيد مختلطة  $\text{CaFe}_{(2-x)}\text{MxO}_y$  ( $M = \text{Ni}$  or  $\text{Zn}$ ;  $x = 0; 0.2; 0.6$  ) (and  $y = 4-0.5x$ ) تم استخدام طريقة سول-جل لإعداد هذه المواد ، يتم حرق هذه المساحيق عند  $800$  درجة مئوية لمدة  $5$  ساعات للحصول على مراحل نقية .

تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها أم بعض هذه المركبات يمكن استخدامها في مجال الحفز الغير متجانس.

### الكلمات المفتاحية:

اكاسيد مختلطة ، سول-جل ، تحفيز ضوئي ، محفز.