

République Algérienne Démocratique Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة ابن خلدون - تيارت

Université Ibn Khaldoun – Tiaret

Faculté des Sciences de la Matière

كلية علوم المادة

Département de Chimie

قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{lle}. LAROUCI Fatma

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

Étude des Propriétés Structurales et Catalytiques des Spinels ABi_2X_4 (avec $A = Mg, Ni$ et $X = O, S$) synthétisés par voie Sol-Gel

Soutenu le : 18/06/2025 :

Devant le jury :

M^r. KADARI Ahmed

Président

Pr à UNIV -Tiaret

M^r. MAHI Khaled

Examineur

MCA à UNIV -Tiaret

M^r. BADAoui Mohamed

Promoteur

MCA à UNIV -Tiaret

Année universitaire : 2024/2025

REMERCIEMENT

Je tiens tout d'abord à remercier Allah, le Tout-Puissant, de nous avoir donné la volonté, la patience et le courage pour mener à terme ce travail.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Mohamed Badaoui, maître de conférences de classe A à l'université des Ibn Khaldoun de Tiaret, qui m'a encadré durant cette année.

Je tiens également à remercier Monsieur Ahmed KADARI, professeur à l'université des Ibn Khaldoun de Tiaret, d'avoir accepté de présider le jury de mon mémoire.

Je remercie également Monsieur Mahi Khaled, maître de conférences classe A à l'université des Ibn Khaldoun de Tiaret, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier toute l'équipe de formation du deuxième master Chimie des matériaux, l'équipe des techniciens du laboratoire de graduation, ainsi que celle du laboratoire de recherche en génie physique de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, ainsi que tous les enseignants et les membres administratifs de la faculté des sciences de la matière.

Je ne peux pas oublier les personnes qui m'ont épaulé et aidé dans les moments difficiles : mes très chers parents, mes sœurs et mes frères. Je tiens à les remercier pour leurs soutiens permanents, leurs encouragements tout au long de cette année et pour avoir supporté mes changements d'humeur au gré de l'évolution de mes travaux.

DÉDICACE

Je dédie ce travail à :

À ma chère mère, mon refuge, ma guide et mon amour inconditionnel. Ce mémoire est le fruit de ton éducation, de tes sacrifices et de ton amour sans limite. Merci pour tout, maman.

À mon cher père, mon repère et ma plus grande source de force. Merci pour tes sacrifices silencieux, ton amour discret et ton soutien constant. Ce mémoire est dédié avec tout mon respect et mon amour.

À mes chers frères, Sofien et Thamer.

À mes sœurs adorées, Israa et Djamila.

À mon fiancé, mon soutien, Lyes.

À toute la famille et mes amies

*À mon encadreur Mr. Badaoui Mohamed qui mérite tous mes respects
À toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin.*

LAROUCI FATMA

Table des matières :

+

Introduction générale :	1
I 1-Structure de Spinnelle :	3
.....	5
I 2-Propriétés générales des spinelles	6
I 3-Spinelles à base de bismuth (Bi) :	7
I 4-La photocatalyse :	8
I 4-1- Généralités :	8
I 4-2-Principe de la photocatalyse :	8
I 4-3- Mécanisme de la photocatalyse :	9
I 4-4-Paramètres influençant l'activité photocatalytique :	9
II 1- Le procédé Sol I- -gel :	10
II 2-Principe de la méthode de sol gel :	10
II 3-Xérogel	12
II 4-Aérogel :	12
II 5-Les avantages de la technique	12
II 6-Les inconvénients de la technique :	13
II 7-Techniques d'analyse et de caractérisation :	13
II 7-1-Diffraction des rayons X(DRX) :	13
II 7-2-Spectroscopie UV-Visible	15
II 7-2-1-Principe :	15
II 7-3-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :	16
III 1-Synthèse des échantillons : ABi_2X_4 avec (A=Mg ou Ni) et (X=O ou S).....	17
III 1-2-Protocole de synthèse	17
III 2-Caractérisation des matériaux :	22
III 3-Analyse des Spectres de Diffraction des Rayons X (DRX) des Composés	22
III 3-1-Spectre DRX de $MgBi_2O_4$ (Figure 17).....	25
III 3-2-Spectre DRX de $NiBi_2O_4$ (Figure 18)	25
III 3-3-Spectres DRX de $MgBi_2S_4$ et $NiBi_2S_4$ (Figures 19 et 20)	25
III 3-4-Détermination de la taille de particules des échantillons	26
III 4-Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :	26
III 5-Evaluation de l'activité photocatalytique :	30
III 6-Bleu de Méthylène (BM).....	31

IV Conclusion Générale	37
Références.....	38
ملخص.....	42
Résumé	42
Abstract.....	42

Liste des figures :

Liste des figures de chapitre I :

Figure 1 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.	4
figure 2 : Représentation d'une structure spinelle.	5
Figure 3 : Représentation de l'enchaînement des octaèdres BO ₆	5
figure 4 : Représentation des tétraèdres dans la structure spinelle AB ₂ O ₄	6
figure 5 : Représentation simplifiée du diagramme de bande.	7
figure 6 :Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique à la surface d'une nanoparticule de TiO ₂	8

Liste des figures de Chapitre II:

figure 7 : Etapes de synthèse Sol-Gel de nanoparticules	11
Figure 8 : Diffraction des rayons X par une structure cristalline	13
figure 9 Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600.	14
figure 10 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis	15
Figure 11 : appareil de type UV-1650 PC SHIMADZU	15
Figure 12 ; Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400.	16

Liste des figures de Partie Expérimentale:

figure 13 : Protocole de synthèse de ABi ₂ X ₄	18
Figure 14 : Notre travail au laboratoire de synthèse de MgBi ₂ O ₄	19
Figure 15 : Notre travail au laboratoire de synthèse de NiBi ₂ O ₄	20
Figure 16 : Notre travail au laboratoire de synthèse de MgBi ₂ S ₄	21
figure 17 : Diffractogrammes DRX du NiBi ₂ O ₄ Non Calciné et Calciné	22
Figure 18 : Diffractogrammes DRX du MgBi ₂ O ₄ Non Calciné et Calciné	22
figure 19 : Diffractogrammes DRX du MgBi ₂ S ₄ Non Calciné et Calciné	23
figure 20 : Comparaison entre les diffractogrammes DRX du NiBi ₂ S ₄ et NiBi ₂ O ₄ Calciné	23
figure 21 : diffractogrammes DRX du NiBi ₂ S ₄ Calciné et non Calciné	24
figure 22 : Comparaison entre les diffractogrammes DRX du NiBi ₂ S ₄ et NiBi ₂ O ₄ non Calciné	24
figure 23 : : Comparaison entre les diffractogrammes DRX du MgBi ₂ S ₄ et MgBi ₂ O ₄	25
figure 24 : Spectres de transmission FT-IR du NiBi ₂ O ₄ Calciné et non Calciné	27
figure 25 : Spectres de transmission FT-IR du MgBi ₂ O ₄ Calciné et non Calciné	27
figure 26 : Spectres de transmission FT-IR du NiBi ₂ S ₄ Calciné et non Calciné	28

figure 27 : Comparaison entre les Spectres de transmission FT-IR du NiBi_2S_4 et NiBi_2O_4	28
figure 28 : Comparaison entre les Spectres de transmission FT-IR du MgBi_2S_4 et MgBi_2O_4	29
figure 29 : Spectres de transmission FT-IR du MgBi_2S_4 Calciné et non Calciné	29
figure 30 : Structure du bleu de méthylène.	31
figure 31 : Cinétique de dégradations du bleu de méthylène par MgBi_2O_4	32
figure 32 : Réacteur photocatalytique utilisé avec une lampe visible	32
figure 33 : Cinétique de dégradations du bleu de méthylène par NiBi_2O_4	33
figure 34 : Cinétique de dégradations du bleu de méthylène par MgBi_2S_4	33
figure 35 : Cinétique de dégradations du bleu de méthylène par NiBi_2S_4	34
figure 36 : Résultat de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par le catalyseur NiBi_2S_4	34
figure 37 : Résultat de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par le catalyseur MgBi_2S_4	35
figure 38 : Résultat de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par le catalyseur MgBi_2O_4	35
figure 39 : Résultat de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par le catalyseur NiBi_2S_4	36

Listes des tableaux :

Tableau 1 : Valeurs de la taille de particules.

26

Liste des Symboles et Abréviations :

IR : Infra rouge.

DRX : Diffraction des rayons X.

UV : Ultra-Violet.

MEB : microscope électronique à balayage

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

Eg : Energie de gap (Energie de bande interdite).

BM : Bleu méthylène

FTIR : Infrarouge a transformé de fourrier.

NPs : Nanoparticules.

PH : Le potentiel d'hydrogène.

hkl : Indices de Miller

dhkl : Distance réticulaire

λ : Longueur d'onde

θ : Angle de Bragg d Distance interatomique

h + : Trou Positif

e- : électron

HC1 : Acide chlorhydrique

CdS : Sulfure de Cadmium.



Introduction générale

Introduction Générale

Introduction générale :

Au 21^e siècle, le développement de l'humanité est conditionné par deux enjeux majeurs : l'énergie et l'environnement [1]. Les nanosciences et les nanotechnologies sont des domaines interdisciplinaires qui réunissent physiciens, chimistes et ingénieurs pour répondre à ces enjeux, notamment en recherchant des énergies renouvelables pour le développement durable et de nouvelles technologies pour la capture du carbone et la protection de l'environnement. Parmi les sujets actuels en nanosciences et en nanotechnologies, les nanomatériaux se développent rapidement et de manière explosive, et attirent énormément l'attention. Ils continuent à présenter un potentiel prometteur et ont trouvé des applications dans les cellules solaires, les piles à combustible, les batteries secondaires, les super condensateurs, la purification de l'air et de l'eau ainsi que l'élimination des polluants atmosphériques domestiques et extérieurs. Pour résumer les développements passés et encourager les efforts futurs [2]. Les oxydes spinelles, dont l'origine remonte aux précieuses pierres de couleur rouge, sont des matériaux inorganiques de structure cristalline identique à celle du minéral [3]. Bien que l'origine des spinelles remonte au minéral aluminat de magnésium, il a été observé qu'ils pouvaient contenir différents éléments dans leur structure, notamment les métaux de transition [4]. Chimiquement, les spinelles sont des composés mixtes de formule générale AB_2X_4 . La structure cristalline des spinelles a été introduite pour la première fois en 1915 par Bragg et Nishikawa et se présente comme un empilement cubique à faces centrées. Plusieurs oxydes ternaires de métaux de transition, y compris $NiBi_2O_4$, $MgBi_2O_4$, et d'autres encore, ont été préparés avec succès et révèlent de bonnes propriétés physico-chimiques [3]. Les nanoparticules de $MgBi_2O_4$ figurent parmi les matériaux les plus prometteurs pour plusieurs applications technologiques et environnementales. Ces matériaux sont capables de photoréagir sous lumière visible en raison de leur stabilité chimique, de leur non-toxicité et de leur faible énergie de bande interdite. Parmi les oxydes de spinelle, on trouve les oxydes de formule chimique MBi_2O_4 (où M représente des métaux tels que Cu, Co, Mg, Ni, Fe, etc.). Les oxydes mixtes présentent les avantages d'une activité catalytique comparable à celle des catalyseurs à base de métaux nobles, d'un prix de revient plus faible, d'une utilisation à haute température et d'une résistance à la désactivation [5].

Les sulfures métalliques sont connus pour leur activité dans diverses applications, allant de la minéralogie et de la géologie à la chimie théorique et à la catalyse [8-4]. En raison de leurs propriétés optiques largement étudiées [6-5], contrôlées par leur rapport surface/volume et

Introduction Générale

leur diamètre qui peut être inférieur au rayon de Bohr de l'exciton connu [9], certains sulfures métalliques, tels que le CdS, avec un gap énergétique de 2,45 eV, possèdent la capacité d'absorber dans la région visible du spectre jusqu'à 520 nm.

Il est clair que le soufre, avec son faible potentiel d'ionisation et sa forte affinité électronique, contribue fortement aux sulfures métalliques ayant des gaps énergétiques étroits par rapport aux oxydes [3,9]. Ce travail porte sur l'effet de la substitution de l'oxygène (O) par le soufre (S) sur les propriétés structurales du spinelle AB_2O_4 synthétisé par le procédé sol-gel. Les poudres préparées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), et spectroscopie infrarouge (IR).



Chapitre I : état de l'art

Chapitre I : état de l'art

Les matériaux à base d'oxydes métalliques et les matériaux à base de sulfures, tous deux de structure spinelle, sont des composés inorganiques qui cristallisent selon la formule générale AB_2X_4 . La structure spinelle est caractérisée par un arrangement spécifique d'ions oxygène ou d'ion de soufre formant un réseau cubique à faces centrées, avec les ions A et B occupant respectivement des sites tétraédriques et octaédriques. Ces matériaux présentent une grande diversité de propriétés, notamment magnétiques, électriques, optiques et catalytiques, qui varient en fonction de la nature des cations A et B.

Les spinelles, telles que $MgBi_2O_4$ et $NiBi_2O_4$, sont des oxydes métalliques de structure spinelle où le magnésium (Mg) et le bismuth (Bi) ou le nickel (Ni) et le bismuth (Bi) sont les cations. Pour $MgBi_2O_4$, ses propriétés spécifiques dépendent de la distribution des ions Mg et Bi dans les sites tétraédriques et octaédriques, ainsi que des conditions de synthèse. Ce matériau peut présenter des propriétés intéressantes pour des applications potentielles dans des domaines tels que la catalyse ou l'électronique. De même, $NiBi_2O_4$, qui a une structure similaire, voit ses propriétés influencées par sa microstructure et sa structure cristalline, offrant des applications dans des domaines similaires, mais avec des caractéristiques potentiellement différentes en raison de la présence de nickel au lieu de magnésium. En ce qui concerne les matériaux à base de sulfures de structure spinelle, ils sont des composés inorganiques similaires aux oxydes spinelles, mais où l'oxygène est remplacé par du soufre (S), adoptant la formule générale AB_2S_4 . Ces sulfures de spinelle possèdent une structure similaire à celle des oxydes, mais avec des anions sulfure (S^{2-}) au lieu d'anions oxygène (O^{2-}). Ils peuvent présenter des propriétés distinctes de celles des oxydes, notamment en termes de conductivité électrique et de propriétés optiques, en raison de la nature différente du soufre par rapport à l'oxygène.

Les spinelles ($MgBi_2S_4$ ou $NiBi_2S_4$) sont des sulfures métalliques de structure spinelle contenant du magnésium (Mg) et du bismuth (Bi). Il est susceptible de présenter des propriétés de semi-conducteur et peut donc avoir des applications dans des dispositifs optoélectroniques ou des capteurs. $NiBi_2S_4$; il s'agit également d'un sulfure métallique de structure spinelle contenant du nickel (Ni) et du bismuth (Bi). À l'instar du $MgBi_2S_4$, il peut présenter des propriétés semi-conductrices et trouver des applications dans des domaines similaires, avec des propriétés spécifiques influencées par la présence de nickel.

I 1-Structure de Spinelle :

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa (1915) [\[28\],\[23\],\[29\]](#) une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs, [\[19\]](#)

Chapitre I : état de l'art

[12], [16],[39],[5],[32]; désigne au départ la structure cristalline du minéral de formule brute MgAl_2O_4 et par analogie les composés de formule générale AB_2O_4 . Dans les oxydes de structure spinelle les anions O^{2-} forment un réseau cubique à face centrée, définissant les sites tétraédrique et octaédriques, les sites tétraédriques (Td) de symétrie $43m$ sont occupés totalement par les cations A et les sites octaédriques (Oh) de symétrie $3m$ par les cations B. La structure spinelle qui est de symétrie cubique appartient au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}m$ (N°227 dans la table internationale), la maille élémentaire contient 32 ions O^{2-} formant 64 sites Td et 32 sites Oh seuls 8 sites Td et 16 Oh sont occupés. On note par a le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure-t-on divise la maille de paramètre a en 8 cubes appelés (octants) d'arêtes $\frac{a}{2}$. La Figure 1 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $\frac{a}{4}$. Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites B forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées traduits l'un par rapport à l'autre de $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ le long de la direction $[111]$. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux, comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant, ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête.

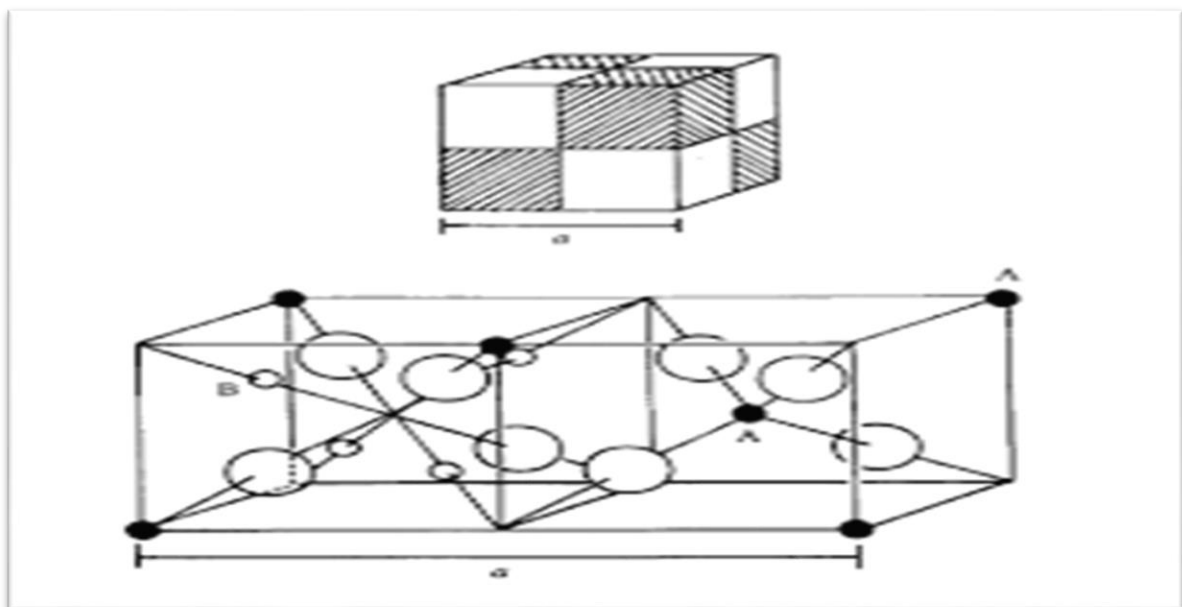


Figure 1 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

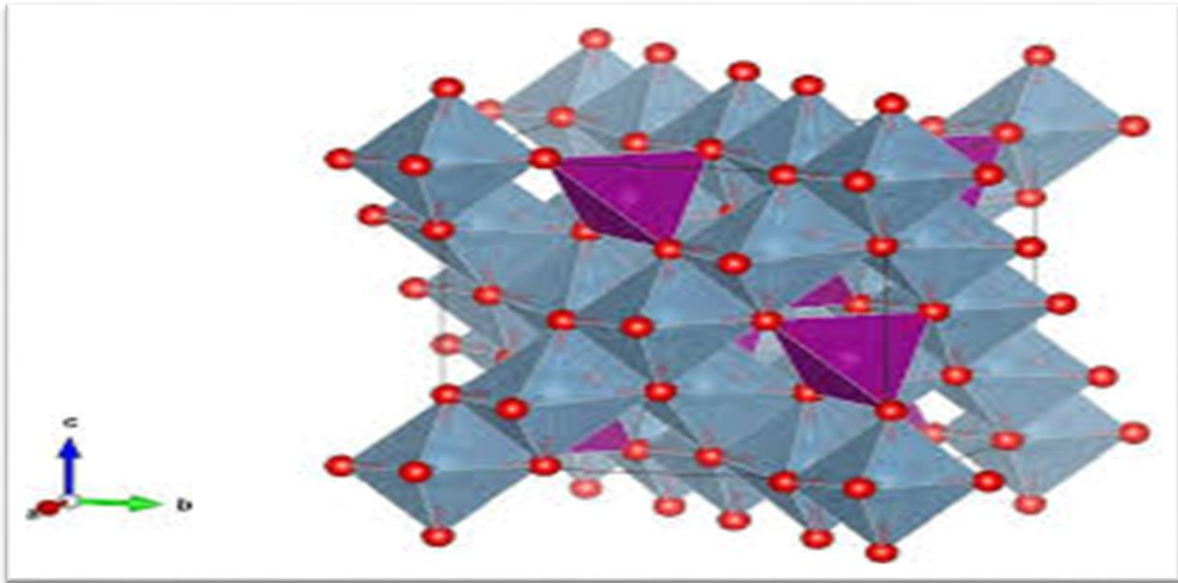


figure 2 : Représentation d'une structure spinelle.

Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions $[111]$, tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions $[001]$. La structure spinelle est construite à l'aide d'octaèdres BO6 et de tétraèdres AO4, la (Figure3) représente seulement les octaèdres vus sous deux angles différents afin de mieux visualiser l'enchaînement de ces derniers. On constate alors que Les octaèdres sont liés entre eux par des arêtes et forment des chaines, chaque octaèdre est relié à six autres octaèdres par six cotés et chaque tétraèdre est relie à douze octaèdres par ses quatre sommets.

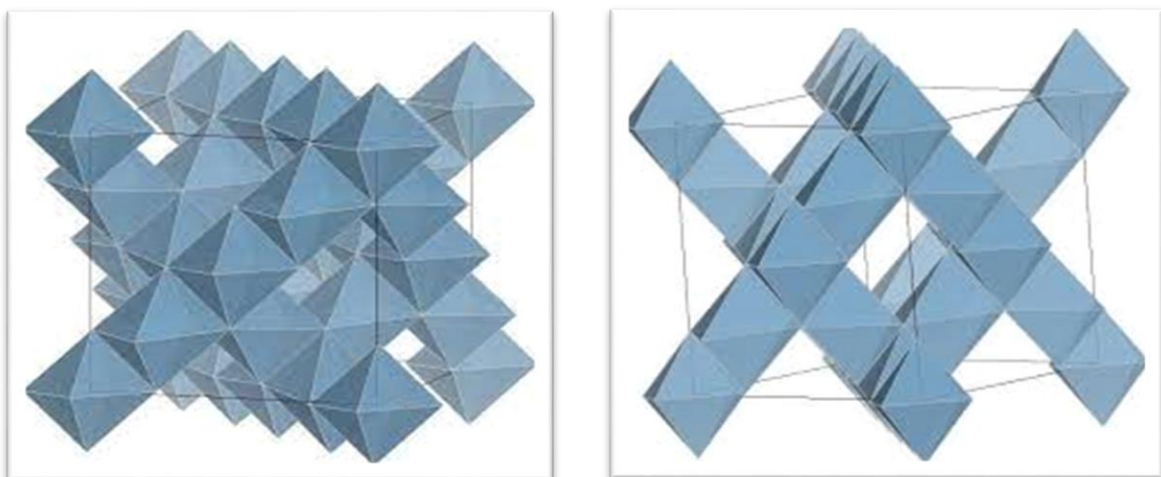


Figure 3 : Représentation de l'enchaînement des octaèdres BO6

Chapitre I : état de l'art

Par contre les tétraèdres sont isolés les uns des autres comme l'illustre (Figure 4) (A). La maille élémentaire du réseau spinelle peut alors se résumer à un ensemble de trois octaèdres et d'un tétraèdre ayant un atome d'oxygène en commun comme indique dans (Figure 4) (B)

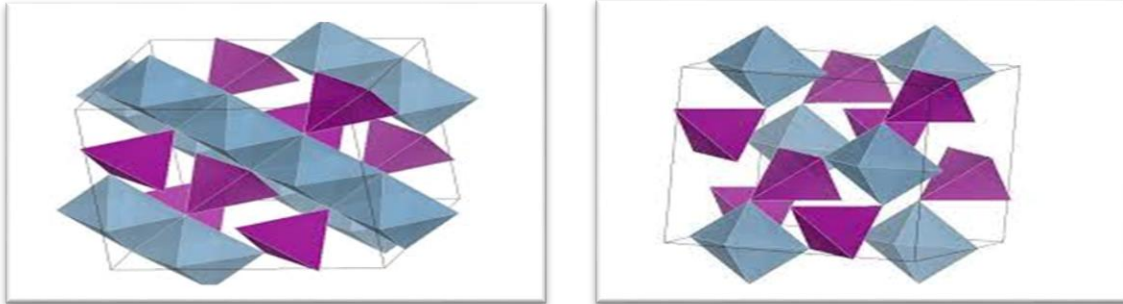


figure 4 : Représentation des tétraèdres dans la structure spinelle AB₂O₄

I 2-Propriétés générales des spinelles

I 2-1) Propriétés optiques :

Les spinelles sont des matériaux transparents à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.2 – 6 μ m), En plus d'être optiquement isotropes ils ont un indice de réfraction se situant entre 1,712 et 1,736 alors que, les Garnîtes possèdent un indice de réfraction plus élevée proche de 1,780. Les spinelles sont allo-chromatiques, c'est à dire colorés par des ions métalliques (éléments de transition), en petites quantités, qui vont faire varier la couleur suivant leur concentration dans le spinelle. [\[10\]](#)

I 2-2) Propriétés électroniques :

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques. En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente. [\[27\]](#)

I 2-3) Propriétés magnétiques :

Beaucoup de spinelles possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. La mesure de la saturation au zéro absolu (par une double extrapolation vers $\rightarrow 0$ et $H \rightarrow \infty$) permet de préciser le degré d'inversion du spinelle. En effet, selon la théorie du ferrimagnétisme de Néel (1948). A condition qu'une quantité suffisante d'ions magnétique occupent les

Chapitre I : état de l'art

sites A et B sont couples antiparallèlement de sorte que leur moment magnétique résultant est par maille [17]

m_A = moment magnétique en valeur absolue des 8 sites A

m_B = moment magnétiques en valeur absolue des 16 sites B

I 2-4) Propriétés optoélectroniques :

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle , comme la plupart des oxydes de métaux de transition, sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales 2p6) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation 3d vides, suivant la valeur de la bande interdite comme indique dans (Figure 5). [35]

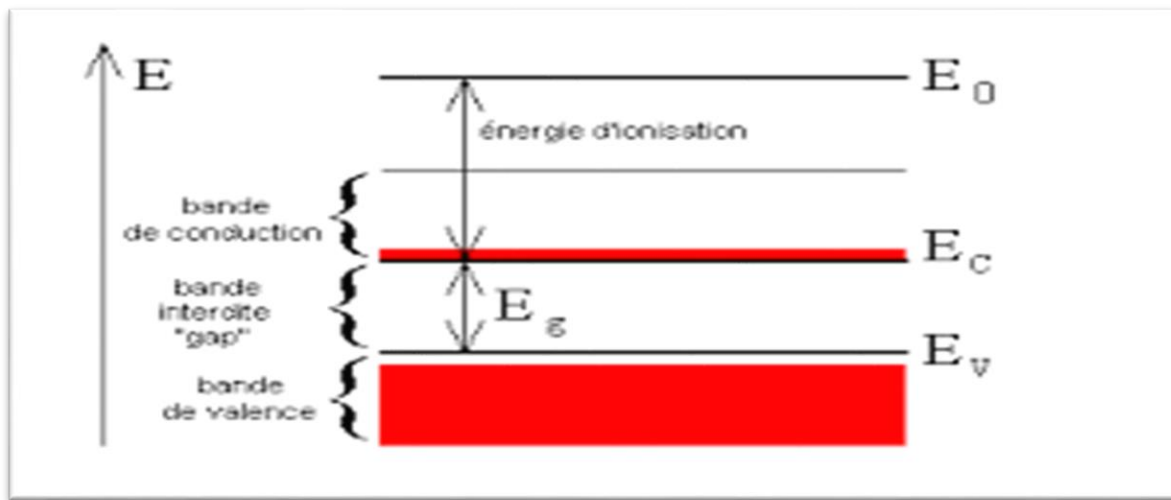


figure 5 : Représentation simplifiée du diagramme de bande.

I 3-Spinelles à base de bismuth (Bi) :

Le Bismuth (Bi) est un métal blanc, cristallin et fragile avec une teinte rosâtre. Le bismuth est le plus diamagnétique de tous les métaux, et la conductivité thermique est inférieure à n'importe quel autre métal sauf le mercure. Il a une résistance électrique élevée.

Le bismuth, dans ses composés, il a une valence de + 3 ou de + 5. Sa configuration électronique est : [Bi] 83 : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p⁶ 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p³

Chapitre I : état de l'art

I 4-La photocatalyse :

I 4-1- Généralités :

Durant les années 1970, les recherches sur la photocatalyse ont prospéré en ce qui concerne l'allure photo-électrochimique des semi-conducteurs, oxydes métalliques, à large bande du gap, sous influence des travaux de Fujishima et Honda[1]. Ainsi, depuis les travaux de Frank et Bard en 1977, les premiers à avoir étudié la réduction photocatalytique d'espèces CN^- et SO_3^{2-} en milieu aqueux[21]. L'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour l'oxydation des polluants organiques et inorganiques dans l'eau et l'air a été intensément étudiée durant ces vingt dernières années [36].

I 4-2-Principe de la photocatalyse :

Le principe de la photocatalyse consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur[34]. L'activation du semi-conducteur se fait par absorption d'un rayonnement dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite, elle induit le transfert d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction créant un trou (H^+).

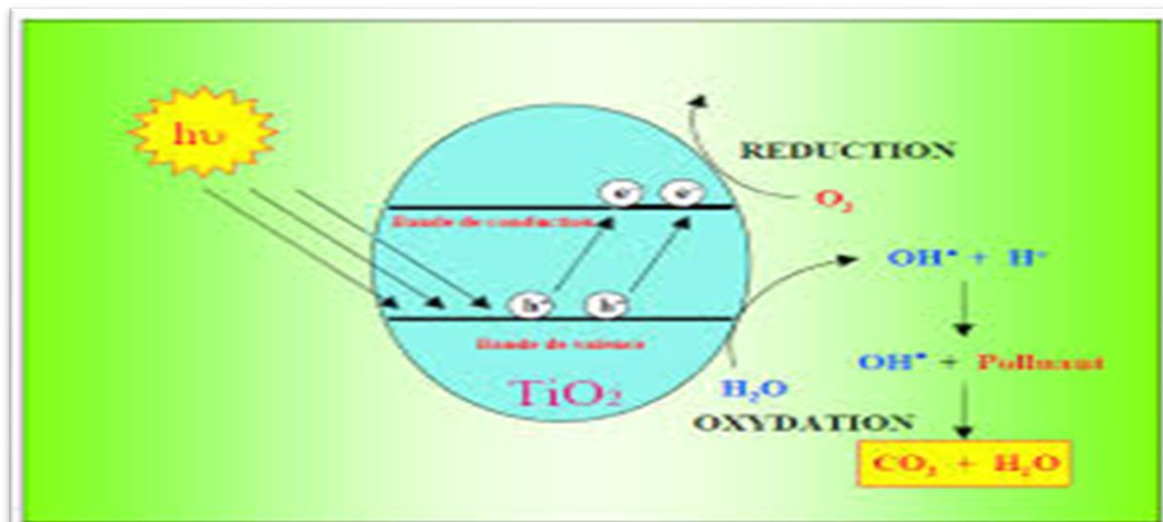


figure 6 :Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique à la surface d'une nanoparticule de TiO_2

Le trou formé peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux OH^* très oxydants capables de dégrader la plupart des molécules organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques. En général, le semi-conducteur utilisé est le dioxyde de titane car il est stable et non toxique.

Chapitre I : état de l'art

En catalyse hétérogène, il existe cinq étapes successives qui conduisent à la décomposition des molécules organiques [33].

- ❖ Transfert du polluant de la phase liquide à la surface du photocatalyseur.
- ❖ Adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur.
- ❖ Réaction dans la phase adsorbée.
- ❖ Désorption des produits de réaction.
- ❖ Transfert des produits de la surface du photocatalyseur à la solution.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur. Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite [15]. D'une manière générale, une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

I 4-3- Mécanisme de la photoocatalyse :

Les réactions d'oxydation et de réduction sont réalisées par des photocatalyseurs activés par l'énergie de la lumière ($h\nu$). Un électron (e^-) est excité de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du photocatalyseur lorsqu'il est irradié avec de l'énergie lumineuse et laissant ainsi un trou photogénéré (h^+). A ce stade, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est connue sous le nom de « bande interdite ».

I 4-4-Paramètres influençant l'activité photocatalytique :

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique; une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapports avec les caractéristiques du photocatalyseur. Les paramètres opératoires sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, le débit de l'oxygène et la présence des ions en solution.



Chapitre II : méthodes et matériels

Chapitre II : méthodes et matériels

II 1- Le procédé Sol I- -gel :

La science du sol-gel existe depuis plus de 150 ans. C'est lors de ses expériences sur les sols de silice que Graham inventa le mot « sol-gel » en 1864. Tandis que van Helmont découvrit le « verre soluble » en 1640 en dissolvant une substance de silicate dans un alcali, puis en précipitant du gel de silice dans l'acide environnemental, c'est en 1846 qu'Ebelmen fut témoin de la création du verre transparent. Après avoir exposé de la silice à une atmosphère de dérivé de silane de SiCl_4 et d'éthanol, les premières véritables recherches Sol-gel ont été lancées. Pendant ses cours de doctorat à l'université de Goettingen, entre 1912 et 1915, Patrick a développé un procédé Sol-gel rapide et économique pour fabriquer des quantités massives de gel de silice à partir de silicate de sodium (Na_2SiO_3). Par ailleurs, Kistler a présenté la première synthèse d'une forme de silice très poreuse (SiO_2) par séchage supercritique du gel produit par polycondensation hydrolytique de $\text{Si}(\text{OH})_4$. Les techniques sol-gel permettent également de fabriquer directement à partir de solution des verres, des fibres, des films fins et des céramiques, sans utiliser de poudre. Les précurseurs sont combinés au niveau moléculaire et des matériaux à structure alternée peuvent être formés à des températures bien inférieures à celles que permettent les méthodes de traitement conventionnelles peuvent offrir. [4] La technique Sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nano-particules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions permettent également d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux possédant des propriétés spécifiques. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application .

II 2-Principe de la méthode de sol gel :

Les méthodologies Sol-gel ont été utilisées au cours des dernières décennies pour produire plusieurs oxydes métalliques mixtes, oxydes nano poreux , nanomatériaux, structures nanométriques, hybrides organiques inorganiques, nano revêtements, verres, composites amorphes, monolithiques et structurés , des assemblages métalliques organiques et des matériaux bio inspirés.

Chapitre II : méthodes et matériels

C'est une piste intéressante stratégie de préparation de matériaux hybrides telle qu'elle se produit dans une solution, mettant en œuvre sans effort des phases organiques dans un matériau inorganique et, en même temps, inhibant la dégradation. Les réactions qui se produisent au cours de la procédure Sol-gel sont (1) la mise en solution par hydrolyse de précurseurs d'alcoxydes (phase sol) et (2) condensation de la transition espèces provoquant la formation de réseaux 3D (phase gel). Généralement, dans la procédure Sol-gel, la transformation de phase d'un «sol» liquide (principalement colloïdal) à un «gel» solide d'un système est requise. Pour la préparation du sol, composés organométalliques ou métal inorganique des sels comme les alcoxydes métalliques $[M(OR)_n]$ sont utilisés comme matériaux de départ. M montre des éléments formant un réseau comme B, Al, Zr, Ti, Si, etc. et R est couramment un groupe alkyle.

Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH.

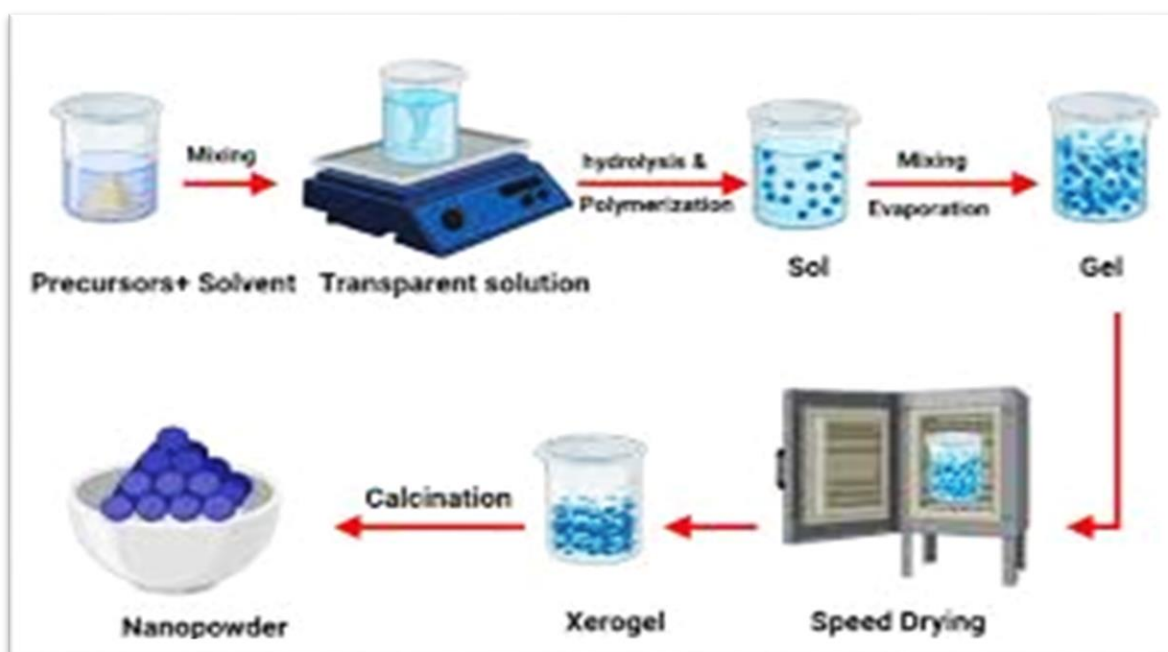


figure 7 : Etapes de synthèse Sol-Gel de nanoparticules

Chapitre II : méthodes et matériels

La viscosité du réseau de gel poreux. Le gel peut être transformé en plaques de verre rigides ou en céramique avec plus de séchage et de traitement thermique (à la pression atmosphérique), ce qui entraîne un retrait considérable dû à l'élimination du solvant liquide. La substance obtenue est reconnue comme étant « xérogel ». Le réseau ne devient pas plus petit et une substance extrêmement poreuse de faible densité appelée «aérogel» est traitée si l'élimination du solvant se produit dans des conditions hypercritiques (supercritiques)

II 3-Xérogel :

Le séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. (V. Muthulakshmi, M. Sundrarajan s.d.) L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [2].

II 4-Aérogel :

Le séchage en conditions critiques (dans une autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume [37]. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du “ sol ” au “ gel ”, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation [37]

II 5-Les avantages de la technique :

- ✚ Grande pureté et homogénéité des solutions (les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution)
- ✚ Contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules.
- ✚ L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- ✚ Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou couches.). La mise en forme se faisant à partir d'une solution,

Chapitre II : méthodes et matériels

des couches minces pourront être déposés sur une grande variété de substrats.[\[22\]](#)

II 6-Les inconvénients de la technique :

- + La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois.
- + Un très grand retrait du gel lors du traitement thermique.
- + Cout des précurseurs relativement élevée.
- + Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses)
- + La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte.

II 7-Techniques d'analyse et de caractérisation :

II 7-1-Diffraction des rayons X(DRX) :

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains [\[31\]](#). L'identification des phases cristallines présentes se fait à partir de la base de données JCPDS "Joint Committee of Powder Diffraction Standards". La taille des particules a été évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction [\[14\]](#).

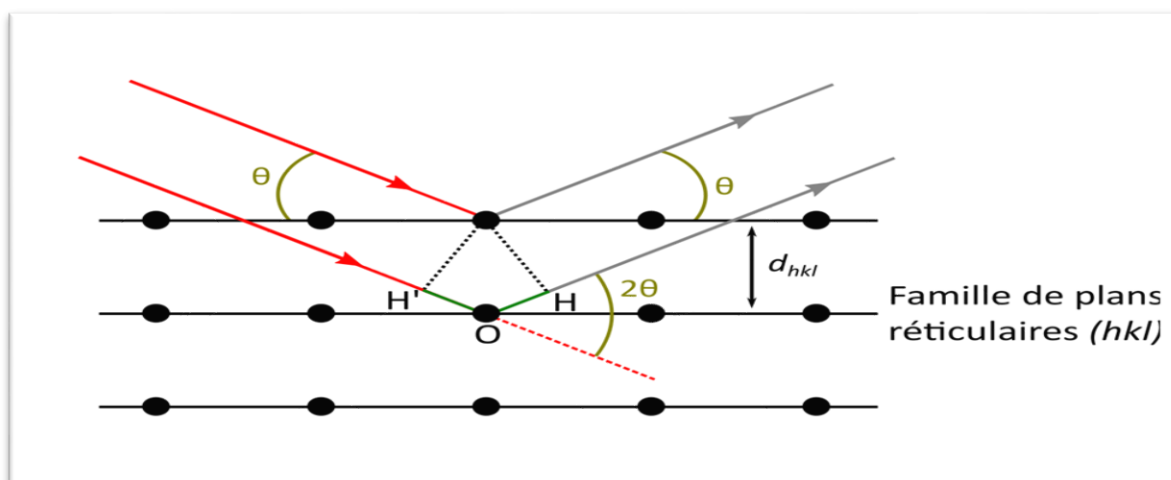


Figure 8 : Diffraction des rayons X par une structure cristalline

Chapitre II : méthodes et matériels

II 7-1-1-Principe :

Cette technique repose sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin. La condition d'interférence constructive est donnée par la loi de Bragg. Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence θ , parallèle équidistant de distance inter réticulaire, d_{hkl} , dont les indices de Miller (hkl). Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est $2d \sin\theta$ (voir figure 8) [36]

Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg :: [24]

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

Où :

- d_{hkl} (Å): distance inter réticulaire du réseau cristallin.
- λ : longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å).
- n : est l'ordre de diffraction.
- θ (°): l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

II 7-1-2 Appareillage :

Les analyses des échantillons par diffraction des rayons X ont été réalisées au Laboratoire de synthèse et catalyse au sein de la Faculté des Sciences de la Matière de l'université Ibn-Khaldoun de Tiaret. Le diffractomètre utilisé est un (Rigaku Mini Flex600) qui délivre un rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda=1.54056\text{Å}$ et il fonctionne sous une tension de 45 KV.



figure 9 Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600.

Chapitre II : méthodes et matériels

II 7-2-Spectroscopie UV-Visible

II 7-2-1-Principe :

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules [11].

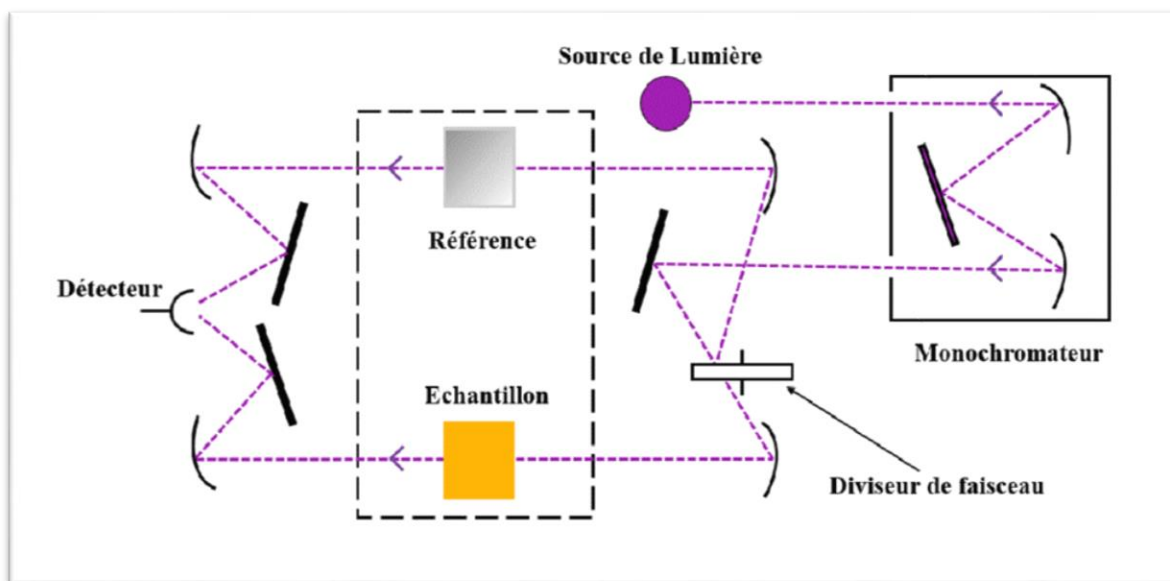


figure 10 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis

Le spectrophotomètre UV-Visible employé dans ce contexte est un appareil de type UV-1650 PC SHIMADZU :



Figure 11 : appareil de type UV-1650 PC SHIMADZU

Chapitre II : méthodes et matériels

II 7-3-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion des radiations électromagnétiques par l'échantillon. Cette technique peut fournir des renseignements sur les structures, car la fréquence de vibration du cation oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation oxygène et du paramètre de maille [2].

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge, compris entre $4\,000\text{ cm}^{-1}$ et 400 cm^{-1} , correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen) [3].

II 7-3-1-Instrumentation :

Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR-8400, disponible au laboratoire de génie physique de la Faculté des sciences de la matière de l'université de Tiaret dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}]$.



Figure 12 ; Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400.



Partie Expérimentale

Partie Expérimentale

Dans ce chapitre, nous allons présenter les étapes expérimentales pour la synthèse de nos échantillons MgBi_2O_4 , NiBi_2O_4 , MgBi_2S_4 et NiBi_2S_4 . Ces échantillons ont été synthétisés par le procédé Sol-gel, puis caractérisés par différentes techniques, telles que la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X, afin d'étudier les propriétés physico-chimiques de ces matériaux préparés.

III 1-Synthèse des échantillons : ABi_2X_4 avec (A=Mg ou Ni) et (X=O ou S)

III 1-1-Les précurseurs utilisés :

Pour la synthèse du MgBi_2O_4 , les réactifs suivants ont été utilisés : le chlorure de magnésium(II) hexahydraté ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), masse molaire = 203,31 g/mol, chlorure de nickel(II) hexahydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 237,71 g/mol le chlorure de bismuth(III) ($\text{BiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), masse molaire = 315,34 g/mol, l'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), masse molaire = 60,06 g/mol, thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), 76,12 g/mol , l'acide chlorhydrique (HCl) comme agent de dissolution, et l'eau distillée comme solvant

III 1-2-Protocole de synthèse

Dans un premier temps, 9,52 g de chlorure de magnésium ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 10 mL d'eau distillée sous agitation magnétique (30 min). Parallèlement, 63,06 g de chlorure de bismuth(III) ($\text{BiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont solubilisés dans 50 mL d'eau distillée sous agitation (3 h), avec ajout goutte à goutte d'acide chlorhydrique pour compléter la dissolution. Une troisième solution est préparée en dissolvant 6,006 g d'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) dans 10 mL d'eau distillée (agitation, 30 min). Les deux premières solutions sont mélangées, puis la solution d'urée est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est chauffé à 70 °C (4 h, sous agitation), évaporé à 100 °C pour former un gel, puis séché (100 °C, 24 h). La poudre obtenue est lavée trois fois à l'eau distillée, séchée à 80 °C, et finalement calcinée à 600 °C pendant 4 heures, La méthode de préparation reste la même pour la deuxième synthèse, excepté que MgCl_2 est remplacé par NiCl_2 (avec une masse de 23.77g) pour obtenir NiBi_2O_4 .

Et pour les composés soufrés, on a remplacé la urea par de la thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) (avec une masse de 7,61 g) afin d'obtenir MgBi_2S_4 et NiBi_2S_4 , et les étapes restent les mêmes.

Comme illustré sur la Figure 13

PARTIE EXPÉRIMENTALE

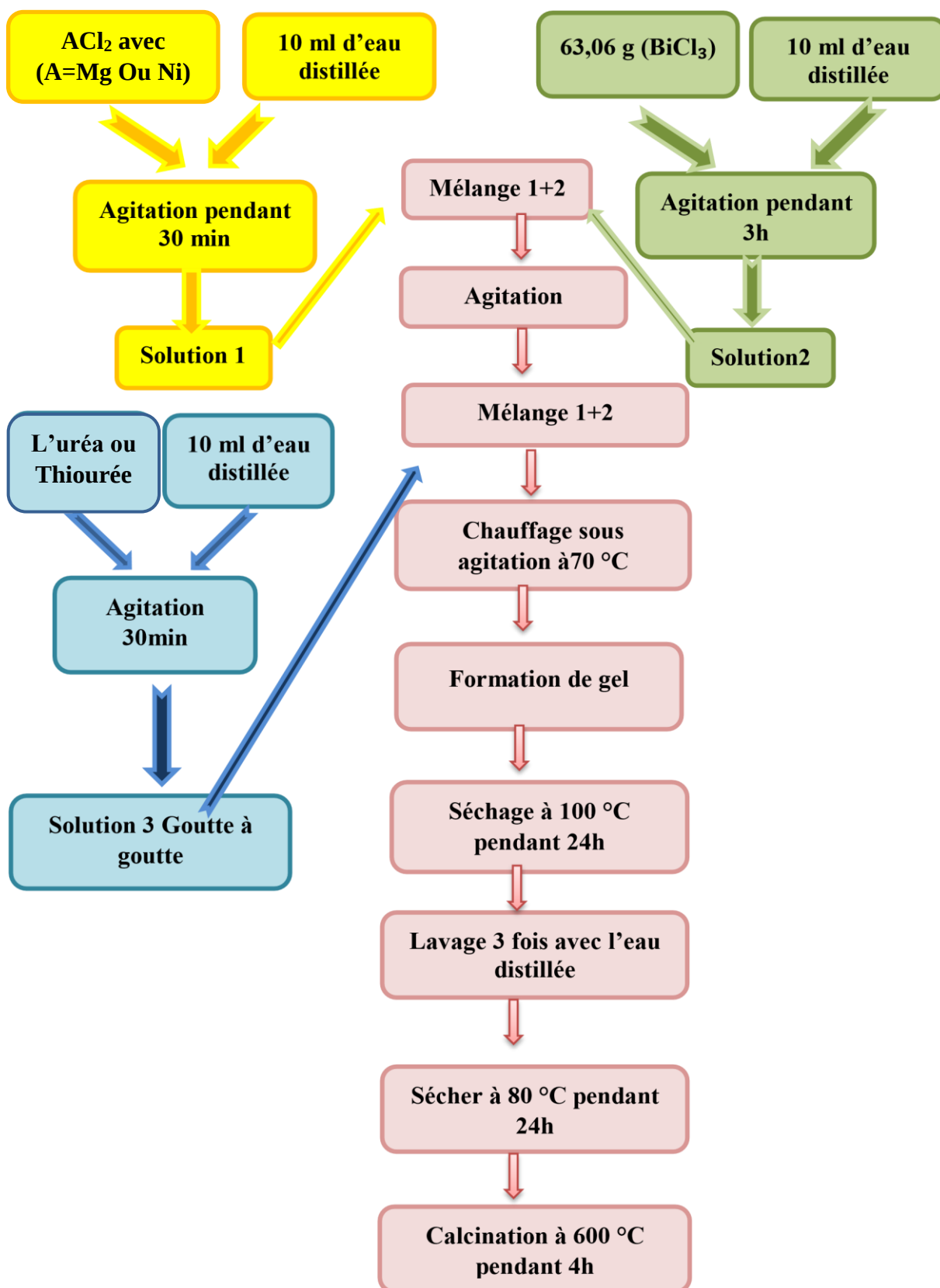


figure 13 : Protocole de synthèse de ABi_2X_4

PARTIE EXPÉRIMENTALE



Les précurseurs utilisés

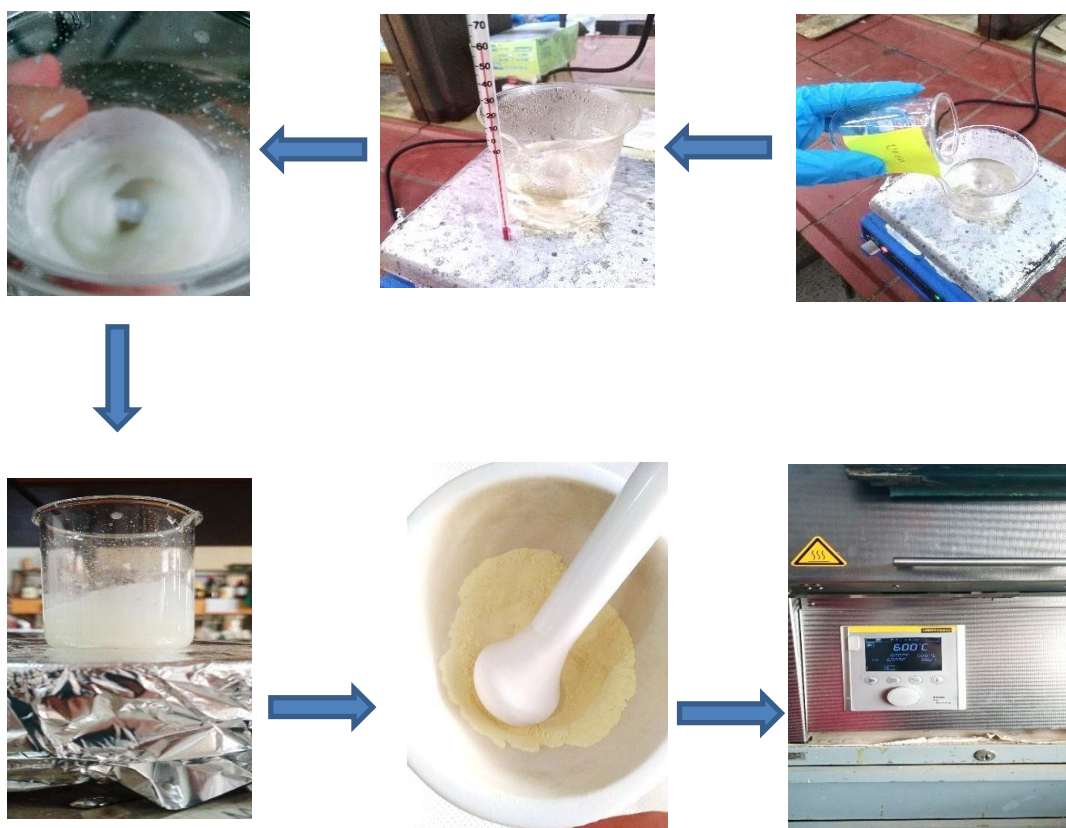


Figure 14 : Notre travail au laboratoire de synthèse de MgBi_2O_4

PARTIE EXPÉRIMENTALE

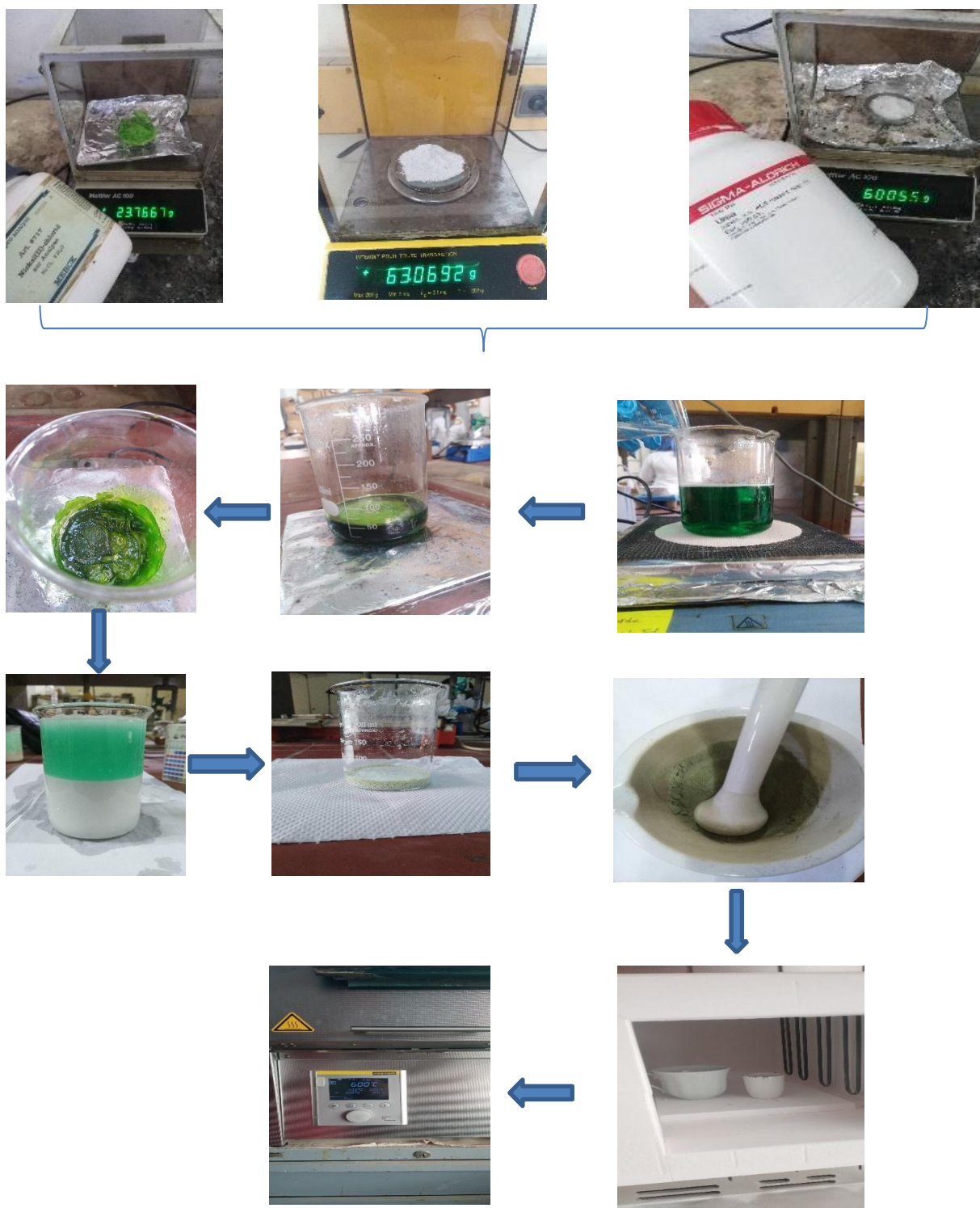


Figure 15 : Notre travail au laboratoire de synthèse de NiBi_2O_4

PARTIE EXPÉRIMENTALE



Les précurseurs utilisés

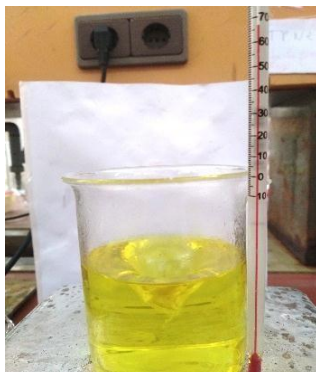


Figure 16 : Notre travail au laboratoire de synthèse de MgBi_2S_4

PARTIE EXPÉRIMENTALE

III 2-Caractérisation des matériaux :

III 3-Analyse des Spectres de Diffraction des Rayons X (DRX) des Composés

Les propriétés structurales des matériaux synthétisés (MgBi_2O_4 , MgBi_2S_4 , NiBi_2O_4 et NiBi_2S_4) ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Mini Flex 600 (Rigaku) équipé d'une anticathode en cuivre (radiation $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret, dans une plage angulaire 2θ de 10° à 80° . Les diffractogrammes obtenus, présentés dans les figures ci-dessous, ont permis d'identifier les phases cristallines.

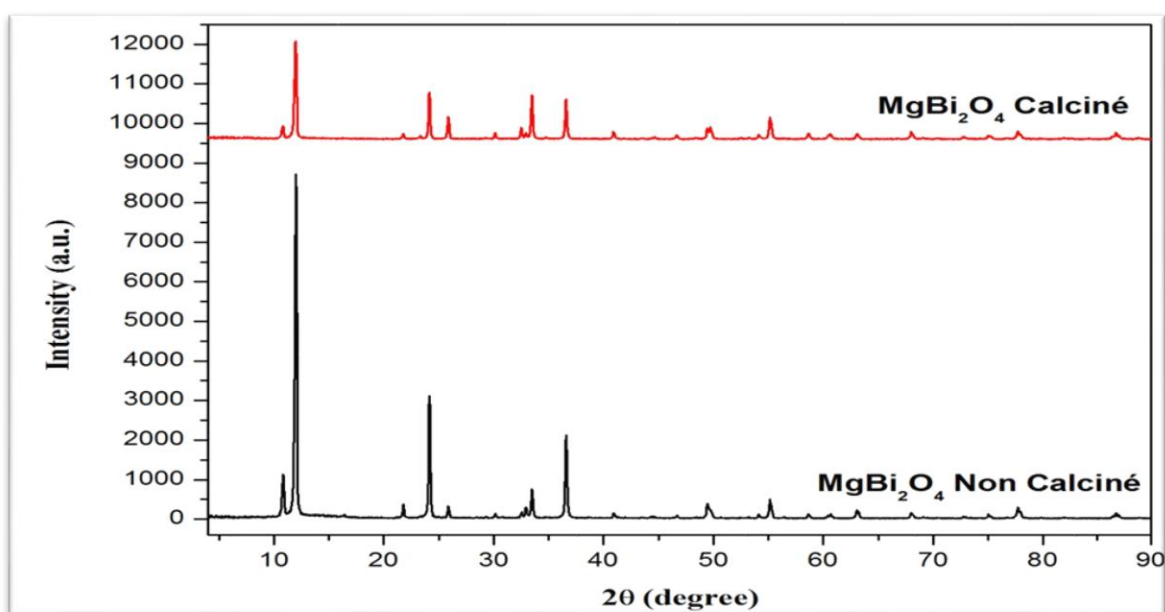


Figure17 : Diffractogrammes DRX du MgBi_2O_4 Non Calciné et Calciné

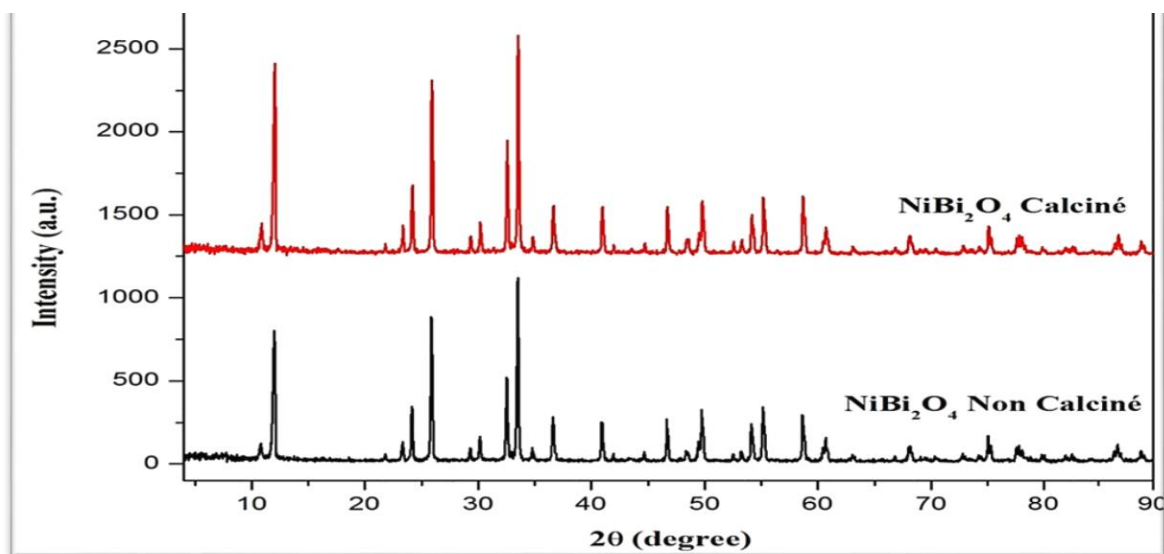


Figure18 : Diffractogrammes DRX du NiBi_2O_4 Non Calciné et Calciné

PARTIE EXPÉRIMENTALE

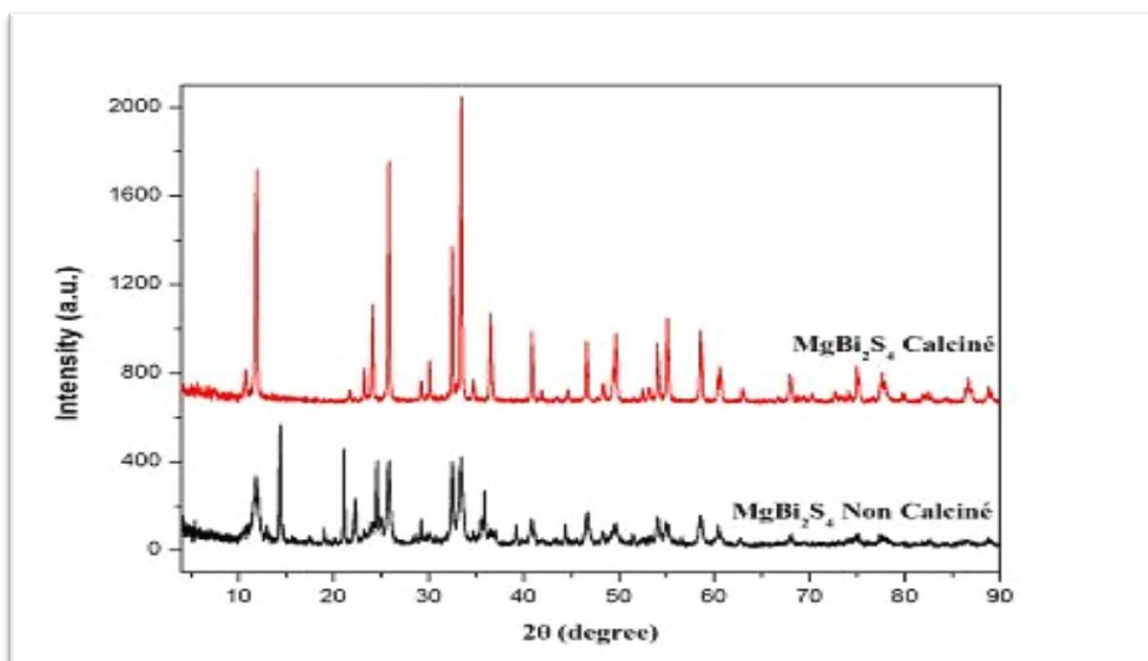


figure 17 : Diffractogrammes DRX du MgBi_2S_4 Non Calciné et Calciné

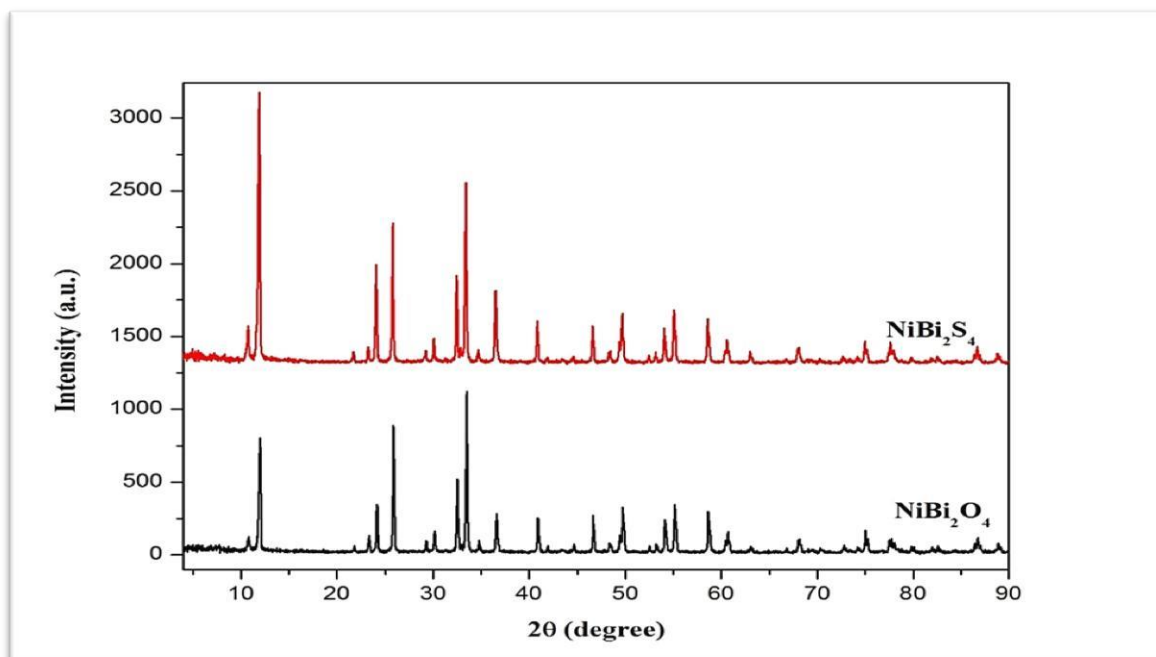


figure 18 : Comparaison entre les diffractogrammes DRX du NiBi_2S_4 et NiBi_2O_4 Calciné

PARTIE EXPÉRIMENTALE

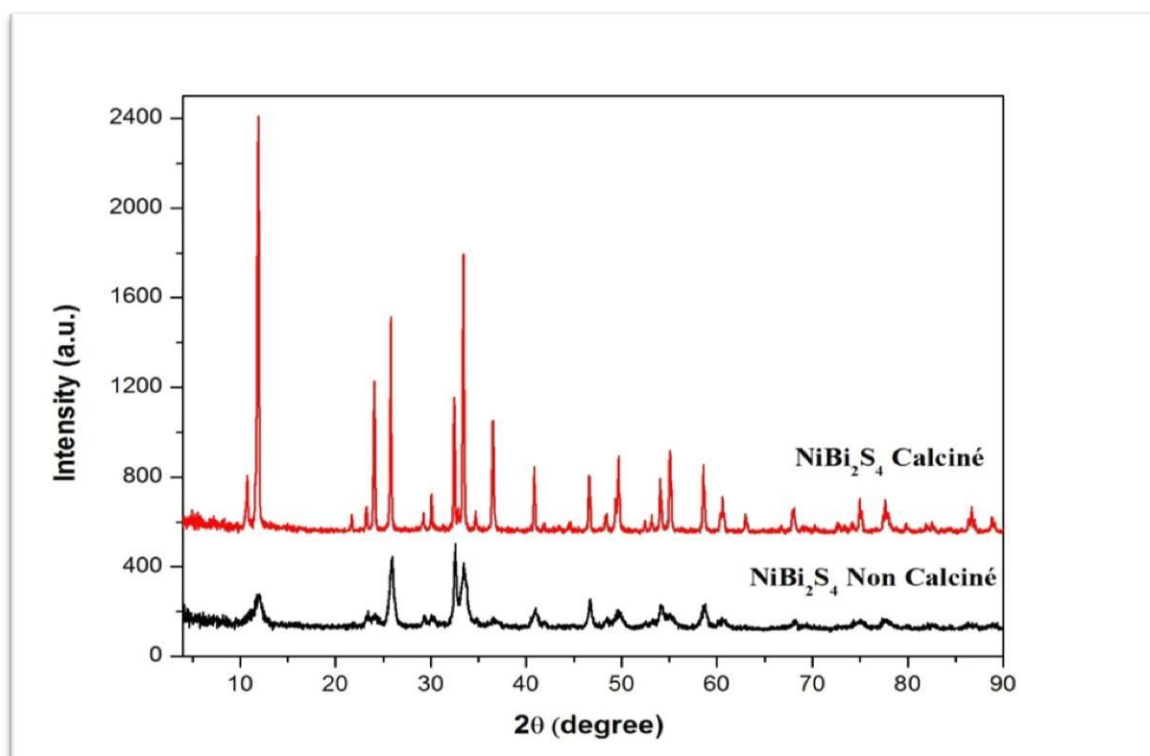


figure 19 : diffractogrammes DRX du NiBi_2S_4 Calciné et non Calciné

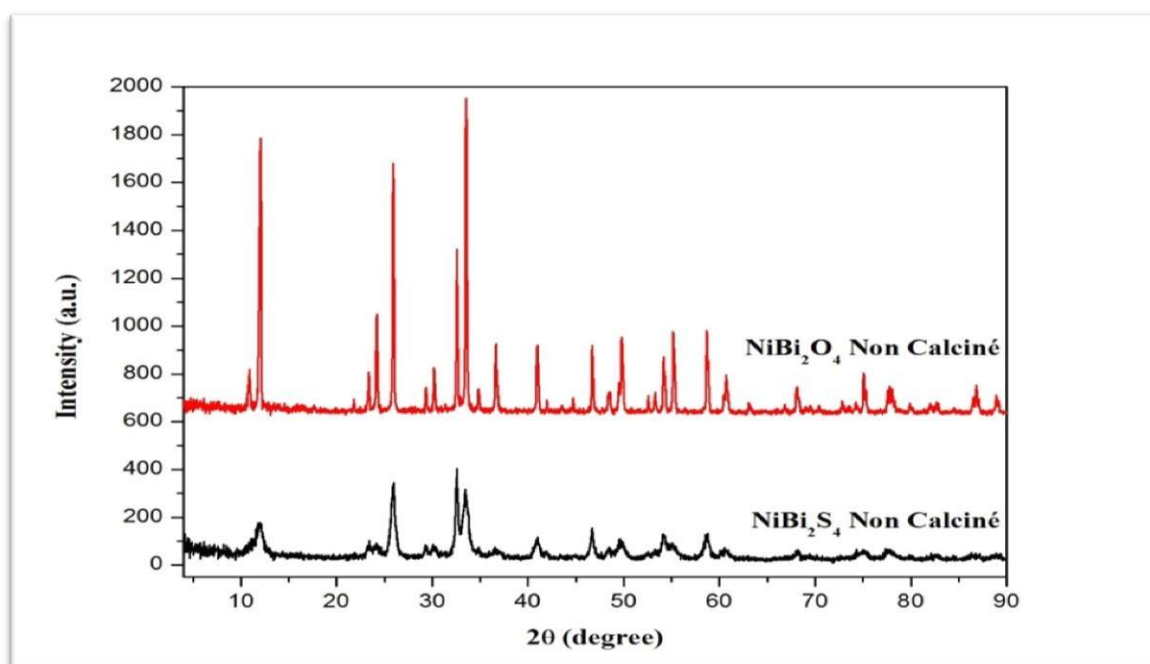


figure 20 : Comparaison entre les diffractogrammes DRX du NiBi_2S_4 et NiBi_2O_4 non Calciné

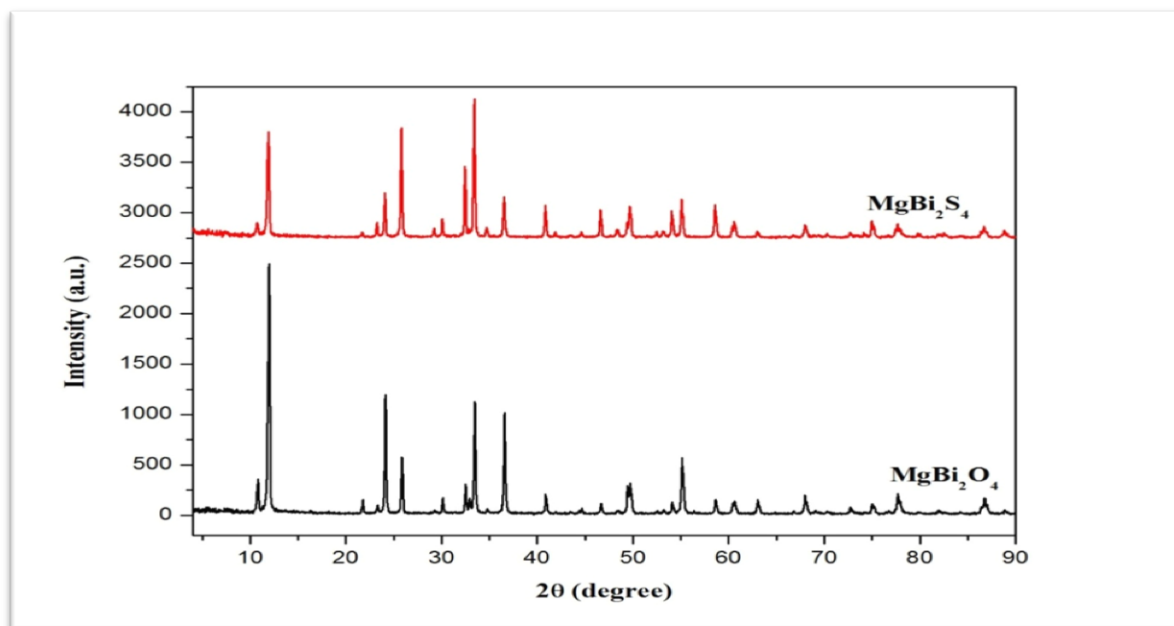


figure 21 : : Comparaison entre les diffractogrammes DRX du MgBi_2S_4 et MgBi_2O_4

III 3-1-Spectre DRX de MgBi_2O_4 (Figure 17)

L'analyse du spectre DRX de MgBi_2O_4 révèle des pics observés à différents angles de diffusion, avec des intensités normalisées. Les résultats montrent que la meilleure phase obtenue, tant pour le matériau calciné que non calciné, est en bon accord avec la carte standard (JCPDS 72-07969) des étalons de diffraction de la poudre de MgBi_2O_4 [39]. Cela indique que la structure cristalline du MgBi_2O_4 est bien définie et conforme aux attentes basées sur les standards de diffraction.

III 3-2-Spectre DRX de NiBi_2O_4 (Figure 18)

Pour le composé NiBi_2O_4 , le spectre DRX présente également des pics à divers angles de diffusion avec des intensités normalisées. Les résultats montrent que le matériau, tant calciné que non calciné, cristallise en une phase monophasique, correspondant à un spinelle cubique appartenant au groupe spatial **F-43 m**. [40] Ces observations confirment la formation d'une structure cristalline stable pour NiBi_2O_4 .

III 3-3-Spectres DRX de MgBi_2S_4 et NiBi_2S_4 (Figures 19 et 20)

Les analyses des spectres DRX de MgBi_2S_4 et NiBi_2S_4 montrent que les pics caractéristiques sont similaires à ceux observés pour les oxydes de MgBi_2O_4 et NiBi_2O_4 . Cela suggère que, bien que ces composés contiennent du soufre, leur structure cristalline présente des analogies

PARTIE EXPÉRIMENTALE

significatives avec celles des oxydes, ce qui pourrait indiquer des motifs de liaison et d'organisation similaires au sein des réseaux cristallins.

III 3-4-Détermination de la taille de particules des échantillons

La taille des particules (D) des échantillons préparées ont été calculée en utilisant la relation de Debye-Scherrer [41]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$$

Avec

β : la large à mi-hauteur (FWHM)

θ : l'angle de diffraction

λ : la longueur d'onde $k\alpha$ de cuivre $\lambda = 0,154$ nm

D : la taille de particule (nm)

Les valeurs de la taille de particules calcinés et non calcinés calculées en utilisant la relation citée ci-dessus sont listées dans le tableau ci-dessous (Tableau 1):

<i>Echantillons</i>	<i>Calciné</i>			<i>Non Calciné</i>		
	<i>2θ</i>	<i>FWHM (β)</i>	<i>D(nm)</i>	<i>2θ</i>	<i>FWHM (β)</i>	<i>D(nm)</i>
NiBi₂O₄	33.47	0.143	60.56	33.15	0.136	63.69
NiBi₂S₄	11.92	0.208	40.1	32.54	0.294	29.39
MgBi₂O₄	11.99	0.212	39.33	12.01	0.19	43.9
MgBi₂S₄	33.40	0.155	55.86	14.39	0.175	47.77

Tableau 1 : Valeurs de la taille de particules.

III 4-Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée pour caractériser les bandes de vibrations des oxydes et des sulfures, en utilisant un spectromètre infrarouge SHIMADZU FTIR-8400, disponible au laboratoire de génie physique de la Faculté des sciences de la matière de l'université de Tiaret. Les échantillons étudiés incluent MgBi₂O₄, MgBi₂S₄, NiBi₂O₄ et NiBi₂S₄, analysés dans la plage de 4000 à 400 cm⁻¹, tant sous forme calcinée que non calcinée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

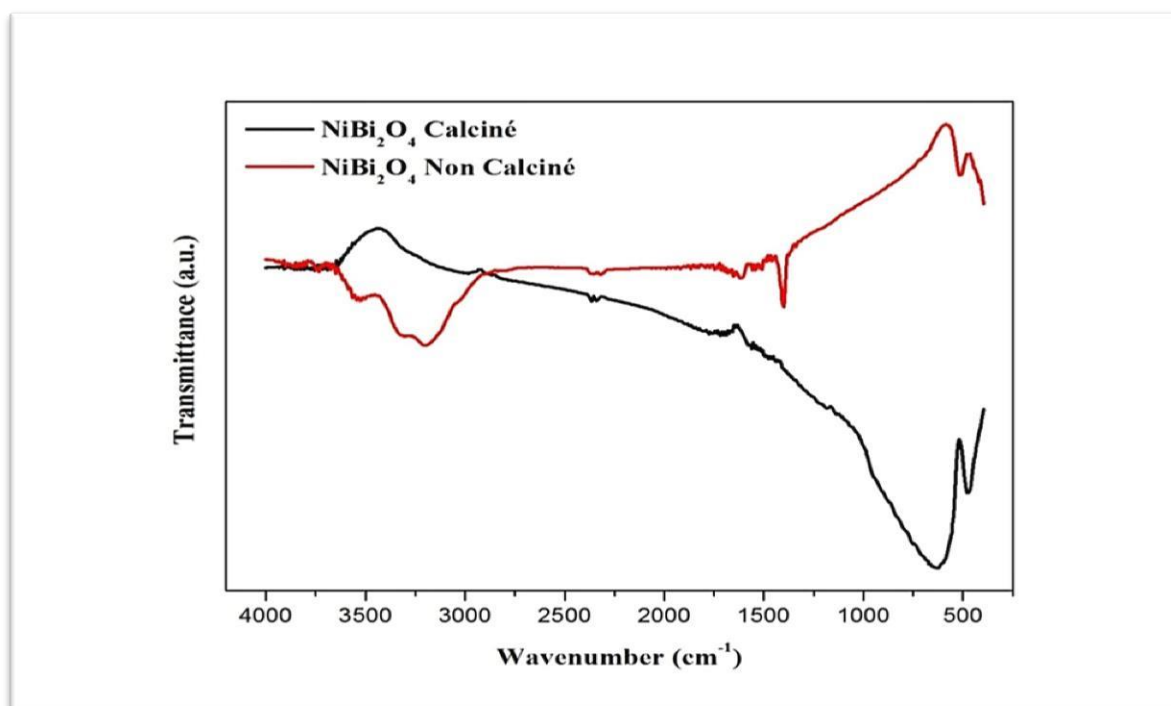


figure 22 : Spectres de transmission FT-IR du NiBi_2O_4 Calciné et non Calciné

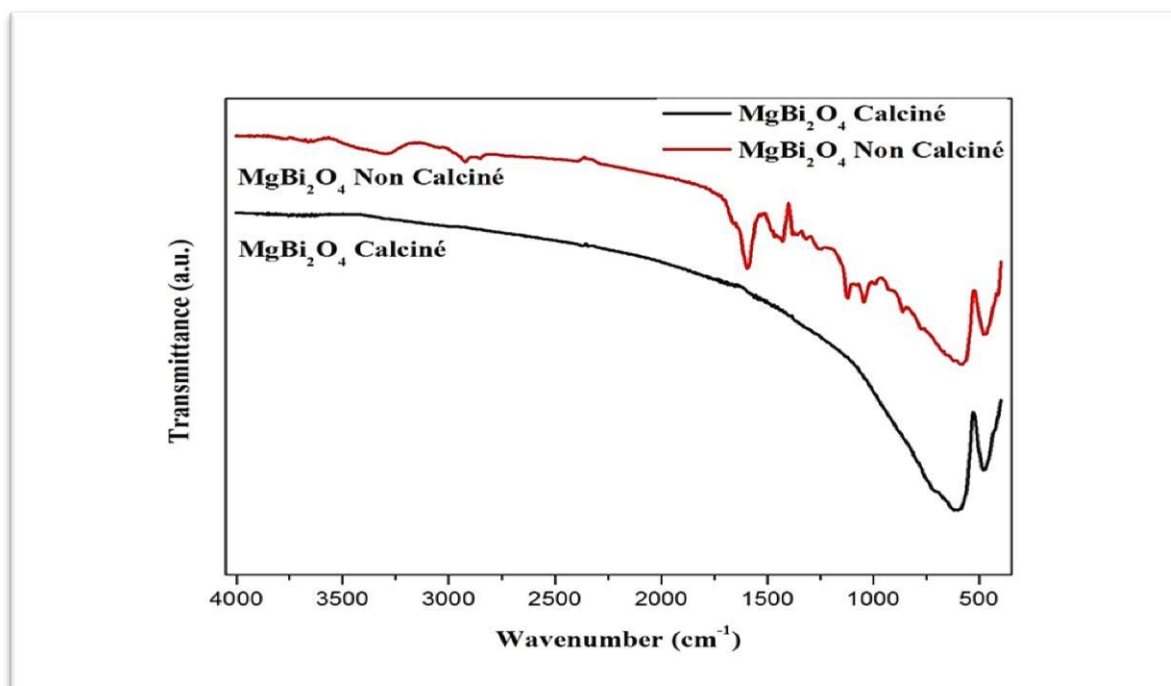


figure 23 : Spectres de transmission FT-IR du MgBi_2O_4 Calciné et non Calciné

PARTIE EXPÉRIMENTALE

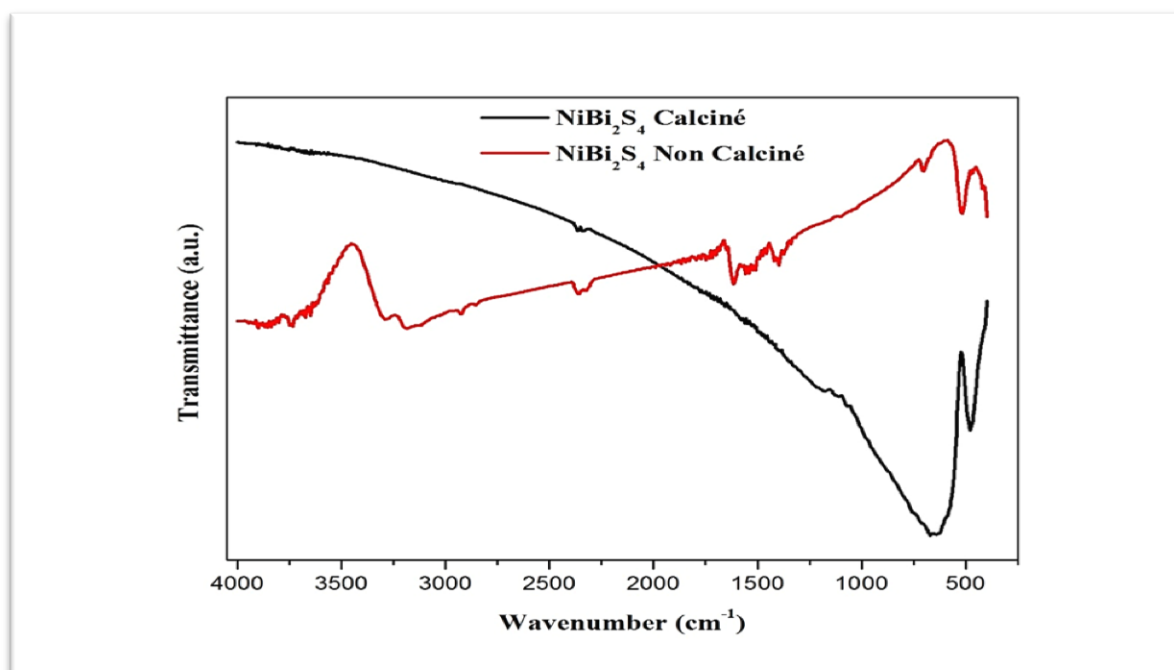


figure 24 : Spectres de transmission FT-IR du NiBi₂S₄ Calciné et non Calciné

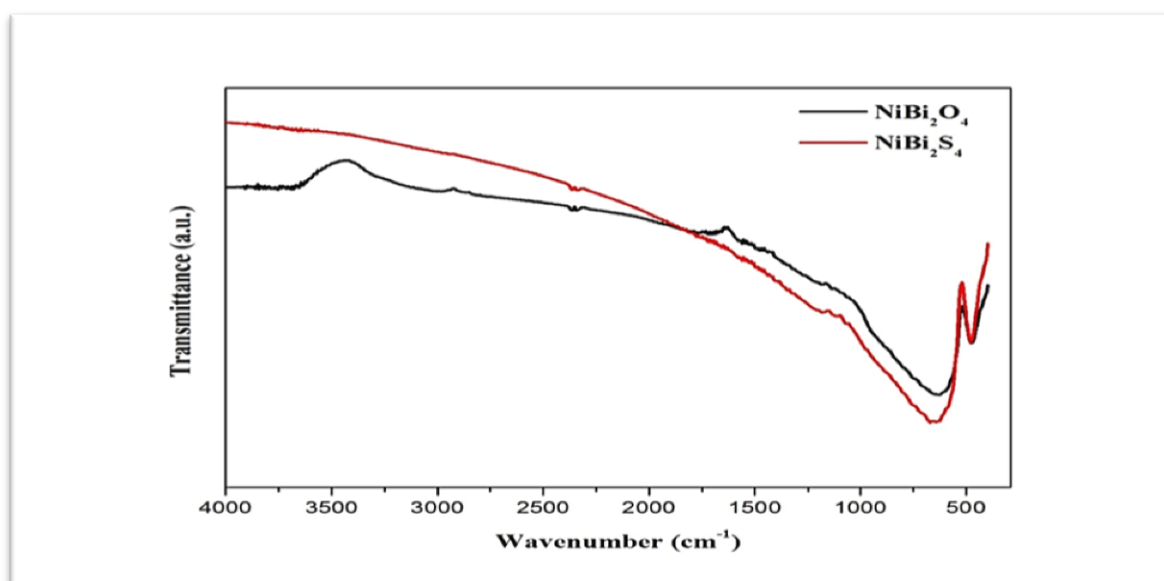


figure 25 : Comparaison entre les Spectres de transmission FT-IR du NiBi₂S₄ et NiBi₂O₄

PARTIE EXPÉRIMENTALE

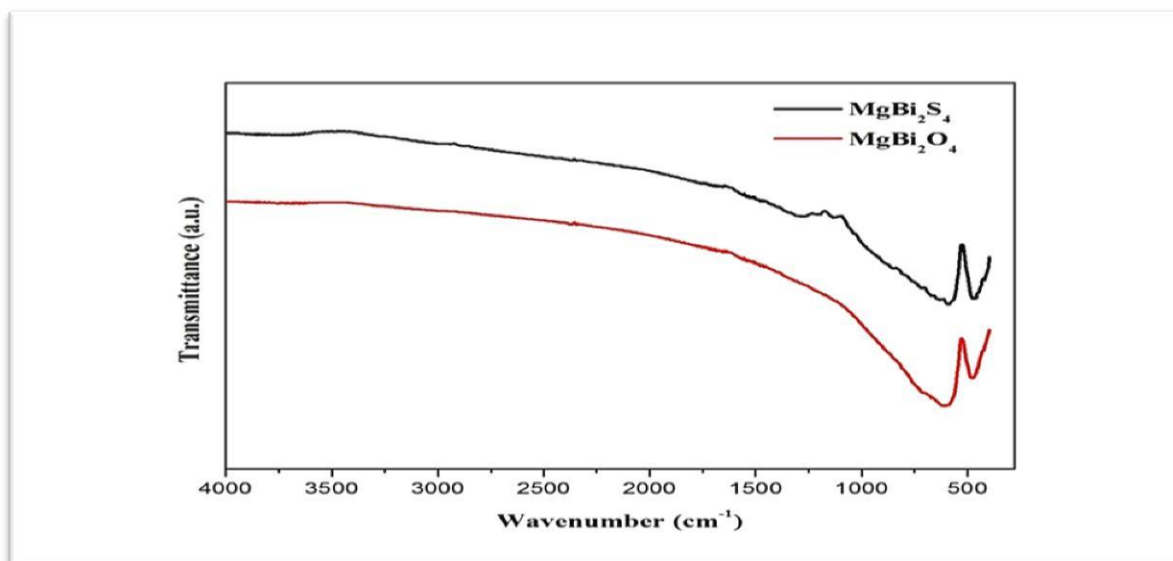


figure 26 : Comparaison entre les Spectres de transmission FT-IR du MgBi_2S_4 et MgBi_2O_4

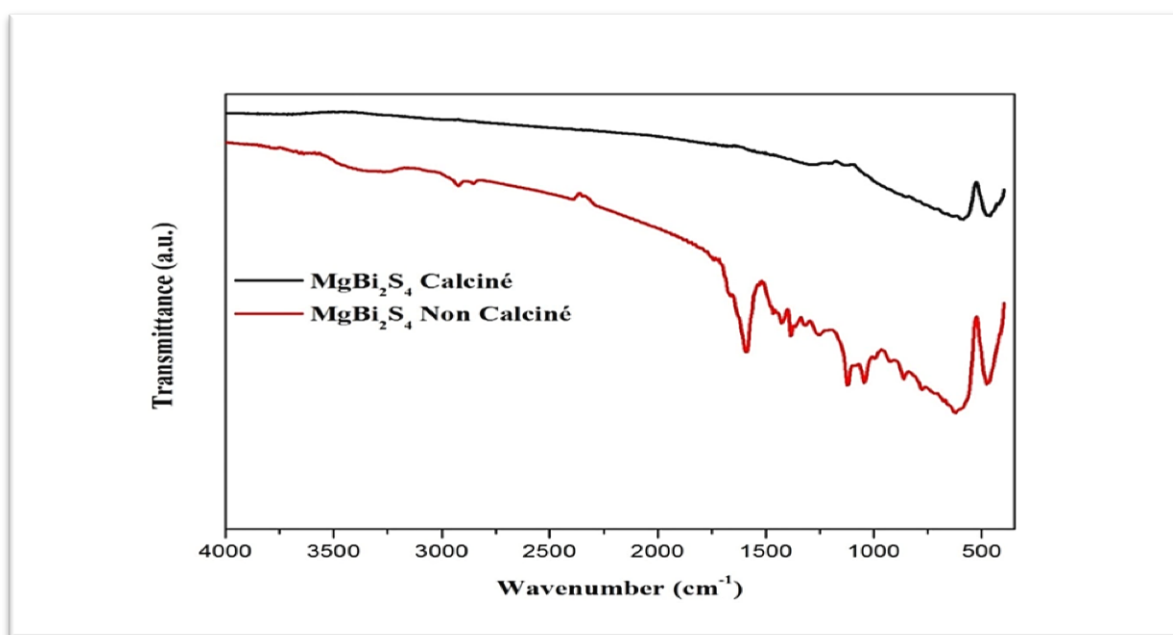


figure 27 : Spectres de transmission FT-IR du MgBi_2S_4 Calciné et non Calciné

Les spectres FT-IR des composés MgBi_2O_4 , NiBi_2O_4 , MgBi_2S_4 et NiBi_2S_4 ont été analysés pour identifier les pics d'absorption caractéristiques des vibrations des liaisons chimiques présentes dans ces matériaux.

III 4-1-Spectre FT-IR de MgBi_2O_4 :

Dans le cas de MgBi_2O_4 , le spectre FT-IR révèle deux pics majeurs : le premier à 605 cm^{-1} et le second à 474 cm^{-1} . Le pic à 605 cm^{-1} est associé aux vibrations de la liaison **Mg-O**, tandis

PARTIE EXPÉRIMENTALE

que le pic à 474 cm^{-1} est lié aux vibrations de la liaison **Bi-O**. Ces résultats indiquent la présence de liaisons significatives entre le magnésium et l'oxygène, ainsi qu'entre le bismuth et l'oxygène dans ce composé [39].

III 4-2-Spectre FT-IR de NiBi_2O_4 :

Pour le composé **NiBi_2O_4** , les résultats sont similaires mais présentent des différences notables. Les pics majeurs apparaissent à 630 cm^{-1} et 467 cm^{-1} . Le pic à 630 cm^{-1} est attribué aux vibrations de la liaison **Ni-O**, tandis que le pic à 467 cm^{-1} correspond aux vibrations de la liaison **Bi-O**. Cela souligne l'importance des interactions entre le nickel et l'oxygène, tout en confirmant également les vibrations du bismuth [42].

III 4-3-Spectre FT-IR de MgBi_2S_4 :

En ce qui concerne **MgBi_2S_4** , le spectre FT-IR montre des pics à 604 cm^{-1} et 464 cm^{-1} . Le premier pic, à 604 cm^{-1} , est associé aux vibrations de la liaison **Mg-S**, tandis que le second pic, à 464 cm^{-1} , est lié aux vibrations de la liaison **Bi-S**. Ces résultats indiquent que dans ce composé, les interactions entre le magnésium et le soufre sont prédominantes, tout comme celles entre le bismuth et le soufre [39].

III 4-4-Spectre FT-IR de NiBi_2S_4 :

Enfin, pour le composé **NiBi_2S_4** , les pics majeurs sont observés à 630 cm^{-1} et 473 cm^{-1} . Le pic à 630 cm^{-1} est attribué aux vibrations de la liaison **Ni-S**, tandis que le pic à 473 cm^{-1} correspond aux vibrations de la liaison **Bi-S**. Cela indique une forte interaction entre le nickel et le soufre, ainsi qu'une présence significative de liaisons entre le bismuth et le soufre [42].

III 5-Evaluation de l'activité photocatalytique :

Les activités photocatalytiques des poudres synthétisées ont été évaluées par la dégradation du Bleu de Méthylène (BM). Les essais ont été menés dans un réacteur équipé d'une lampe visible (16W), placée au centre d'un bécher contenant la solution à dégrader en présence du catalyseur. La concentration du catalyseur était fixée à 0,1 g pour 50 mL de solution, avec une concentration initiale de BM de 10 mg/L (volume total 50 mL). Comme le montrent les figures 31.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

III 6-Bleu de Méthylène (BM)

Le bleu de méthylène, ou chlorure de méthylthioninium, est un colorant cationique dont la formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (**Figure**). Ce composé organique se présente sous forme de solide cristallin bleu intense et est soluble dans l'eau à hauteur de 40 g/L à 20 °C. Il a une masse molaire de 319,85 g/mol et une température de fusion de 190 °C. Avec une longueur d'onde maximale d'absorption de 665 nm, il est largement utilisé dans des domaines tels que la biologie, la chimie et la médecine, notamment pour colorer des échantillons en histologie et comme antiseptique. Bien que généralement considéré comme sûr à faible dose, le bleu de méthylène peut être toxique à forte dose ou en cas d'exposition prolongée. Il est important de le conserver dans un endroit frais et sec, à l'abri de la lumière, pour préserver ses propriétés.

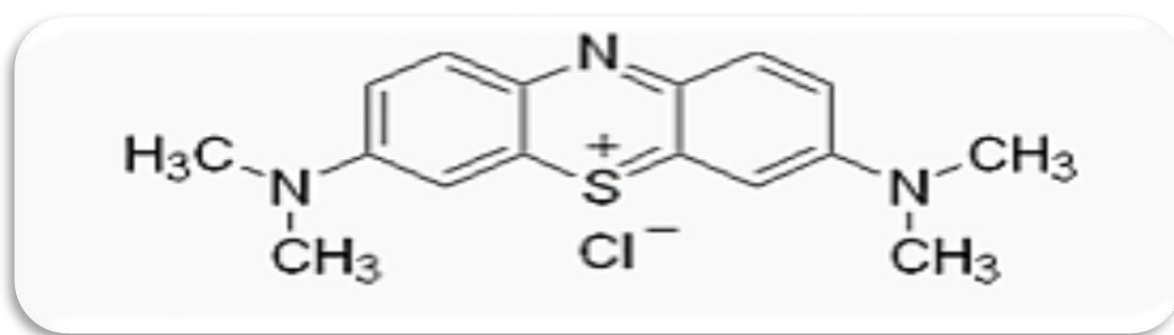


figure 28 : Structure du bleu de méthylène.

Le protocole expérimental des tests photocatalytiques comprend les étapes suivantes :

- + Préparation de la solution (colorant-photocatalyseur) dans un bécher .
- + Le PH de la solution est ajusté à 12.
- + Mise en agitation magnétique de la solution pendant 30 mn pour atteindre l'équilibre d'adsorption.
- + Faire le premier prélèvement dans le tube à essai et le lancement de la dégradation Photocatalytique en allumant la lampe. Le prélèvement est fait après chaque 30 min.
- + Les tubes à essais sont recouverts d'aluminium et mis de côté pour la sédimentation.
- + Les liquides récupérés sont analysés par spectroscopie UV-Visible pour déterminer par la suite les taux de dégradation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE



figure 30 : Réacteur photocatalytique utilisé avec une lampe visible

La dégradation photocatalytique du BM sous irradiation visible a été suivie par prélèvement d'échantillons à intervalles réguliers (toutes les 30 minutes). Les aliquotes prélevées ont été immédiatement filtrées puis analysées par spectrophotométrie UV-Vis. Le suivi cinétique de l'absorbance à λ_{max} du BM a permis d'évaluer l'activité photocatalytique des différents matériaux synthétisés. Les courbes de dégradation obtenues sont présentées dans les figures suivantes.

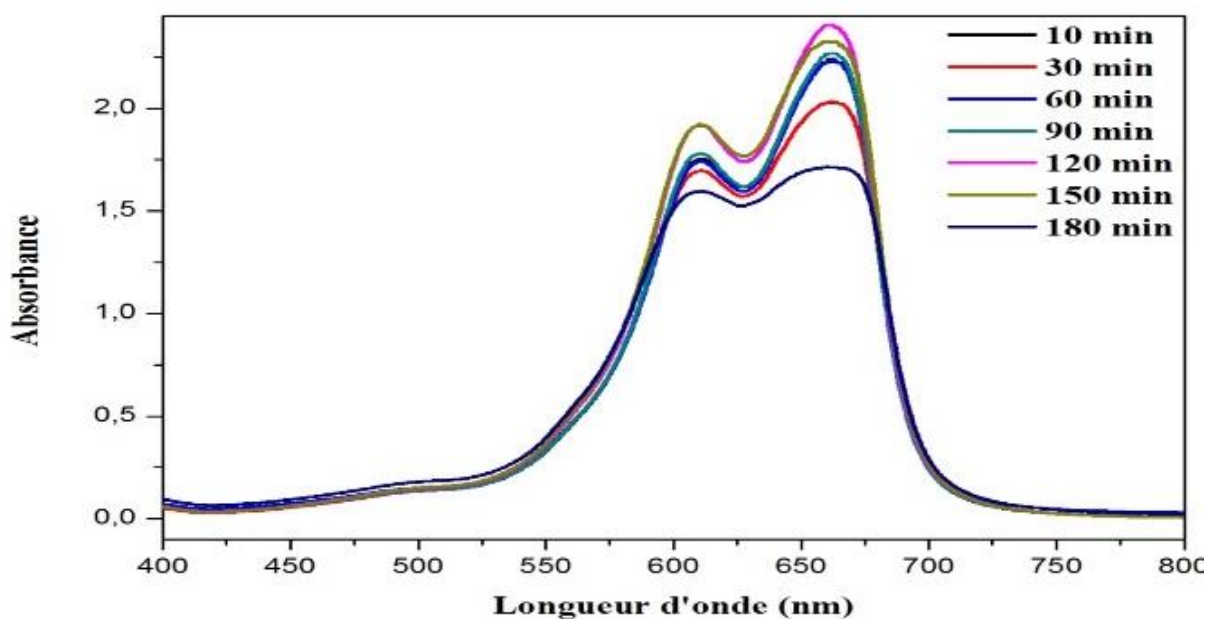


figure 29 : Cinétique de dégradations du bleu de méthylène par MgBi_2O_4

PARTIE EXPÉRIMENTALE

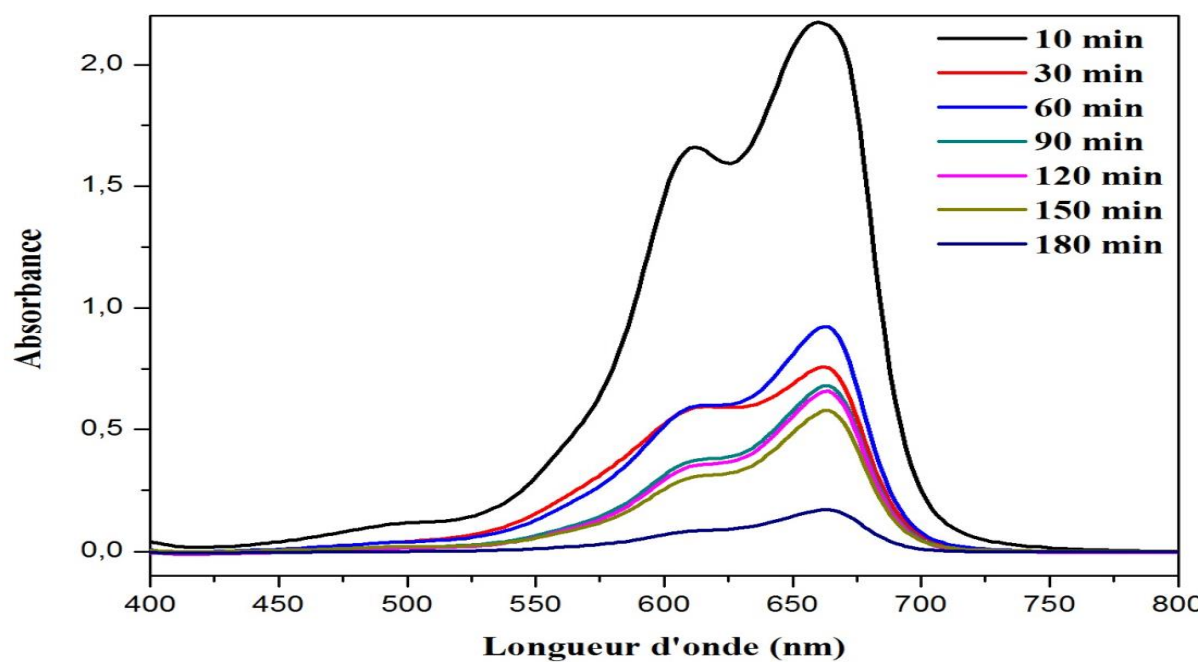


figure 31 : Cinétique de dégradations du bleu de méthylène par NiBi_2O_4

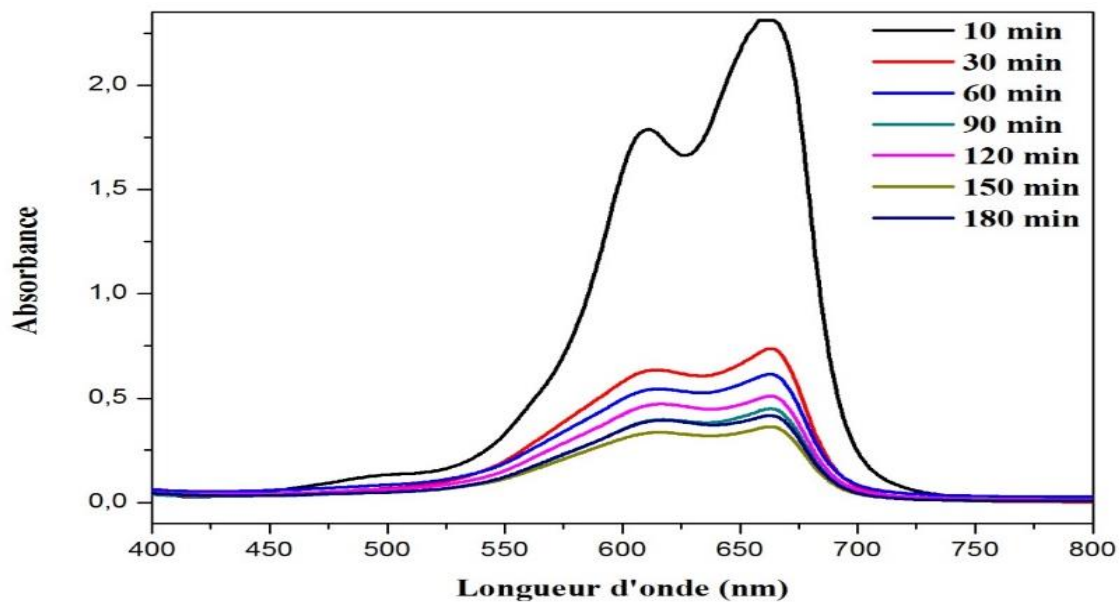


figure 32 : Cinétique de dégradations du bleu de méthylène par MgBi_2S_4

PARTIE EXPÉRIMENTALE

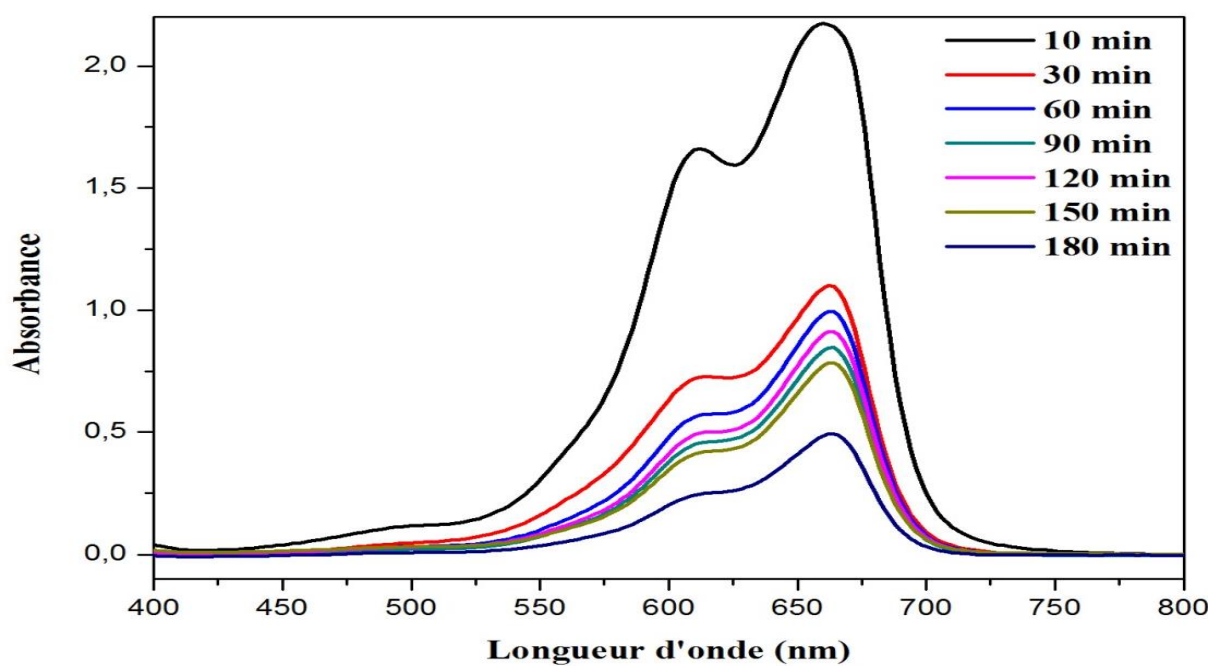


figure 33 : Cinétique de dégradations du bleu de méthylène par NiBi_2S_4

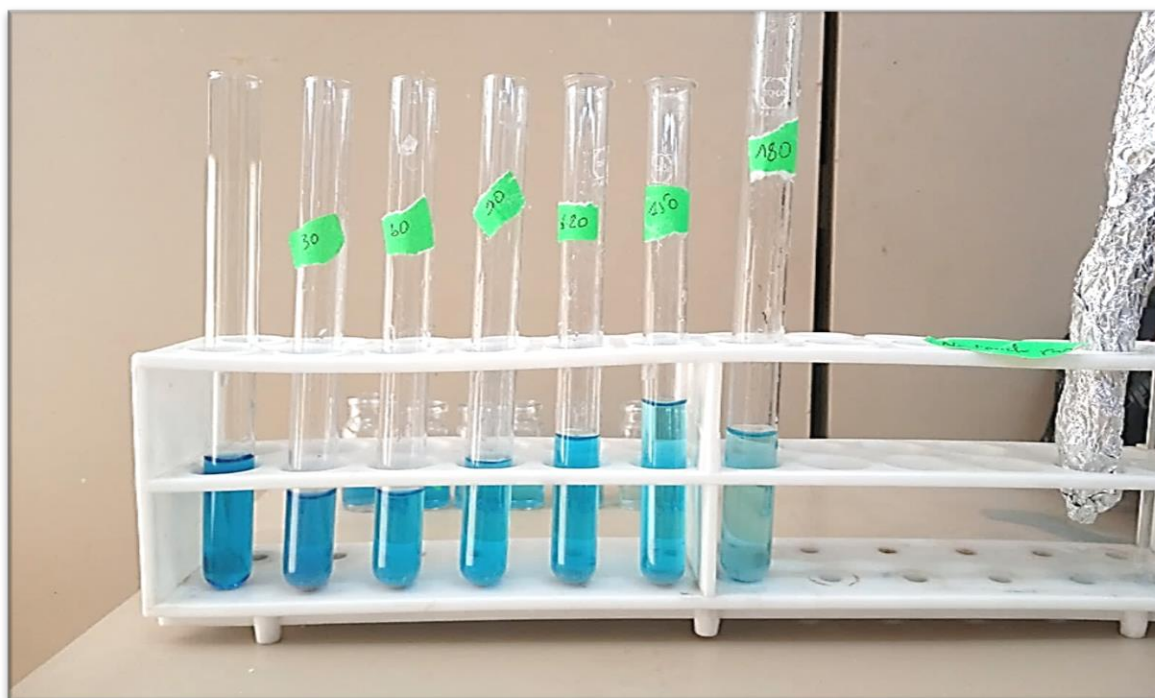


figure 34 : Résultat de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par le catalyseur NiBi_2S_4

PARTIE EXPÉRIMENTALE



figure 35 : Résultat de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par le catalyseur MgBi_2S_4



figure 36 : Résultat de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par le catalyseur MgBi_2O_4

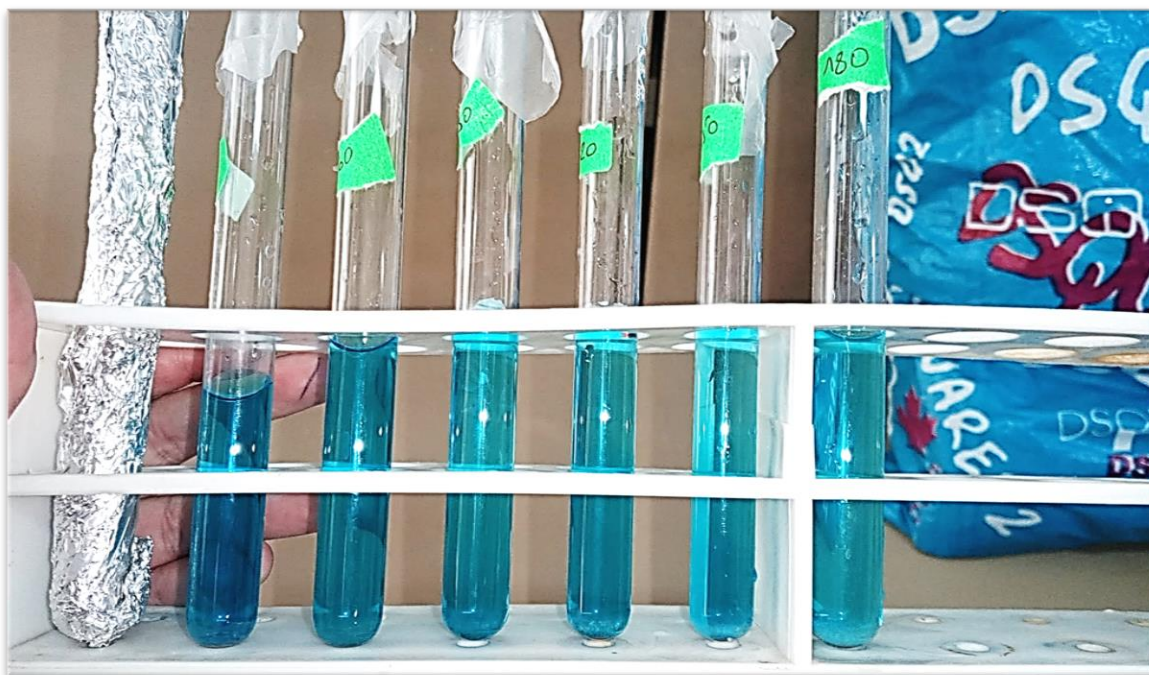


figure 37 : Résultat de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par le catalyseur NiBi_2S_4

La diminution significative du pic d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$ (longueur d'onde caractéristique du bleu de méthylène) témoigne de la dégradation efficace des molécules de colorant. Après 180 minutes d'irradiation, on observe une décoloration visible des suspensions ainsi qu'une diminution marquée de l'absorbance. Le composé MgBi_2S_4 présente la meilleure activité photocatalytique avec un taux de dégradation de 92%, suivi par NiBi_2O_4 (82%), NiBi_2S_4 (77%), tandis que MgBi_2O_4 montre l'efficacité la plus faible.

La diminution significative du pic d'absorbance à environ 660 nm, qui est la longueur d'onde d'absorption maximale du bleu de méthylène, témoigne de la dégradation des molécules du colorant. Après 180 minutes d'irradiation, l'intensité de la couleur des suspensions on remarquons une diminution significatife de BM pour le MgBi_2S_4 environ de 92% de BM a été dégradé qui presente un meilleur catalyseur, en suite le NiBi_2O_4 avec 82%, NiBi_2S_4 de 77% et un faile taux de degradation pour le MgBi_2O_4 .

Conclusion Générale

IV Conclusion Générale

Cette étude a permis de synthétiser et de caractériser quatre composés : MgBi_2O_4 , NiBi_2O_4 , MgBi_2S_4 et NiBi_2S_4 , par le procédé Sol-gel. Les techniques de caractérisation, notamment la spectroscopie FT-IR, la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse photocatalytique, ont été employées pour évaluer les propriétés physico-chimiques et photocatalytiques de ces matériaux.

Les analyses FT-IR ont révélé des pics caractéristiques correspondant aux vibrations des liaisons chimiques dans chaque composé. Les résultats montrent que :

- **MgBi_2O_4** présente des liaisons significatives Mg-O et Bi-O.
- **NiBi_2O_4** met en évidence des interactions Ni-O et Bi-O.
- **MgBi_2S_4** et **NiBi_2S_4** affichent des liaisons Mg-S et Bi-S, respectivement, soulignant l'importance de la chimie du soufre dans ces composés.

Les résultats de DRX confirment la formation de structures cristallines bien définies pour tous les échantillons, avec **MgBi_2O_4** et **NiBi_2O_4** présentant des phases stables et monophasique, tandis que les sulfures montrent des analogies notables avec les oxydes en termes de structure cristalline.

La taille des cristallites, déterminée par l'élargissement des pics DRX (équation de Scherrer), varie entre **29 et 64 nm**, influencée par le traitement thermique (calcination) et la nature du composé (oxyde vs sulfure).

L'évaluation de l'activité photocatalytique a révélé que **MgBi_2S_4** est le catalyseur le plus efficace pour la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation visible, avec un taux de dégradation atteignant 92 %. Les autres composés, **NiBi_2O_4** et **NiBi_2S_4** , ont montré des performances respectives de 82 % et 77 %, tandis que **MgBi_2O_4** a présenté la performance la plus faible. Cette hiérarchie de performance suggère que la présence de soufre dans les composés favorise une meilleure activité photocatalytique, probablement grâce à une bande interdite plus adaptée à l'absorption de la lumière visible.

Ces résultats ouvrent la voie à des recherches futures sur l'optimisation des propriétés photocatalytiques de ces matériaux, notamment en explorant d'autres compositions et méthodes de synthèse. De plus, l'étude des mécanismes de dégradation et des interactions photocatalytiques pourrait fournir des informations précieuses pour le développement de catalyseurs plus efficaces.

Références

- [1] Abidat, I. «Photoluminescence studies on ZnO thin films obtained by sol-gel method. Recent Applications in Sol-Gel Synthesis, : p. 195.» .» 2017.
- [2] He, J. «Nanomaterials in energy and environmental applications. 2016: Jenny.» 2016.
- [3] Mercier, J.P. and E. «Maréchal, Chimie des polymères: synthèses,réactions,dégradations. Vol. 13. 1996: PPUR presses polytechniques.» 1996.
- [4] Mercier, J.P., G. Zambelli, and W.Kurz. « Introduction à la science des matériaux.Vol. 1. 1999: PPUR presses polytechniques.» 1999.
- [5] D. Sun, Z. Zhang, M. Wang, and Y. Wu. «“Adsorption of reactive dyes on activated carbon developed from *enteromorpha prolifera*,” American Journal of Analytical Chemistry, vol. 04, no. 07 , pp.17–26, 2013.» 2013.
- [6] rahima, D. and C. Fethi. «Synthèse et Caractérisation des Oxydes Mixtes de type Ruddlesden-Poppere «La_{3-x}Cax Mn₂O₇» En vue de les Utiliser comme,Electrocatalyseur, in Génie des Matériaux. 2007, Université de Jijel.» 2007.
- [7] L. Yahia. Cherif. « Conception d’un réacteur photocatalytique en vue de la dégradation de polluants de polluants organiques en phase aqueuse. Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia, Algérie.» 2010.
- [8] Liu, W.; Liu, L.; Liu, C.; Hao, Y.; Yang, H.; Yuan, B.; Jiang, J. . «Methylene blue enhances the anaerobic decolorization and detoxication of azo dye by *Shewanella onediensis* MR-1. Biochem. Eng. J. 2016, 110, 115–124. .» 2016.
- [9] Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwa, N.R., Mishra, I.M. « Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Chemosphere. 61:492–501. (2005). .» 2005.
- [10] susana mihauia ,Alexandra toader a,* , Irina,Atkinson , oana Catalina Mocioiu, Cristian Hornoia, valentin Serban Teodorescu b, Maria Zaharescu. «Avanced ceramics in the SnO₂-ZnO binary ststem.» 09 12 2014.
- [11]] G. Aliprandi. «Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques—Ed. Septima, Paris (1996).» 1996.
- [12] «<dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>.» s.d.
- [13] Abidat. «l,Matériaux catalytiques innovants pour la réalisation d'électrodes à airréversibles: applications aux accumulateurs métal-air à haute densité.» 2017.
- [14] Aguilar, G.V., et al.,. «Photoluminescence studies on ZnO thin films obtained by sol-gel method. Recent Applications in Sol-Gel Synthesis, 2017: p. 195.» 2017.
- [15] Ahlam. «BENAOUAD Ahlam, « Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériaux De Groupe Spinelle (Galaxite)», mémoire, Université, (2018).» 2018.

- [16] C. Zaharia. « The Use of Coagulation–Flocculation for Industrial Colored Wastewater Treatment—(I) The Application of Hybrid Materials. Appl. Sci. 14(2024)2184.» 2024.
- [17] C.A.Jouenne. « C.A.Jouenne-Traité de ceramiques et Materiaux-Ed.Septima, Paris (1990).» 1990.
- [18] Cheshmi, Amir. « et al , Sol-gel: Uncomplicated, routine, and affordable synthesis procedure for utilization of composites in drug delivery: Review. Journal of Composites and Compounds, 2021. 3 : p. 57-70. .» s.d.
- [19] D Yildiz. «The Importance of Water in Development. World Water Diplomacy & Science News. 10006(2017)1.» 2017.
- [20] D. W. Richerson. «D. W. Richerson—Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use Design-2Ed. The University of Utab (1992). .» 1992.
- [21] Delorme,C. «L'asymétrie de l'ion cuivre bivalent dans des combinaisons du «type NaCl»et du «type Spinelle». II—Étude des spinelles M_2CuO_4 et de leurs solutions solides. Bulletin de.» 1958.
- [22] Dzik, J., et al. «Synthesis, structure and dielectric properties of $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$.2011.» 2011.
- [23] H. D. Megaw. «H. D. Megaw-Crystal Structures: A Working Approach—Ed. Saunders Company (1973). .» 1973.
- [24] L. Khenniche, L. Favier, A. Bouzaza, F. Fourcade, F. Aissani, A. Amrane,. «Photocatalytic degradation of bezacryl yellow in batch reactors – feasibility of the combination of photocatalysis and a biological treatment. Environ. Technol. 36 (2015) 1-10.» 2015.
- [25] M. D. E. F. I. N. D. . « Études, “Pr M.C.A,” 2020.» 2020.
- [26] M. Wakaki, K. Wakamura &T. Arai. «-Ternary and Multinary compounds in the 21st.» 2001.
- [27] Maheshwari, K., Agrawal, M., Gupta, A.B. « Dye Pollution in Water and Wastewater. In: Muthu, S.S., Khadir, A. (eds) Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment . Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing & Chemistry. Springer, Singapore. .» 2021.
- [28] Pan Zhang, and all. «Synthesis and optical property of one-dimensional spinel $ZnMn_2O_4$ nanorods, Nanoscale Research Letters 2011, 6:323.» 2011.
- [29] R. Valenzuela. «Valenzuela—Magnetic Ceramics—Instituto de Investigaciones en Materiales,National University of Mexico, (1993).» 1993.
- [30] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. «Materials Science and Technology-vol. 3B, Ed.VCH (1994). .» 1994.
- [31] S C Yadav.,. « Water Pollution The Problems and Solutions. cience Insights,44(2024)1245. .» 2024.

- [32] S. BRICE-PROFETA. «, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004).» 2004.
- [33] S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai, and D. D. Sun, . «“Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous tio2 nanotube,” Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 379, no. 1–3, pp. 169–175, 2011.» 2011.
- [34] S.A. Abo-Farha, . «"Comparative Study of Oxidation of Some Azo Dyes by Different Advanced Oxidation Processes: Fenton, Fenton-Like, Photo-Fenton and Photo-Fenton-Like". Journal of American Science. 6 (10) (2010).» 2010.
- [35] Salek,G. «Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir denanoparticules d'oxydes $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) et Cu_2O .» (*Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier*), 2013.
- [36] Sharma, S., Bhattacharya, A. . «Drinking water contamination and treatment techniques. Appl Water Sci 7(2017)1043. .» 2017.
- [37] V. Muthulakshmi, M. Sundrarajan. «Green synthesis of ionic liquid assisted ytterbium oxide nanoparticles by Couroupita guianensis abul leaves extract for biological applications Advanced Green .» *Green synthesis of ionic liquid assisted ytterbium oxide nanopartiChemistry Lab, Department of Industrial Chemistry, School of Chemical Sciences,Alagappa University , Karaikudi-03, Tamil Nadu, India, s.d.*
- [38] W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann. «W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann—Introduction To Ceramics- 2EdCambridge, Massachusetts (1975). .» 1975.
- [39] Nesrine Brihoum et Houda Doufar. « Etude des propriétés physique et électrochimique d'un matériau semiconducteur ($MgBi_2O_4$, $CoBi_2O_4$) élaboré par voie solide, mémoire de master de l'Université de Jijel. » 2022.
- [40] Chen, Kai, et al. "Room-temperature multiferroic properties in $NiBi_2O_4$." EPL (Europhysics Letters) 89.2 (2010): 27004.
- [41] A.C. Martins et al., Ceram. Int. 43, 4411 (2017).
- [42] Thèse de Doctorat, K. Telmani, UMSBY, Jijel, 2022.



ملخص

Résumé

Abstract

ملخص

في ظلّ تزايد تلوث المياه والحاجة الملحة للطاقة، أصبح تطوير مواد مبتكرة وعالية الأداء أمراً بالغ الأهمية. تبحث هذه الأطروحة في الخصائص البنيوية والتحفيزية الضوئية لمركبات السبينيل ذات الصيغة ABi_2X_4 ، حيث $A = Mg$ أو Ni و $X = O$ أو S . يتم تصنيع هذه المركبات باستخدام طريقة السول-جيل. الهدف الرئيسي هو تقييم تأثير استبدال الأكسجين بالكبريت على الخصائص البلورية والبصرية والتحفيزية الضوئية لهذه المواد. تم توصيف العينات باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والتحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية-المرئية، بالإضافة إلى اختبارات النشاط التحفيزي الضوئي على أزرق الميثيلين. أظهرت النتائج أن جميع المركبات تُظهر بنية سبينيل جيدة التبلور، بأحجام بلورية تتراوح بين 29 و 64 نانومتر. لوحظ أن مركبات الكبريت، وخاصة $MgBi_2S_4$ ، تُظهر نشاطاً ضوئياً تحفيزياً أعلى من الأكاسيد نظراً لسلوكها البصري الأفضل وفجوة نطاقها المنخفضة. في الختام، يُحسن استبدال O/S بشكل ملحوظ أداء السبينيل في تحليل الملوثات العضوية.

Résumé

Ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales et photocatalytiques des composés spinelles de formule ABi_2X_4 , où $A = Mg$ ou Ni et $X = O$ ou S , synthétisés par la méthode Sol-Gel. L'objectif principal est d'évaluer l'influence de la substitution de l'oxygène par le soufre sur les caractéristiques cristallographiques, optiques et photocatalytiques de ces matériaux. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), spectroscopie UV-visible et tests d'activité photocatalytique vis-à-vis la dégradation de bleu de méthylène. Les résultats ont montré que tous les composés présentent une structure spinelle bien cristallisée, avec des tailles de cristallites variant entre 29 et 64 nm. Il a été observé que les composés soufrés, notamment $MgBi_2S_4$, présentent une activité photocatalytique supérieure à celle des oxydes, ce qui est attribué à un meilleur comportement optique et à une bande interdite réduite. En conclusion, la substitution O/S améliore significativement les performances des spinelles dans la dégradation des polluants organiques.

Abstract

This study investigates the structural and photocatalytic properties of spinel compounds with the formula ABi_2X_4 , where $A = Mg$ or Ni and $X = O$ or S . These compounds are synthesised using the sol-gel method. The primary objective is to evaluate the impact of substitution of oxygen with sulfur on the crystallographic, optical, and photocatalytic properties of these materials. The samples were characterised using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and UV-visible spectroscopy, as well as undergoing photocatalytic activity tests regarding the degradation of methylene blue. The results showed that all

compounds exhibit a well-crystallised spinel structure, with crystallite sizes ranging from 29 to 64 nm. It was observed that sulfur compounds, particularly MgBi_2S_4 , exhibit higher photocatalytic activity than oxides due to better optical behaviour. In conclusion, O/S substitution significantly enhances the performance of spinels in degrading organic pollutants.