

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^{elle}. CHIBANE Imane

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Sujet :

**Synthèse et Caractérisation d'un Nanocomposite
CdCr₂O₄ Pur et Dopé Préparé par voie Sol-Gel**

Soutenu le : 26/06/2019

Devant le jury :

Mr. KADARI Ahmed

M^{elle}. BOUMETHRED Torkia

Mr. BADAOUI Mohamed

Mr. BOUHADJAR Larbi

Président

Examinatrice

Promoteur

Co- Promoteur

Pr à UNIV -Tiaret

MCB à UNIV -Tiaret

MCB à UNIV -Tiaret

MCB à UNIV -Tiaret

Remerciement

*Tous d'abord je remercie Allah pour m'avoir donné la santé, le courage
et la volonté pour achever mon travail.*

Mes remerciements les plus sincères à

« Dr. Mohamed BADAOUI »

Qui me fait l'honneur d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire.

*Sans ses orientations et ses suggestions ce mémoire n'aurait jamais pu
voir le jour.*

Je remercie très chaleureusement

Mr KADRI Président du jury et Mme BOUMETHRED

Pour leur précieux temps accordé à l'étude de notre mémoire

*Nous tenons à remercier à tous les enseignants du département de
Chimie et les techniciens de laboratoire pour toute l'aide apportée à nous
durant notre trajet scolaire.*

*Enfin, je remercie toute personne ait m'aider de près ou de loin à la
réalisation de ce travail*

Dédicace

Ma Mère et Mes chers Sœurs ...

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs
encouragements*

A mes amis intimes ...

A toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

*A toute la promotion « Chimie Physique des
matériaux ».*

A tous les professeurs qui m'ont enseigné.

Sommaire

Liste des :

<i>Figures</i>	<i>i</i>
<i>Tableaux</i>	<i>ii</i>
<i>Abréviations</i>	<i>iii</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
Chapitre I : généralités sur les oxydes métalliques, propriétés et applications	
<i>I.1 Généralité sur les oxydes Métalliques</i>	<i>7</i>
<i>I.1.1 Introduction</i>	<i>7</i>
<i>I.1.2 Définition</i>	<i>7</i>
<i>I.2. Classification chimique des oxydes</i>	<i>7</i>
<i>I.2.1 Les oxydes non-métaux</i>	<i>7</i>
<i>I.2.2 Les oxydes métalliques</i>	<i>8</i>
<i>I.3 Classification structurale des oxydes</i>	<i>9</i>
<i>I.3.1 Les oxydes mixtes de type pérovskites</i>	<i>9</i>
<i>I.3.2 Les oxydes mixtes de type pyrochlores</i>	<i>10</i>
<i>I.3.3 Les oxydes mixtes de type spinelles</i>	<i>11</i>
<i>I.3.3.1 Groupe d'espace et symétrie ponctuelle</i>	<i>13</i>
<i>I.4 Les différents types spinelles</i>	<i>13</i>
<i>I.4.1 Spinelles normaux</i>	<i>13</i>
<i>I.4.2 Spinelles inverses</i>	<i>13</i>
<i>I.4.3 Spinelles mixtes</i>	<i>14</i>
<i>I.4.4 Le taux d'inversion</i>	<i>14</i>
<i>I.4.5 Exemples de composés de structure spinelle</i>	<i>14</i>
<i>II.1. Propriétés de chrome de cadmium (CdCr₂O₄)</i>	<i>17</i>
<i>II.1.1 Propriétés physiques et chimiques</i>	<i>17</i>
<i>II.1.2 La structure spinelle de CdCr₂O₄</i>	<i>18</i>
<i>II.2 l'oxyde de zinc ZnO</i>	<i>20</i>
<i>II.2.1 Les propriétés de ZnO</i>	<i>20</i>
<i>a) Propriétés physiques</i>	<i>20</i>
<i>b) Propriétés cristallographiques</i>	<i>21</i>
<i>c) Propriétés électroniques</i>	<i>21</i>
<i>II. Technique de Synthèse et Caractérisation</i>	<i>27</i>
<i>II.1. Introduction</i>	<i>27</i>
<i>II.2. Méthodes chimiques</i>	<i>27</i>
<i>II.2.1. La méthode sol-gel</i>	<i>27</i>
<i>II.2.1.1. Précurseur</i>	<i>27</i>

<i>II.2.1.2. Catalyseur.....</i>	<i>28</i>
<i>II.2.1.3. Solvant.....</i>	<i>28</i>
<i>II.2.1.4.Principe du procédé Sol-gel.....</i>	<i>29</i>
<i>H. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....</i>	<i>37</i>
<i>Les avantages du procédé sol-gel.....</i>	<i>37</i>
<i>Les limites du procédé sol gel.....</i>	<i>38</i>
<i>II.2. Les méthodes de caractérisations.....</i>	<i>38</i>
<i>II.3.1.Spectroscopie UV-Visible.....</i>	<i>38</i>
<i>II.3.1.1. Domaine spectral.....</i>	<i>38</i>
<i>II.3.1.2. Principe.....</i>	<i>38</i>
<i>II.3.2. Spectroscopie FT-IR.....</i>	<i>40</i>
<i>II.3.2.1. Principe.....</i>	<i>40</i>
<i>II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)</i>	<i>42</i>
<i>II.2.2. Détermination de la taille des grains.....</i>	<i>43</i>
<i>II.2.3. Spectroscopie par infrarouge.....</i>	<i>44</i>
<i>II.3.2.1. Production de paires-électron / lacune positive.....</i>	<i>46</i>
<i>II.3.2.2. Séparation des électrons et des lacunes.....</i>	<i>46</i>
<i>II.3.2.3. Réaction d'oxydation et de réduction.....</i>	<i>46</i>
<i>II.3.3. Domaines d'application de la photocatalyse.....</i>	<i>48</i>
<i>II.3.4. Les matériaux photocatalyseurs.....</i>	<i>48</i>
<i>II.3.5. Photocatalyse hétérogène.....</i>	<i>49</i>
<i>Partie I. Synthèse et Caractérisation des Matériaux.....</i>	<i>55</i>
<i>III.1 Introduction.....</i>	<i>55</i>
<i>III.2. Préparation des matériaux.....</i>	<i>55</i>
<i>III.2.1. Préparation de nanocomposites CdCr2O4.....</i>	<i>55</i>
<i>III.3. Caractérisation des nanocomposites.....</i>	<i>58</i>
<i>III.3.2 Caractérisation par Infra Rouge.....</i>	<i>62</i>
<i>III.3.3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....</i>	<i>65</i>
<i>III Produits et Méthode d'analyse.....</i>	<i>67</i>
<i>III.1 Colorant utilisé.....</i>	<i>67</i>
<i>III.1.2. Spectrométrie d'absorption UV-Visible.....</i>	<i>68</i>
<i>III.2. Réacteur de photo dégradation.....</i>	<i>70</i>
<i>III.3. Etudes de l'effet du taux de ZnO sur la dégradation.....</i>	<i>70</i>
<i>Références de chapitre III.....</i>	<i>72</i>
<i>Conclusion générale.....</i>	<i>75</i>
<i>Résumé</i>	

Liste des tableaux

Tableau I.1 Résumé des principales valeurs des propriétés physiques et chimiques du CdCr_2O_4

Tableau II.1 Différents domaines d'applications de la photocatalyse

Tableau III.1 La taille moyenne des cristallites en fonction du taux d'incorporation

Tableau III.2 variations d'Absorbance en fonction de la concentration de BM

Liste des 'abréviations

A : sites tétraédriques

AFM : antiferromagnétique

B : sites octaédriques

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

CFC : Cubique à face centrée

DAP : paire donneurs-accepteurs

DMS : semi-conducteur magnétiquedilué

DRX : Diffraction des rayons X

DSSC: Dye-Sensitized Solar Cell

DSPEC: Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cell

E_g : Energie de gap

eV: électronvolte

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction standards

IR: Infrarouge

ITO: oxyde d'indium dopé à l'étain

LDA : Approximation de la densité locale standard

MIS: métal-isolant-semi- conducteur

NiO: Oxyde de Nickel

NP: Nanoparticule

PL : photoluminescence

PN: jonction de type P et N

Sol-gel : Solution-gélification

XPS : spectroscopie de photoélectrons ultra violet

UV: ultra-violet

λ(nm): Longueur d'onde

Liste des figures

Figure I.1: La structure cristalline des pérovskites dans sa phase cubique

Figure I.2: La structure cristalline des pyrochlores.

Figure I.3: L'occupation des sites dans la structure spinelle. (a) sites tétraédriques (b) des sites octaédriques.

Figure I.4 : La structure spinelle. (Réseau cubique CFC d'oxygène et sites cationiques).

Figure I.5: Cristal du composé $MgAl_2O_4$.

Figure I.6 : Cristaux de magnétite.

Figure I.7 : Cristal de Hercynite.

Figure I.8: La structure spinelle cubique du spinelle de chrome ACr_2O_4

Figure I.9: Structures cristallines de spinelle cubique $CdCr_2O_4$, (a) cellule primitive et (b) cellule classique en réseau. Le Cr apparaît en bleu, Cd en jaune et O en rouge

Figure I.10: Structure cristalline tétragonale du spinelle de $CdCr_2O_4$ pour la commande AFM. Cr apparaît en bleu, Cd en jaune et O en rouge.

Figure I.11: Structure cristalline du ZnO .

Figure II.1 : Structure schématisée des gels en fonction de catalyse

Figure II.2 : Différentes mises en forme des matériaux issues du procédé Sol-gel

Figure II.3 : Procédé sol-gel.

Figure II.4 : Schématisation du processus d'hydrolyse

Figure II.5 : processus de condensation

Figure II.6 : Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel.

Figure II.7 : Gélification et structure du gel

Figure II.8 : Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme.

Figure II.9: Schéma de principe du spectrophotomètre

Figure II.10: Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux.

Figure II.11 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Figure II.12 : Spectrophotomètre SHIMADZU FT-IR-8400.

Figure II.13 : Schéma de principe du diffractomètre de poudre et définition des angles dans le Montage de Bragg-Brentano

Figure II.14 : Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X

Figure II.15: Diffractogrammes de rayon X.

Figure II.16 : Schéma classique d'un spectromètre IR.

Figure II.17 : Principe de la photocatalyse.

Figure II.18 : Réacteur photocatalytique

Figure III.1 : Montage de préparation de synthèse

Figure III.2 : Préparation de ZnO

Figure III.3 : Séchage de ZnO/CdCr₂O₄

Figure III.4 : Calcination de la poudre

Figure III.5 : Organigramme de préparation des nanocomposites ZnO/CdCr₂O₄

Figure III.6 : Spectre DRX de poudre de CdCr₂O₄ calcinée à 350°C, 600°C et 800°C

Figure III.7 : Spectre DRX de nanocomposites pure et de ZnO (10%, 20%, 30%)/CdCr₂O₄

Figure III.8 : Spectre DRX de nanocomposites pure et de ZnO (10%, 20%, 30%)/CdCr₂O₄

Figure III.9 : tailles des grain des ZnO/CdCr₂O₄ (ZnO 0%, 10%, 20%, 30%)

Figure III.10 : spectrophotomètre FTIR

Figure III.11: Spectre IR de CdCr₂O₄

Figure III.12: Spectre IR de ZnO(10%)/CdCr₂O₄

Figure III.13 : Spectre IR de ZnO(20%)/CdCr₂O₄

Figure III.14 : Spectre IR de ZnO(30%)/CdCr₂O₄

Figure III.15 : Structure chimique de BM.

Figure III.16: Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

Figure III.17: Réacteur de photo dégradation

Figures III.18 dégradations photocatalyse de BM par X ZnO/CdCr₂O₄ (X :0,10,20et30)

INTRODUCTION GENERALE

La chimie douce né dans les années 1960/1970 essentiellement en s'en de laboratoire français travaillent dans le domaine de la chimie minérale, le concept de « chimie douce » s'est véritablement affirmé dans les quinze dernières années.

La synthèse de matériaux nanocomposites, tels les oxydes mixtes dont l'intérêt fondamental et appliqué apparaissait de plus en plus, nécessite des réactions « brutales » entre mélanges d'oxyde simples.

Les progrès réalisés en « science des matériaux » grâce aux méthodes de la « chimie douce » ne devraient que s'amplifier à l'avenir. En effet, il apparaît de plus en plus que les défauts (non stœchiométries, insertion, dislocation, joints de grains, macles.....) jouent un rôle déterminant sur les propriétés des solides, Dans ce contexte la « chimie douce » est certainement une des méthodes qui permettra de maîtriser ces défauts pour comprendre davantage encore leurs interactions avec les autres caractéristiques structurales et microstructurales des matériaux.

La chimie douce permet déjà d'élaborer des matériaux « sur mesure » présentant les propriétés recherchées. En outre elle permet de découvrir de nombreuses phases métastables inédites, impossible à obtenir par voies d'élaboration traditionnelle, dont certaines présentent des propriétés originales à la base d'application croissante. Et elle est également au cœur des méthodes d'élaboration consistant à obtenir des hydrides organique/inorganique qui constituent une classe de matériaux encore peu étudiée et pourtant riche de potentialités notamment à l'interface chimie de biologie.

En définitive ,grâce aux nouvelles phases qu'elle permet d'élaborer comme par connaissance fondamentale de l'état solide à laquelle elle conduit , la chimie douce contribuera à n'en pas douter à résoudre certains grands problèmes de notre temps comme par exemple le stockage des déchets radioactifs, utilisation rationnelle et à grande échelle de l'énergie solaire , les super condensateurs, les piles à combustible, les batteries secondaires, les super

condensateurs, l'élimination des polluants atmosphériques domestiques et extérieurs. Pour résumer les développements passés et encourager les efforts futurs [1].

Plusieurs oxydes ternaires de métaux de transition, y compris CdCr_2O_4 , CuCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , ZnFe_2O_4 et d'autres, ont été préparés avec succès et révèlent de bonnes propriétés physico-chimiques [2]. Les nanoparticules de CdCr_2O_4 sont parmi les matériaux les plus prometteurs pour plusieurs applications technologiques et environnementales. Le CdCr_2O_4 de structure spinelle a été choisi comme nanocomposites à étudier car il possède un ordre magnétique bien défini, La structure cristalline est constituée d'octaèdres tétraédriques et centrés de Cd centrés sur le Cd, dans lesquels Cd est coordonné de manière tétraédrique par l'oxygène et Cr est coordonné de manière octaédrique par Oxygène. Les cations occupent soit le site tétraédrique 8a (atomes de Cd), soit le site octaédrique 16d (atomes de Cr). [3]

La méthode de préparation des oxydes est un paramètre clef pour la structure finale de ces matériaux. Il existe plusieurs méthodes pour les préparer à savoir la méthode sèche, la méthode sol-gel, la méthode de précipitation (Co précipitation), la méthode d'imprégnation et la méthode hydrothermale.

La méthode sol-gel est une voie chimique très attractive en raison de sa simplicité et de sa flexibilité dans l'utilisation de différents matériaux précurseurs qui permettent de synthétiser des matériaux amorphes et poly cristallins à faible coût. Comme son nom l'indique, le processus sol-gel est la conversion d'un sol en gel. Le procédé sol-gel est donc une série de réactions d'hydrolyse et de condensation des monomères alcalins inorganiques qui forment des particules colloïdales (sol) et les convertit en un réseau continu (gel) [4].

Les oxydes mixtes offrent les avantages d'une activité catalytique comparable à celle des catalyseurs à base de métaux nobles d'un prix de revient plus faible, d'une utilisation à haute température et d'une résistance à la désactivation [5].

L'objectif principale de ce travail est de parvenir à synthétiser des nanocomposites de nature mixte constitués d'oxydes semi-conducteurs ayant tous étaient performants individuellement en photocatalyse.

Ce mémoire est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous allons présenter des généralités sur les oxydes métalliques et aussi décrivons les propriétés structurales, électriques et électroniques d'oxyde de zinc (ZnO) et le cadmium de chrome (CdCr_2O_4) ainsi que leurs domaines d'application.

Le deuxième chapitre commence par une synthèse sur les différentes méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisations (la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX)) de nanocomposites (CdCr_2O_4) et se termine par une explication détaillée du principe de la photocatalyse.

Le troisième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux de synthèse des différents matériaux (ZnO et CdCr_2O_4) par voie Sol-Gel, leurs caractérisations par plusieurs techniques et enfin leur application autant que photocatalyseurs pour la dégradation de polluant organique (colorant) sous rayonnement visible.



*R*éférence d'introduction
général

Références bibliographiques

- [1] Baedeker, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Annalen der Physik*, 327(4), 749-766.(1907).
- [2] Jingfa Li, Jiazhao Wang, Xin Liang, Jianwen Liang, Shulei Chou, Huakun Liu, Shenglin Xiong and Yitai Qianb, Simple Synthesis of the Yolk-Shelled ZnCo₂O₄ Microspheres towards Enhancing the Electrochemical Performance by Using Sodium Carboxymethyl Cellulose Binders for Lithium Ion Batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2013,1, 15292-15299
- [3] Kokalj A (2003) Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computer Mater Sci* 28: 155-168.
- [4] Guadalupe Valverde Aguilar, Mónica R. Jaime Fonseca, Ángeles Mantilla Ramírez and Antonio G. Juárez Gracia, Photoluminescence Studies on ZnO Thin Films Obtained by Sol-Gel Method, Chapter 5, 2017
- [5] Garten, R.L., Dalla Betta, R.A., Schlatter, J.C., Ertl, G., H. Knozinger, Wertkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol.4, VCH, Weinheim. Germany, 1998.
-

Chapitre I

Généralité sur les Oxydes Métalliques

Propriétés et Applications

I.1 Généralité sur les oxydes Métalliques

I.1.1 Introduction

Le domaine des oxydes occupe une place importante parmi ceux investis par les laboratoires de chimie et de physique du solide. On peut rencontrer un grand nombre d'oxydes mixtes avec des propriétés physiques remarquables (conductivité électrique, magnétiques...etc.). La catalyse en utilisant ces matériaux est un domaine important pour le développement de catalyseurs hétérogènes utilisés dans plusieurs applications. Les oxydes de métaux de transition et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leur stabilité thermique, leur grande réactivité, due essentiellement à leurs orbitales d partiellement occupées, leur activité catalytique dans de nombreuses réactions et leur coût bien inférieur à celui, par exemple, des métaux nobles. Ces oxydes mixtes peuvent être utilisés soit comme supports (La $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 et TiO_2) soit directement comme catalyseurs (Ex : $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, Nb_2O_5 , $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ [1]. La plupart de ces oxydes mixtes utilisés en catalyse d'oxydation dans des systèmes hétérogènes, sont constitués de métaux de transition avec des états d'oxydation variables (Mo, Ni, Co, Fe, V, Nb...) [2,3]. Il est bien établi que les propriétés de ces matériaux telles que la réductibilité, l'acidité et la basicité ont un effet important sur l'activation des réactifs et que les réactions d'oxydation sélectives nécessitent des propriétés bifonctionnelles du solide [4].

I.1.2 Définition

On désigne sous le nom d'oxyde simple, les combinaisons binaires de l'oxygène avec les corps simples, non-métaux et métaux ; les oxydes mixtes sont, quant à eux, le résultat d'une combinaison de l'oxygène avec deux ou plusieurs métaux.

I.2. Classification chimique des oxydes

I.2.1 Les oxydes non-métaux

La plus part des oxydes métalloïdes, plus ou moins solubles dans l'eau donnent des solutions acides; ce sont des anhydres d'acides tels que ; le dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux SO_2 , et l'anhydride sulfurique SO_3 , anhydride nitreux NO_2 , et nitrique NO_5 .

I.2.2 Les oxydes métalliques

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

- **Les oxydes basiques**

Sous l'action des acides ; ils donnent des sels du métal ; ce sont les plus nombreux et on peut citer : les oxydes des métaux alcalins, alcalineux-terreux (Na_2O , CaO ...) qui, par action de l'eau, donnent les hydroxydes NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

- **Les oxydes acides**

Ce sont généralement des oxydes de métaux où la valence du métal est anormalement élevée ; ces oxydes réagissent avec les solutions d'hydroxydes alcalins pour donner des sels très rarement stables, ils sont toujours des oxydants. On peut citer à titre d'exemple l'oxyde CrO_3 (l'anhydride chromique).

- **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 $\text{Pb}_2\text{II PbIVO}_4$ l'oxyde de plomb (II, IV), que l'on a appelé plomate plombé, ou encore Fe_3O_4 ou FeIIFe_2III O_4 l'oxyde de fer (II,III), que l'on a appelé oxyde salin ou ferrite ferreux.

- **Les oxydes 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 .

- **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).

- **Les peroxydes**

Ce sont des oxydes qui contiennent plus d'oxygène que ne l'exige le degré d'oxydation de l'élément (oxygénée) et c'est pourquoi on leur attribue le groupement $-\text{O}-\text{O}$ dans leur formule. Par exemple le peroxyde de sodium $\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{Na}$ l'élément ; sous l'action d'une solution acide, ils libèrent du peroxyde d'hydrogène (eau)

Remarque

On peut souvent, obtenir des oxydes métalliques par action de l'oxygène ou de l'air à température plus ou moins élevée sur le métal.

I.3 Classification structurale des oxydes

Les oxydes possèdent des propriétés remarquables dues à leurs structures. On peut citer à titre d'exemple les trois types de structures.

I.3.1 Les oxydes mixtes de type pérovskites

La pérovskite, est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes. Ce nom a d'abord désigné le titanate de calcium de formule CaTiO_3 , avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure. Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B.

Les pérovskites sont les minéraux les plus abondants sur terre. Leur potentiel industriel est immense et fascinant (composants électro-céramiques), ils ont des propriétés électriques très variées : on connaît des pérovskites isolantes, semiconductrices, conductrices ioniques, conductrices de type métallique et supraconductrice

La structure pérovskite de plus haute symétrie est une structure de symétrie cubique. **Figure.1.** Dans la structure pérovskite cubique, les anions (O^{2-}) forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est appelé site B. Il est occupé par un cation. Le cation B présentera donc une coordinence 6. Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A. La coordinence des cations A est 12.

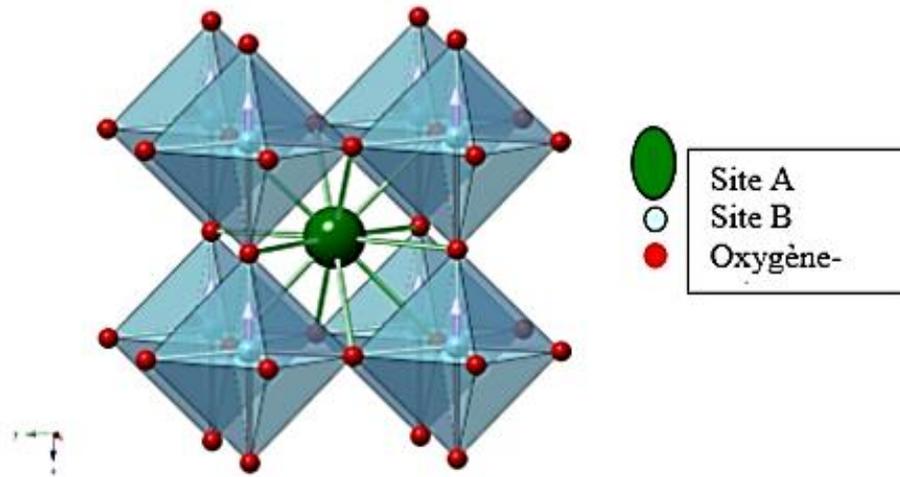


Figure.I.1 : La structure cristalline des pérovskites dans sa phase cubique [5]

I.3.2 Les oxydes mixtes de type pyrochlores

Le pyrochlore est un minéral naturel répondant à la formule $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{U})_2 (\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_6$ (OH, F) [JCPDS/13-254], possédant des propriétés physiques remarquables (électriques, diélectriques, magnétiques, magnéto-résistives, optiques, catalytiques etc.) et présente donc un intérêt considérable que souligne la grande diversité des applications dans lesquelles on le retrouve [6].

La formulation généralement employée pour les systèmes d'oxydes de type pyrochlores est $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ avec le groupe d'espace idéal $\text{Fd-}3\text{m}$ avec huit molécules par maille ($Z = 8$). La structure peut donc être considérée comme l'imbrication de deux réseaux **figure I.2**:

B_2X_6 : octaédrique.

$\text{A}_2\text{X}'$: tétraédrique

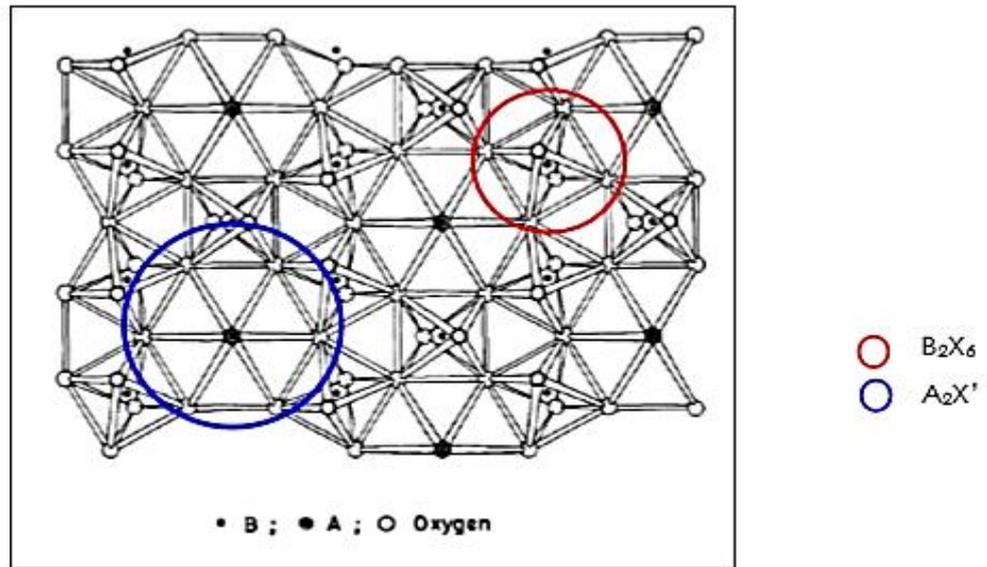


Figure.I.2: La structure cristalline des pyrochlores.

Plusieurs modèles, souvent mentionnés dans la littérature [7], permettent de décrire la structure pyrochlore. L'utilisation des oxydes de type pyrochlore dans différentes applications est due aux propriétés intéressantes électriques, magnétiques, diélectriques, optiques et catalytiques. Ces propriétés sont contrôlées par des paramètres comme la taille des ions et leurs polarités, la configuration électronique et parfois le mode et les conditions de préparation des composés comme par exemple, le contrôle de la dimension des particules en vue de contrôler l'activité catalytique. Les systèmes des oxydes mixtes de type pyrochlores sont utilisés dans les domaines technologiques tels que : la catalyse, les matériaux pour l'électronique, les éléments chauffants et le traitement des déchets radioactifs.

I.3.3 Les oxydes mixtes de type spinelles

Le spinelle est un minéral, Oxyde de Cadmium et de chrome CdCr_2O_4 . Par analogie à ce minéral, la structure cristalline spinelle représente la famille des composés de formule générale AB_2O_4 [8]. Les deux cations sont généralement de taille comparable, de plus, la charge totale des cations vaut 8 : $q_A + 2q_B = 8$. Le plus souvent, A est un cation bivalent et B est un cation trivalent ($\text{A}^{2+} \text{B}_3^{+2} \text{O}_2^{-4}$). La structure spinelle est complexe, et peut se décrire, en termes d'empilement compact, comme un arrangement cubique à faces centrées d'anions (empilement ABC selon la direction [111] de la maille spinelle) dans lequel 50% des sites octaédriques sont occupés par un cation et 1/8 des sites tétraédriques par le deuxième

cation. Ainsi, les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B (Figure. I.1) [9]. 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 anions associés à 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés et 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés par des cations métalliques. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 . **La figure I.3** décrit clairement la structure spinelle.

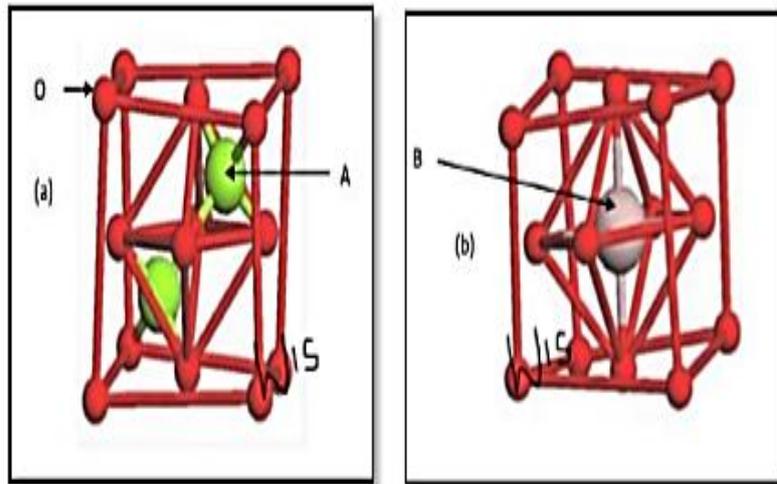
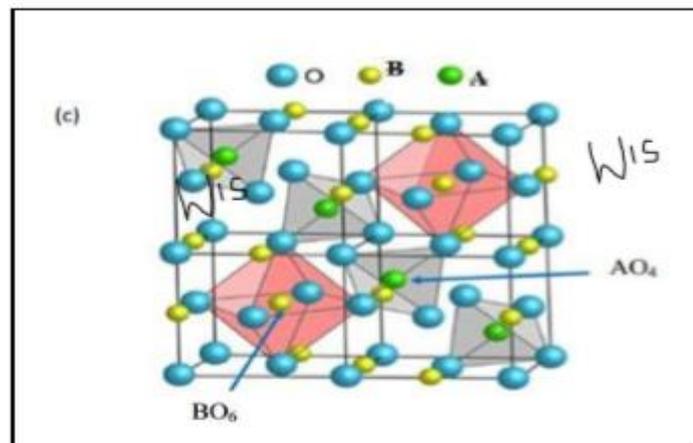


Figure I.3: L'occupation des sites dans la structure spinelle. (a) sites tétraédriques (b) des sites octaédriques.



d'oxygène et sites cationiques).

Figure I.4 : La structure spinelle. (Réseau cubique CFC d'oxygène et sites cationiques).

I.3.3.1 Groupe d'espace et symétrie ponctuelle

Le minéral spinelle est $(Cd^{2+})_A [Cr^{3+}]_B O_4$. Il sert de référence à la description de la structure. Le contenu des sites A est indiqué entre parenthèses et celui des sites B entre crochets [10]. Le groupe d'espace de $CdCr_2O_4$ est le groupe numéro 227, $Fd\bar{3}m$. Chaque cation en site tétraédrique est entouré de quatre atomes oxygène et chaque cation en site octaédrique est entouré de 6 ions oxygène.

I.3.4 Les Ferrites

La ferrite est une céramique ferragnétique très dure, difficile à usiner et assez fragile, de couleur grise à noire, obtenue par moulage à forte pression et à haute température ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$) à partir d'oxyde de fer donc on peut dire que les ferrites sont des oxydes métalliques complexes, dérivés de la magnétite Fe_3O_4 , la substance magnétique la plus anciennement connue. Par remplacement de l'atome de fer divalent par un atome d'autre métal [11].

La formule de Magnétite étant : $Fe^{2+} O Fe_2^{3+} O_3$.

La formule générale d'une ferrite sera donc : $M^{2+} O, Fe_2^{3+} O_3$ [12].

Les ferrites peuvent être divisées selon leur structure cristallographique en 3 familles principales les hexaferrites, les ferrites grenat et les ferrites spinelles [13]

I.4 Les différents types spinelles

Le mode de répartition des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques permet de distinguer trois types de composés de structure spinelle.

I.4.1 Spinelles normaux

Cette spinelle a pour formule $(A)[B]_2O_4$ et le type de site occupé est $(Td)[Oc]_2O_4$ (Td : tétraédrique, Oc : octaédrique) : un atome A est dans un site tétraédrique et deux atomes B sont dans des sites octaédriques. C'est la distribution normale ou directe.

I.4.2 Spinelles inverses

Ce spinelle a pour formule $(B)[AB]O_4$ et le type de site occupé est $(Td)[Oc]_2O_4$: un atome B est dans un site tétraédrique et un atome de A et un atome de B sont dans des sites octaédriques. C'est un spinelle inverse ou renversé, les tétraèdres sont occupés par la moitié

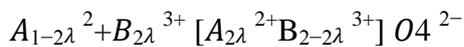
des ions trivalents, les octaèdres par l'autre moitié des mêmes ions trivalents et par les ions divalents. [14]

I.4.3 Spinelles mixtes

Dans de nombreux cas, la répartition des cations sur les deux sites est plus complexe. On parle alors de spinelles mixtes.

I.4.4 Le taux d'inversion :

L'existence au sein du réseau cubique à faces centrées des ions O^{2-} , de sites tétraédriques et octaédriques permet d'envisager des distributions ioniques variables entre ces différents sites cristallographiques. Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion λ [15]. La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante :



Où λ représente le taux d'inversion ou degré d'inversion

- ✓ $(0 \leq \lambda \leq 0.5)$ $\lambda = 0$: le spinelle est dit « normal », la formule chimique du composé est : $A^{2+}B_2^{3+}O_4$.
- ✓ $0 < \lambda < 0.5$: le spinelle est dit statiquement désordonné
- ✓ $\lambda = 0.5$: le spinelle est dit « inverse », la formule chimique du composé est : $B^{3+}(B_{0.5}^{3+}A_{0.5}^{2+})_2O_4$.

I.4.5 Exemples de composés de structure spinelle

- **Spinnelle** : Nommé en 1779 par Jean Demeste "spinella" du latin, épine peu, faisant allusion à ses cristaux octaédriques pointus. Elle peut être de couleurs noir, bleu, rouge, violet, etc... Sa formule chimique est $MgAl_2O_4$ et sa structure cristallographique a été représentée dans la **Figure I.5**.



Figure I.5: Cristal du composé MgAl₂O₄.

- **Magnétite** : C'est une espèce minérale composée d'oxyde de fer (II, III), ferrimagnétique, de formule Fe₃O₄ « Fe²⁺Fe³⁺O₄ », avec des traces de magnésium Mg, de zinc Zn, de manganèse Mn, de nickel Ni, de chrome Cr, de titane Ti, de vanadium V et d'aluminium Al (figure.I.4). Leurs couleurs peuvent être métalliques, gras et mat



Figure I.6 : Cristaux de magnétite.

- **Hercynite**

Nommé en 1839 par František Xaver Maximilian Zippe du nom latin de la Forêt de Bohême, Silva Hercynia, où la première espèce a été trouvée. Ces cristaux peuvent avoir les couleurs gris, bleu-vert, jaune, etc. (**figure.I.5**). La formule chimique de ces composés est FeAl_2O_4 .



Figure I.7 : Cristal de Hercynite.

II.1. Propriétés de chrome de cadmium (CdCr_2O_4)

II.1.1 Propriétés physiques et chimiques :

Formule standard	CdCr_2O_4
Formule alphabétique	CdCr_2O_4
Formule publiée	CdCr_2O_4
Formule Raffinée	—
Séquence de Wyckoff	—
Unités de formule Z	8
Densité	$\rho = 5,86 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Classe de structure	Famille des spinelles
Classement par les propriétés	Antiferromagnétique AFM, semi-conducteur
Nom minéral	—
Symbole Pearson	C F56
Groupe d'espace	$Fd3\bar{m}$
Prototype de phase	MgAl_2O
Détails de mesure	Film (détermination des paramètres de la cellule), rayons X, Cu $K\alpha$ (détermination des paramètres de la cellule)
Classe (s) de phase	—
Classe (s) composée (s)	Oxyde
Interprétation (s) :	Paramètres de cellule déterminés et type de structure attribué
Détail (s) échantillon (s) :	Poudre (détermination des paramètres de cellule)

Tableau I.1 : Résumé des principales valeurs des propriétés physiques et chimiques du CdCr_2O_4

II.1.2 La structure spinelle de CdCr₂O₄

CdCr₂O₄ est un composé magnétique qui cristallise en une structure spinelle cubique, Les structures cristallines du spinelle CdCr₂O₄ est optimisé pour les ordres paramagnétiques, ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

le CdCr₂O₄ fait partie des spinelles formés des cations A⁺² et B⁺³.

Les pseudos potentiels sont appliqués aux structures cubiques et tétraogales.

Dans le cas de l'approximation généralisée du gradient, les électrons de valence sont pris en compte dans ce calcul :

- Cd (4d¹⁰, 5s²)
- Cr (3s², 3p⁶, 3d⁵, 4s¹)
- O (3s², 2p⁴)

CdCr₂O₄ est un composé magnétique qui cristallise en une structure spinelle cubique. Les propriétés magnétiques découlent des ions magnétiques Cr³⁺, qui constituent un réseau tridimensionnel de tétraèdres à partage de coins. La structure cristalline est constituée d'octaèdres tétraédriques et centrés de Cd centrés sur le Cd, dans lesquels Cd est coordonné de manière tétraédrique par l'oxygène et Cr est coordonné de manière octaédrique par Oxygène. Les cations occupent soit le site tétraédrique 8a (atomes de Cd), soit le site octaédrique 16d (atomes de Cr). **La figure 2** montre la cellule primitive et la cellule classique en réseau du spinelle cubique CdCr₂O₄.

Nous avons optimisé les structures cristallines avec des ordres paramagnétiques, ferromagnétiques et antiferromagnétiques. La structure cristalline de CdCr₂O₄ pour l'ordre paramagnétique, ferromagnétique sont cubiques (a = b = c = 8.667 Å) avec le groupe spatial 3□□□m (N ° 227), alors que pour l'ordre antiferromagnétique, il est tétragonal (a = b = 8.634 Å et c = 8.694 Å) (**Figure I.8**). Afin de visualiser ce système, nous avons utilisé le logiciel graphique XCrySDen qui est un système cristallin et moléculaire programme de visualisation de la structure [15].

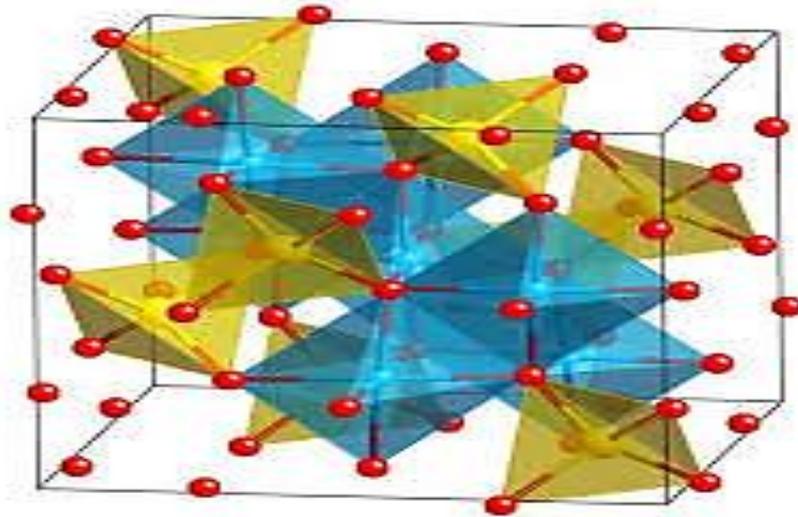


Figure I.8: La structure spinelle cubique du spinelle de chrome ACr_2O_4 : les cations A^{2+} (en jaune) sont coordonnés en tétraèdre et les cations Cr^{3+} (en bleu) en coordonnées octaèdres. Les atomes d'oxygène sont en rouge

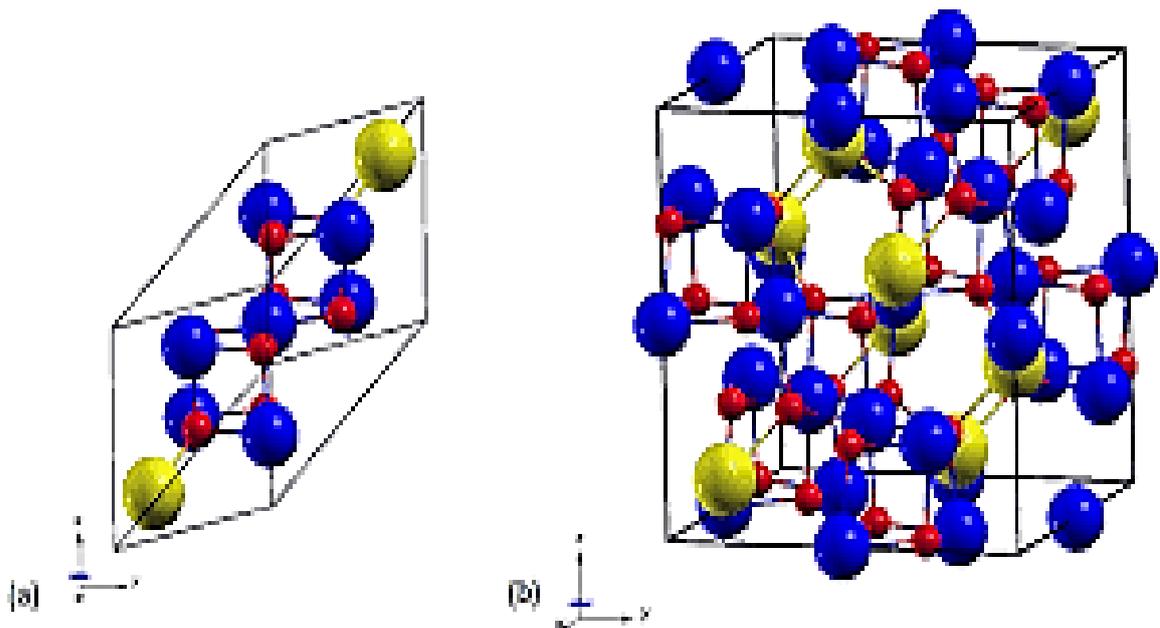


Figure I.9 Structures cristallines de spinelle cubique $CdCr_2O_4$, (a) cellule primitive et (b) cellule classique en réseau. Le Cr apparaît en bleu, Cd en jaune et O en rouge.

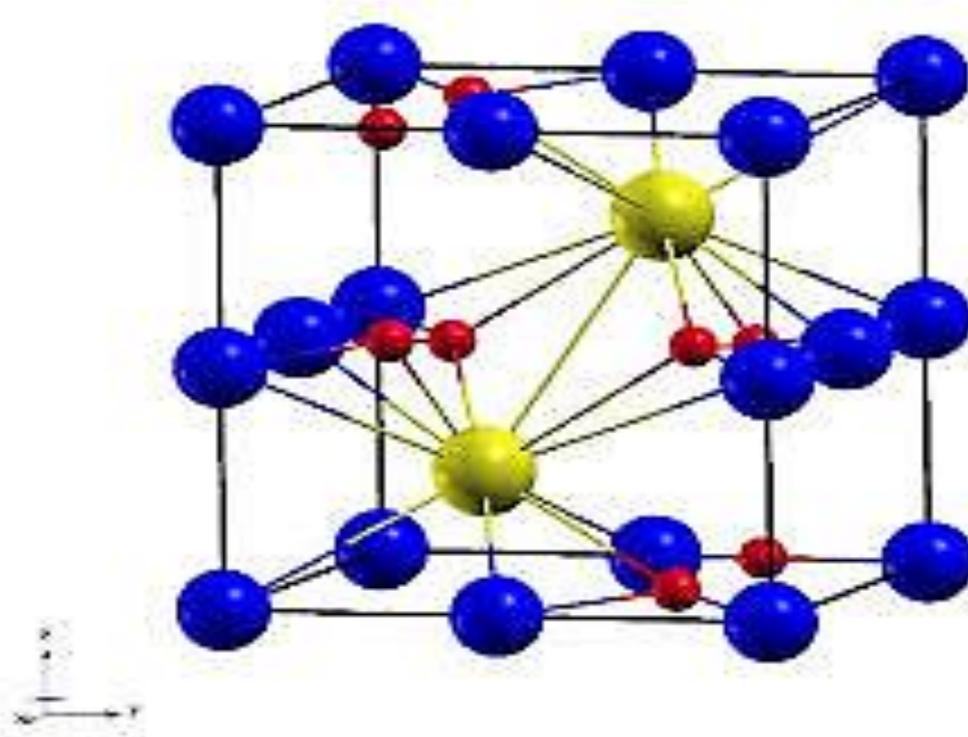


Figure I.10: Structure cristalline tétragonale du spinelle de CdCr_2O_4 pour la commande AFM. Cr apparaît en bleu, Cd en jaune et O en rouge.

II.2 l'oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a été étudié dans les années 70. Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Il est présent dans la nature sous forme de zincite [16].

II.2.1 Les propriétés de ZnO

a) Propriétés physiques

- Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite (3.37 eV à la température ambiante).
- Il a une importante énergie de liaison des excitons (60 MeV) avec une conductivité naturelle de type n.
- Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante. [17]

b) Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline P63mc. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite :

$$a=b=3,2499 \text{ \AA}, c=5,2060 \text{ \AA}, \alpha=\beta=90^\circ \text{ et } \gamma=120^\circ$$

La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

$$\text{O}^{2-} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2)$$

$$\text{Zn}^{2+} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8)$$

Dans lequel les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (**Figure I.11**)

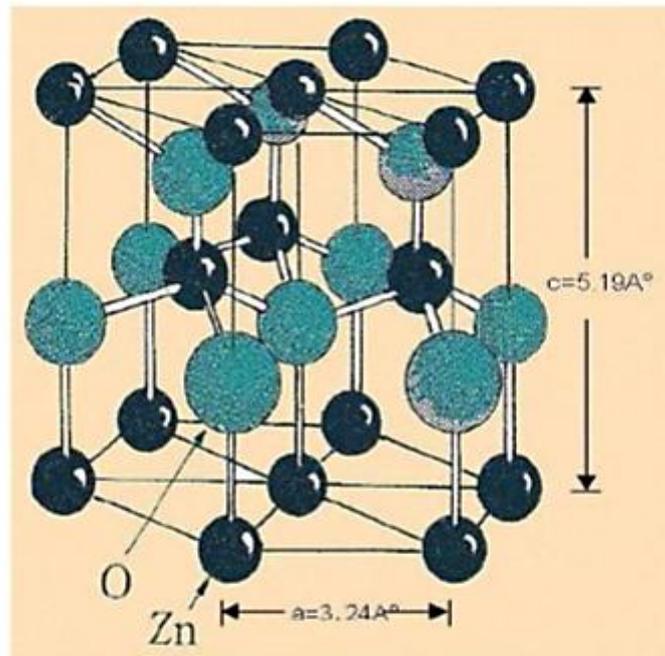
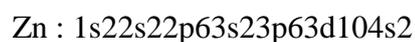
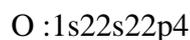


Figure I.11 : Structure cristalline du ZnO. [18]

c) Propriétés électroniques

On rappelle que les structures électroniques de bande d'oxygène et du zinc sont :



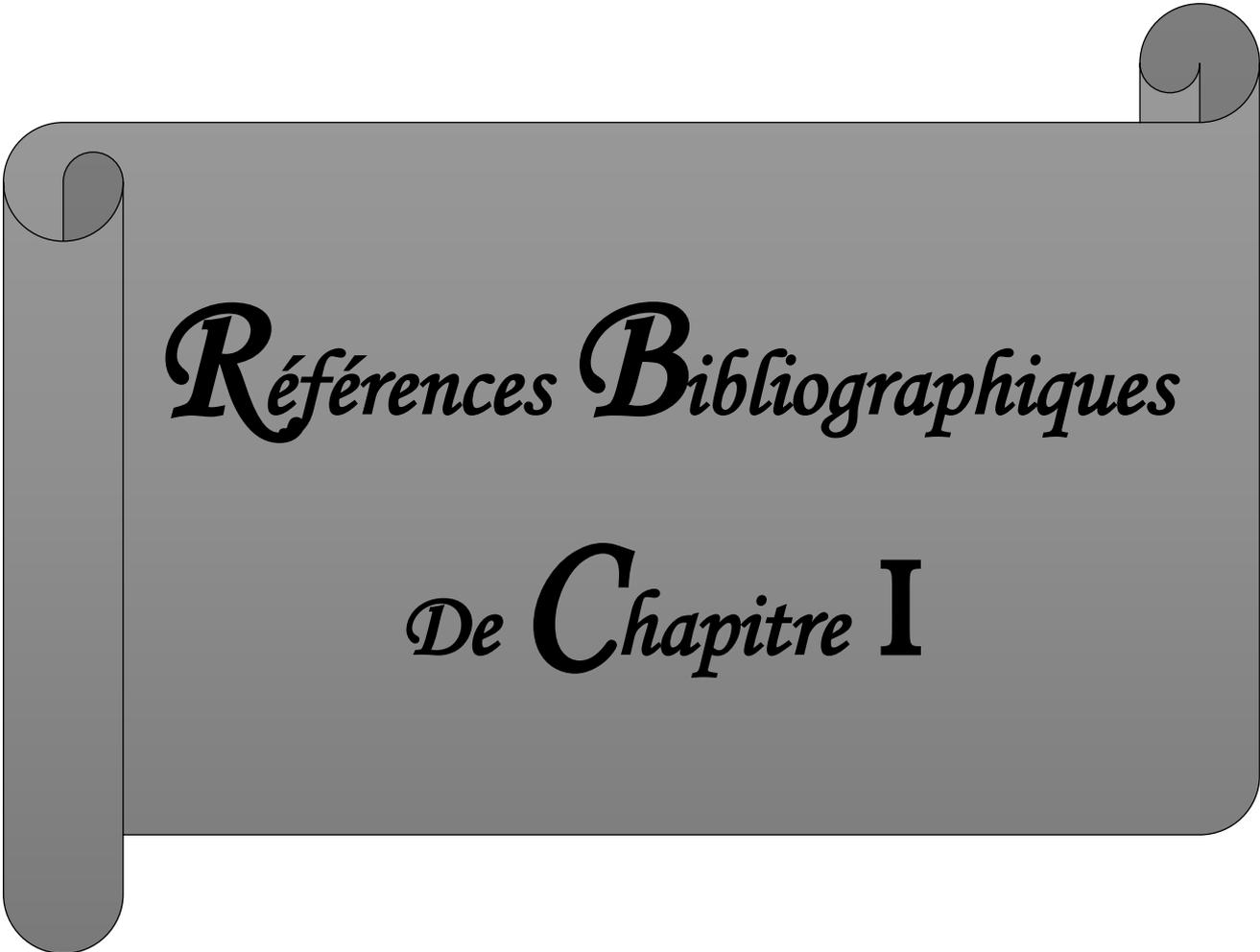
Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO.

d) Propriétés chimiques et catalytiques

- L'efficacité de l'oxyde de zinc est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,) [19].
- L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [20-21].
- Il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions d'oxydation comme l'ozone et réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [22].
- Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [23].

II.5 Applications de l'oxyde de zinc

- Il est très utilisé dans l'industrie de caoutchouc de grosse consommation, avec 57% du marché.
- L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur.
- Utilisé comme un protecteur contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements.
- Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés [24].
- Ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.
- L'oxyde de zinc en couche mince à de multiples applications, il occupe une place importante dans l'industrie électronique [25].
- Il considère comme un élément de base dans la structure des photopiles solaires [26]



Références Bibliographiques

De Chapitre I

Références Bibliographiques

- [1] S. Benadji, Thèse de Doctorat, Faculté de Chimie, U.S.T.H.B.
- [2] T. Ushikubo, *Catal. Today* 57, 331(2000).
- [3] H. Yang, Y. Fan, J. Wu, Y. Chen, *J. Mol. Catal. A* 227, 279 (2005).
- [4] I. E. Wachs, Y. Chen, J-M. Jehng, L. E. Briand, T. Tanaka, *Catal. Today* 78, 13 (2003).
- [5] J. Degauque, Matériaux à propriétés magnétiques dures : matériaux industriels, "Techniques de l'ingénieur", Référence M4601, (2001).
- [6] F.J. Gotor, C. Real, M.J. Dianez et J.M. Criado, «Relationships between the Texture and Structure of BaTiO₃ and Its Tetragonal → Cubic Transition Enthalpy», *Journal of Solid State Chemistry*, 123,2,(1996)301–305
- [7] J.O.M bockris et A.K.M.S .huq, *proc.R soc .london ser .A*, 237(1956)277
- [8] R. J. Hill; J. R. Craig; G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* 1979,4, (4), 317-339.
- [9] R. W. Cahn, P. Hasen, E. J. Kramer, –Materials Science and Technology-vol. Ed. VCH 1994.
- [10] H. D. Megaw–Crystal Structures: A Working Approach–Ed. Saunders Company 1973.
- [11] C.A.Jouenne-Traité de ceramiques et Materiaux-Ed.Septima, Paris 1990.
- [12] C. Chazel, Thèse de doctorat, Université BORDEAUX 12006.
- [13] G. Garg, S. Bobev & A.K. Ganguli, *Solid State Ion.* 146 195–198 2002.
- [14] S. Krupicka et P. Novak, *Ferromagnetic Materials*, vol. 3. Amsterdam: NorthHolland, 1982.
- [15] R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto de Investigaciones en Materiales, [1]- Coleman, V.A., C. Jagadish, J. Chennupati, and P. Stephen, *Thin Films and Nanostructures*. 2006, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 1-20. [2]- Kim, S.-K., S.-Y. Jeong, and C.-R. Cho, *Applied Physics Letters*, 2003. 82(4): p. 562-564. [3]- Kogure, T. and Y. Bando, *Journal of Electron Microscopy*, 1998. 47(2): p. 135141.

- [16] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Mémoire de Magister en Physique, Univ-Mentouri-Constantine, (2010).
- [17] S.K. Singh, S. Basu, Mater. Chem. Phys. 20 ,p. 381 -396, (1988).
- [18] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford) ,(2002).
- [19] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail. Ind. Eng. Chem. Res. 34,p. 2981 –2985, (1995).
- [20] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech. 70,p. 2230–2234, (1997).
- [21] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J. Am. Chem. 57,p. 2850–2854, (1953).
- [22] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Elctrochem. Soc. 142,p. 428–432, (1995)
- [23] A.S. Perl, Am. Ceram.Soc. Bull., 73, 140 (1994).
- [24] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, Phys.Rev., B 50, 10715 (1994).
- [25] K. Okuyama, and I.Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58(2003)537-547.
- [26] David-Alexandre CAZOIR «Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène application a la dépollution des eaux de cales ». Université Claude Bernard Lyon (2011).



Chapitre II
Technique de Synthèse et
Caractérisation

II. Technique de Synthèse et Caractérisation

II.1. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre nous allons présenter une généralité bien détaillée sur le procédé Sol-gel ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients et les techniques de caractérisation (la spectroscopie UV Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction de rayons X).

II.2. Méthodes chimiques

II.2.1. La méthode sol-gel

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, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications [1].

• Le sol :

Est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1nm et 100 nm.

• Le gel :

Est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition Sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique [1]. Dans notre de marche expérimental les paramètres qui misent en jeu sont :

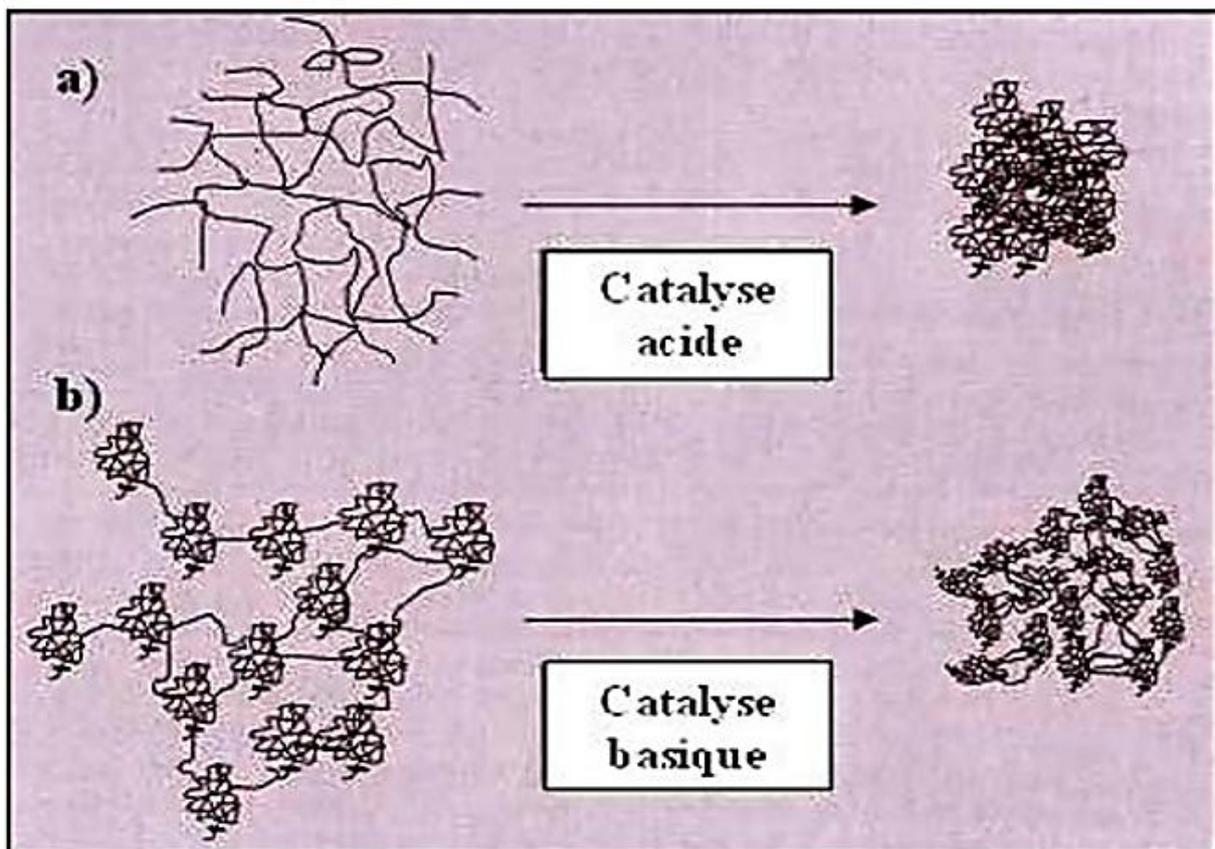
II.2.1.1. Précurseur

Les précurseurs sont introduits dans une solution contenant un solvant. Elle débute l'ajout d'eau ou un mélange eau/alcool dans la solution Ils peuvent être d'une très grande

pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [1] c'est pourquoi, il est nécessaire de rappeler les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution

II.2.1.2. Catalyseur

Est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique spontanée, le catalyseur peut être un solide, un liquide ou un gaz, il n'influence pas le sens d'évolution de transformation, ni la composition du système dans l'état final.



II.2.1.3. Solvant

Les alkoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils) [1].

II.2.1.4.Principe du procédé Sol-gel

Le principe est basé sur l'ajoute et l'élimination de l'eau (hydrolyse et condensation) à température a proche de l'ambiante, pour former des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

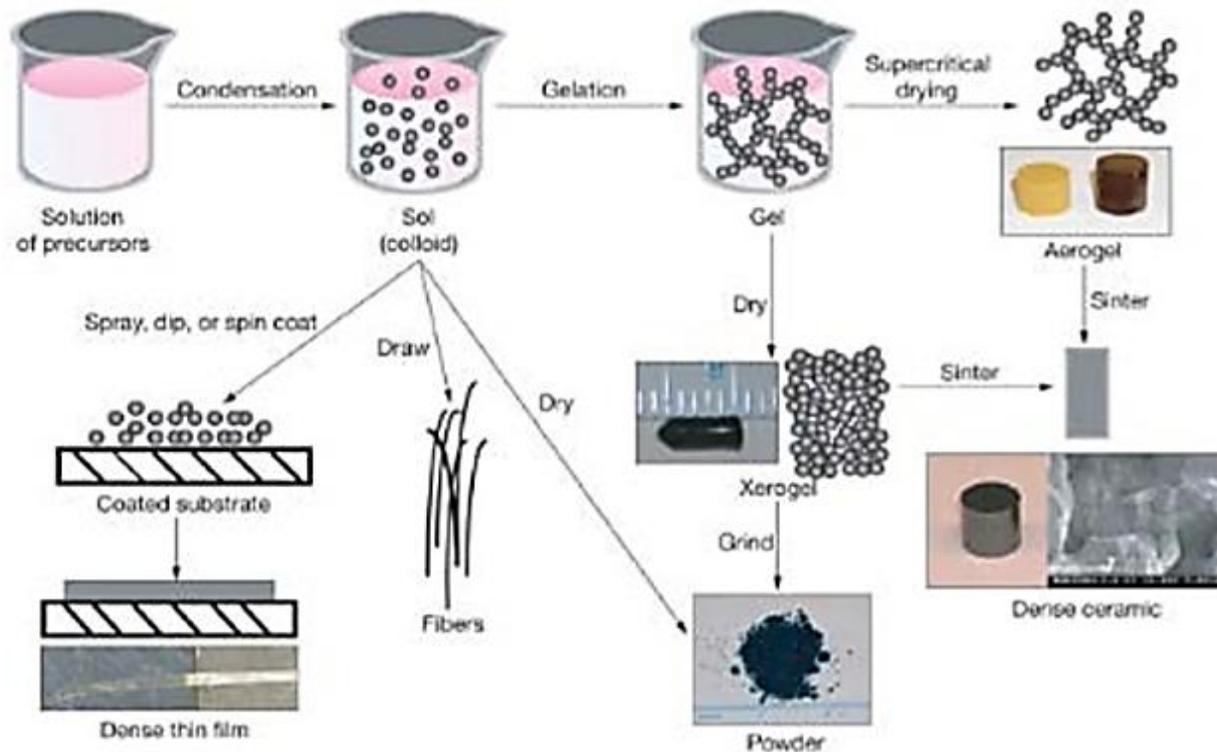


Figure II.2 : Différentes mises en forme des matériaux issues du procédé Sol-gel

A. Description

L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [1].

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

i. Voie inorganique ou colloïdale

Obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse, cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

ii. Voie métallo-organique ou polymérique

Obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure II.3

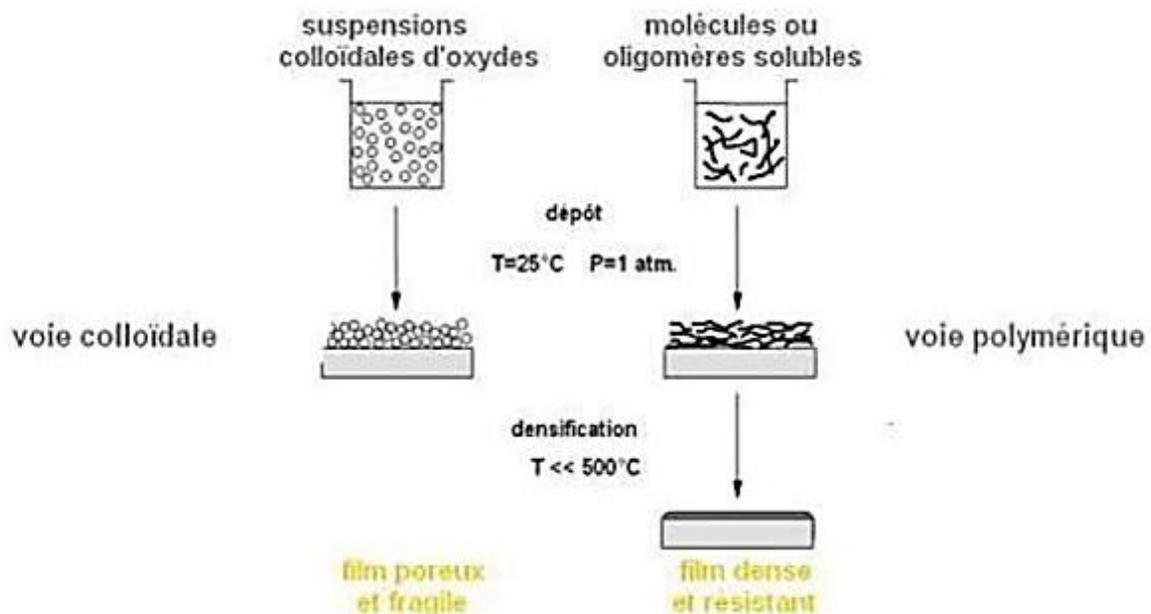


Figure II.3 : Procédé sol-gel.

B. Réactions chimiques prédominantes

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution, qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule : $M(OR)_n$ où M : est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type (C_nH_{2n+1}) auquel un solvant s'ajoute ; parfois un catalyseur et de l'eau. A savoir que, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat. Les réactions prédominantes peuvent se décomposer en deux catégories:

i. Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et OH^- provenant de la dissolution de l'eau (figure II.2). Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ par un ligand $-OR$. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool, c'est les groupements hydroxyles ($R-OH$) comme le montre la réaction chimique suivante :



La solution ainsi obtenue est appelée sol

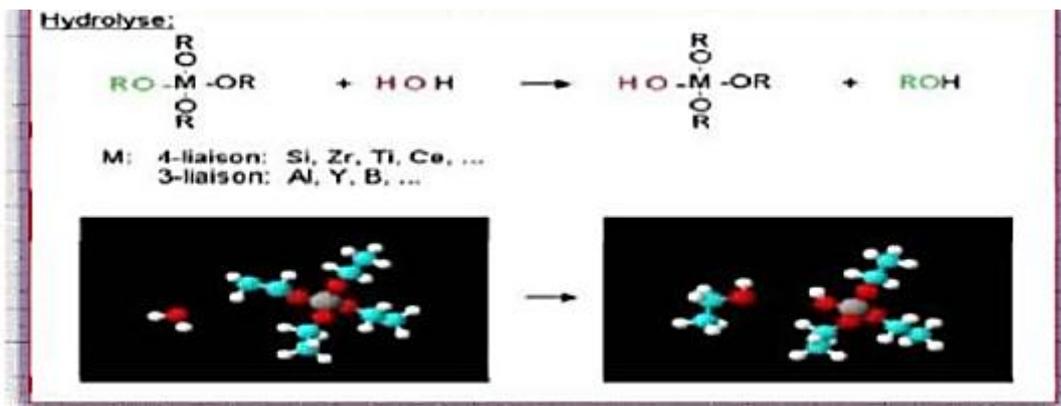
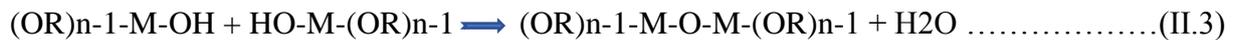
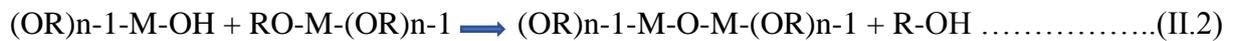


Figure II.4 : Schématisation du processus d'hydrolyse

ii. Réaction de condensation

Les groupements $(HO-M (-OR)_{n-1})$ générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 3), soit avec une molécule de l'alcoxyde $M(-OR)_n$ en donnant une molécule d'alcool (réaction 2) entraînant ainsi la création des ponts $M-O-M$ ou

chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi. Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :



La deuxième réaction peut aussi être schématisée comme suit :

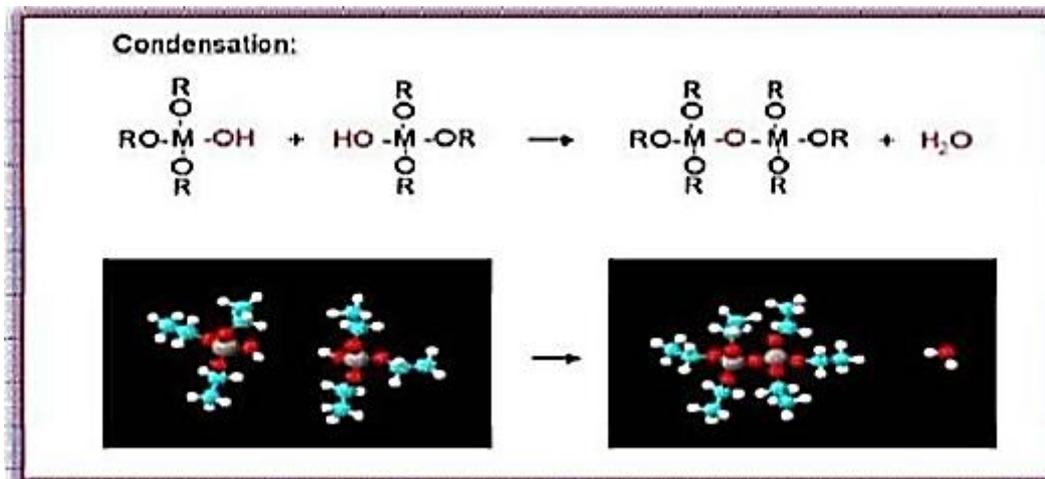


Figure II.5 : processus de condensation.

C. La transition sol-gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croit avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure II.4. A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

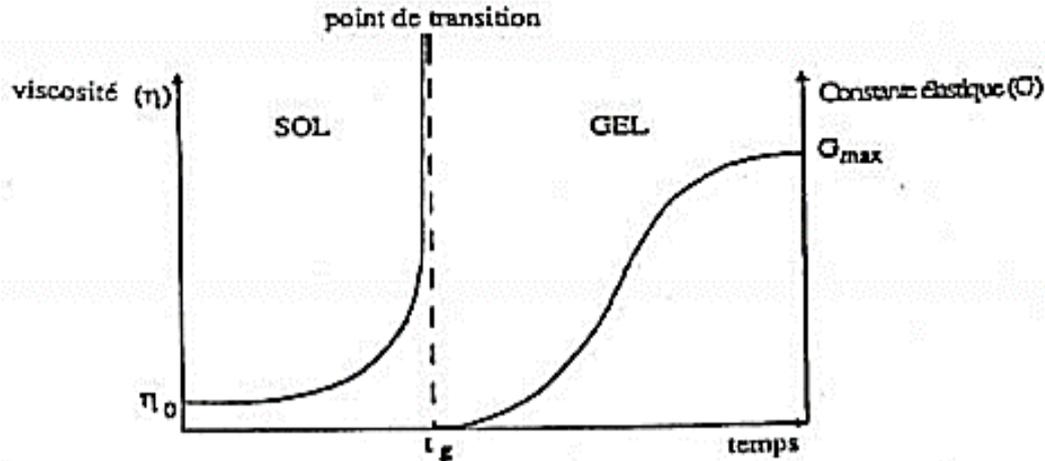


Figure II.6 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.

Le point T_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La figure II.4 traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale.

D. Gélification et structure du gel

Les réactions précédentes conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-OM (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase "gel" dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un "squelette" solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel (**Figure II.5**)

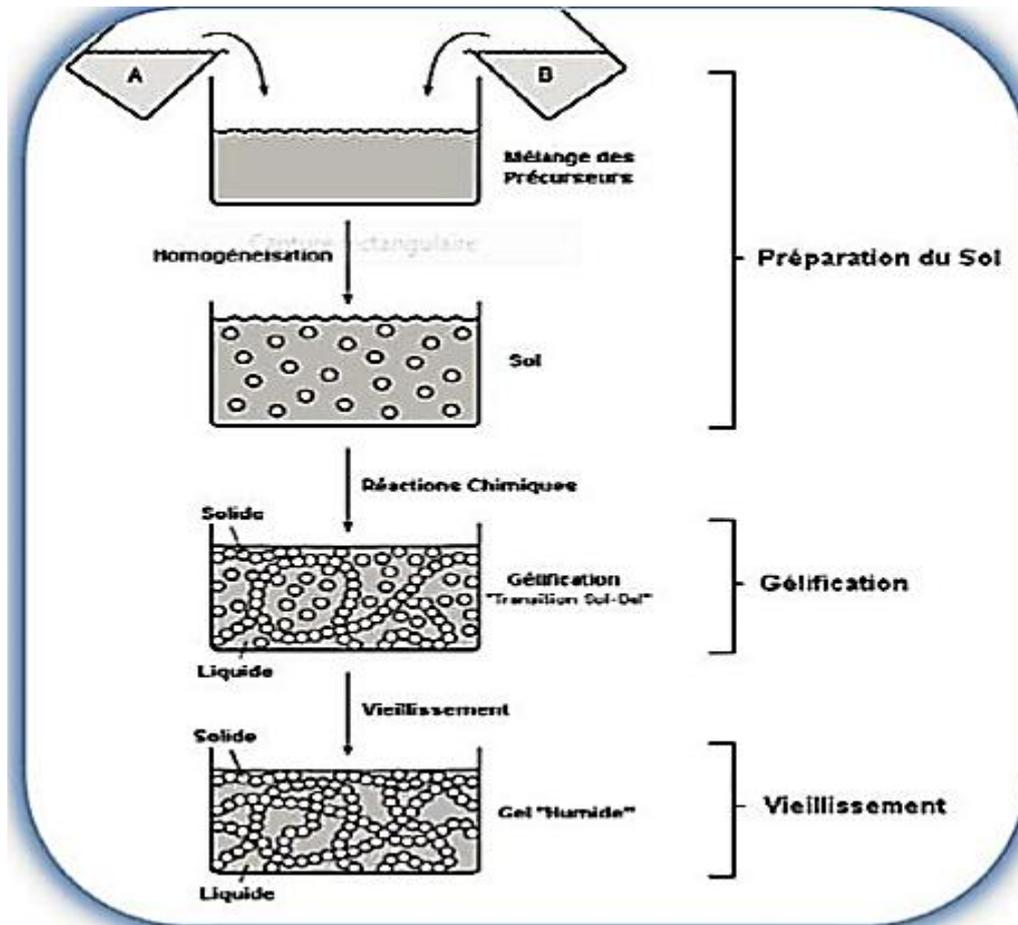


Figure II.7 : Gélification et structure du gel

Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactif

E. Vieillissement des gels

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement. Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physicochimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire :

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

F. Vieillissement du sol

De même on peut parler de vieillissement du sol, Ce phénomène est caractérisé par la poursuite, au sein du sol, des réactions d'hydrolyse et de condensation se traduisant par une augmentation progressive de la viscosité. Des fibres de la solution ainsi que des séparations de phase peuvent être formés dans le sol. La modification de la solution avec le temps est fonction de la température du solvant et pH. Ce sol sera capable de se gélifier, une augmentation du pH ou de la température, a pour effet de favoriser les réactions de condensation ce qui catalyse le phénomène de vieillissement de la solution.

G. Traitement Thermique

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir à une opération d'évacuation du solvant

i. Séchage

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

Le procédé de séchage permet l'obtention du matériau sol-gel, ce phénomène nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie.

Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

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

→ **Aérogel** : séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

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 d'un 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.

Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels. A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (**Figure II.8**)

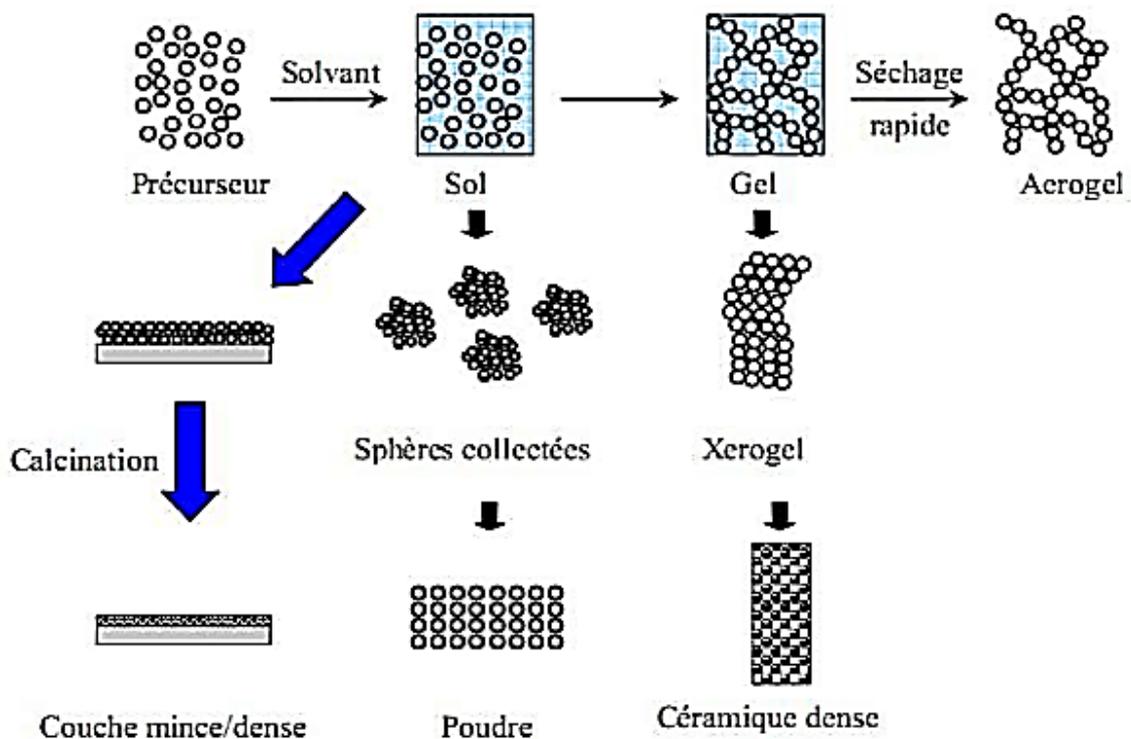


Figure II.8 : Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme.

ii. Recuit

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau.

Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. Les recuits sont généralement réalisés aux températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour

cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

Si le séchage se réalise à une température fixe (limitée) pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variable. La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau.

Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur.

L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leur application [1].

H. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

Les avantages du procédé sol-gel :

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.

- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

Les limites du procédé sol gel :

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- - Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs. manipulation d'une quantité importante de solvants.
- l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques..

II.2. Les méthodes de caractérisations**II.3.1. Spectroscopie UV-Visible**

La spectrophotométrie UV-Visible renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière le domaine spectral de l'UV-Visible [200-800 nm].

L'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques [3].

II.3.1.1. Domaine spectral

Le domaine UV-Visible s'étend environ de 200 à 800 nm.

- Visible: 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo).
- Proche-UV : 400 nm - 200 nm.

II.3.1.2. 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 ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un

niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie . Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la fig II.9

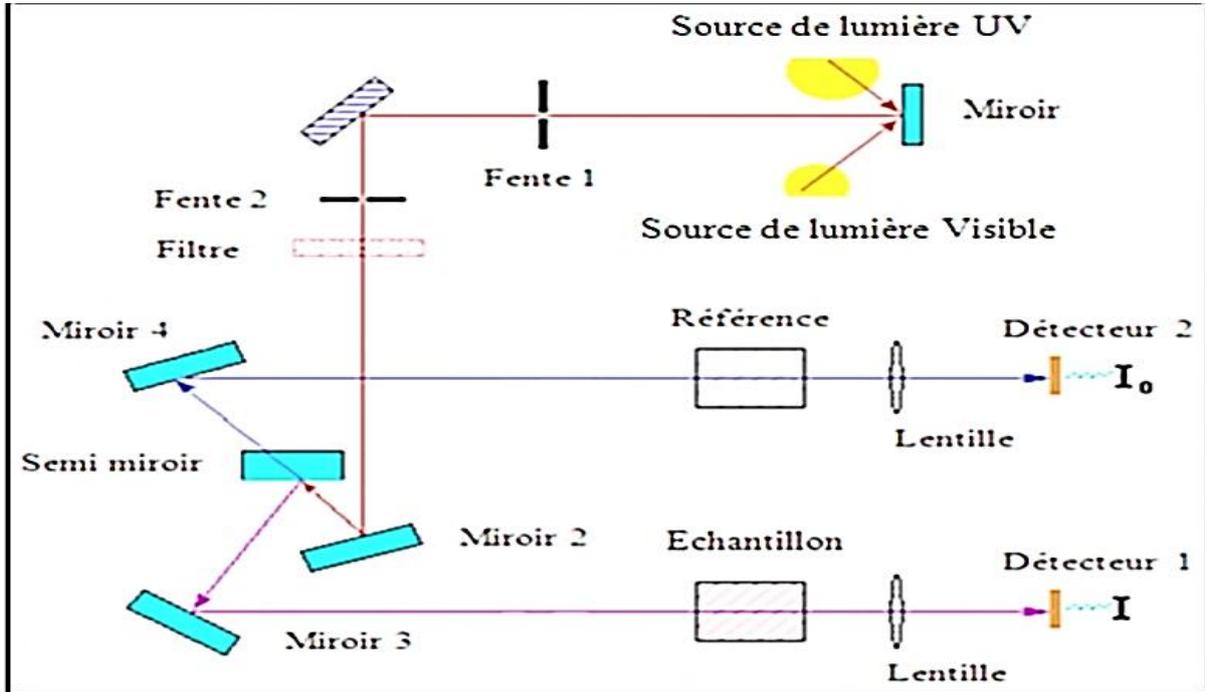


Figure II.9: Schéma de principe du spectrophotomètre

La figure ci-dessous (FigII.10), représente un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux [6].



Figure II.10: Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux.

II.3.2. Spectroscopie FT-IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet de caractériser de manière qualitative les dépôts effectués par plasma sur un substrat peu absorbant. Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corréler les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration. Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme 400-4000 cm^{-1} [5]

II.3.2.1. Principe

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [5]. Lorsque l'énergie (la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules [5].

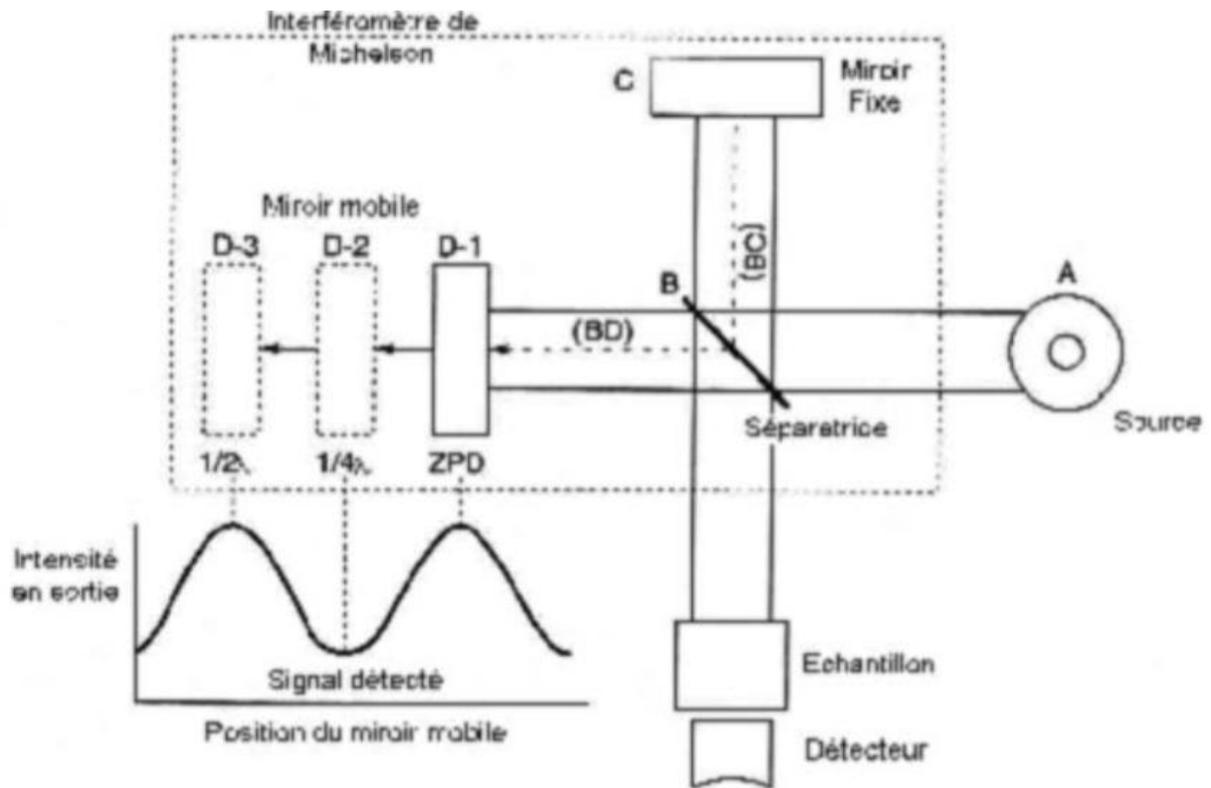


Figure II.11 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [5].

La figure ci-dessous représente un spectrophotomètre de type SHIMADZU FT-IR8400 (Fig II.12).



Figure II.12 : Spectrophotomètre SHIMADZU FT-IR-8400.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en Évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant Ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques. Le domaine de longueur d'onde de rayons X va de 0,1Å (limite des rayons g) à 100Å Limite de l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 Kev. En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise Entre 0,5 et 2,5 Å [5]. La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour L'identification des phases cristallines d'un solide. Elle permet de suivre l'évolution de la Maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements Subis par les solides. La DRX consiste à applique un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations Dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases Vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les Radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg [6] :

$$2 \cdot dhkl \cdot \sin \theta = \lambda \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

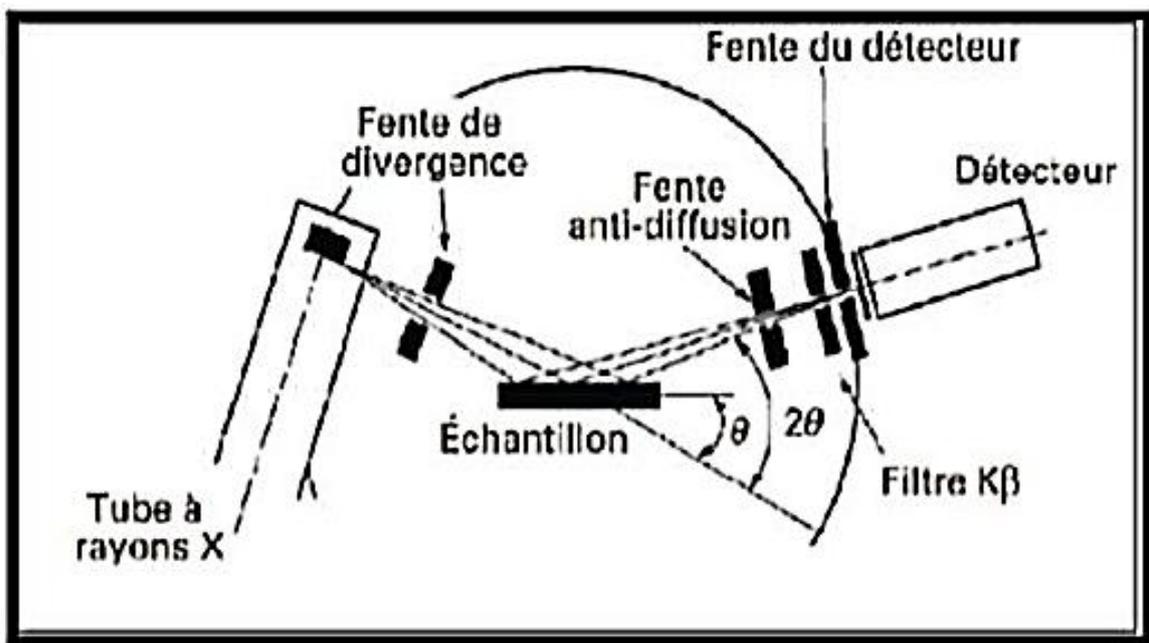


Figure II.13 : Schéma de principe du diffractomètre de poudre et définition des angles dans le Montage de Bragg-Brentano

II.2.2. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des poudres des différents échantillons peut être déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \dots \dots \dots (II.5)$$

Où : D : est la taille des grains ([D] = nm).

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

θ : est l'angle de diffraction.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

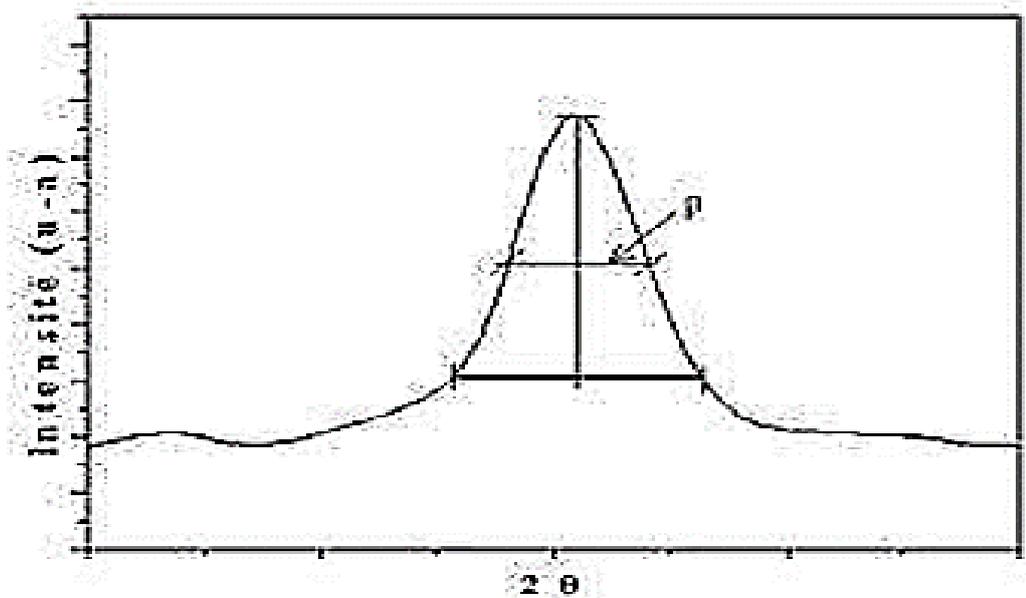


Figure II.14 : Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X



Figure II.15: Diffractomètre de rayon X.

II.2.3. Spectroscopie par infrarouge

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique.

Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption.

Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique. La spectroscopie infrarouge est très répandue dans la recherche académique et l'industrie en tant que technique simple et sûre de mesure, de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est, par exemple, utilisée en médecine légale pour les cas criminels ou civils pour la caractérisation de la dégradation polymérique. Elle est sans doute la technique de spectroscopie appliquée la plus utilisée. La spectroscopie infrarouge est une technique

probante à la fois en chimie organique et en chimie inorganique. Ainsi on peut l'utiliser en analyse de surface dans l'industrie de la micro-électronique pour des semi-conducteurs comme le silicium, l'arséniure de gallium, le séléniure de zinc, le silicium amorphe, le nitrure de silicium, etc [6].

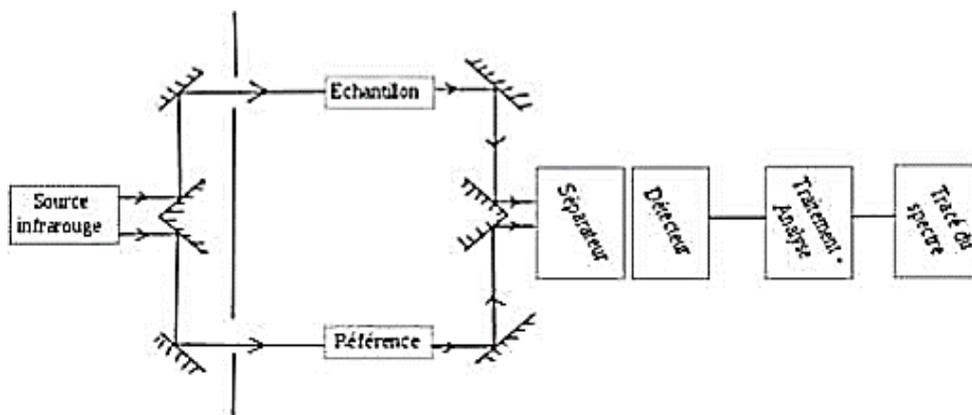


Figure II.16 : Schéma classique d'un spectromètre IR.

II.3. Photocatalyse

II.3.1. Définitions

- La catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur qui permet d'augmenter la vitesse de réactions chimiques thermodynamiquement possibles. Le catalyseur est, en général, en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, il n'est pas consommé et se trouve inchangé à la fin de la réaction. On peut distinguer différents types de catalyses selon la nature du catalyseur :
- La catalyse homogène où catalyseur et réactifs sont dans la même phase
- La catalyse hétérogène où catalyseur et réactifs forment plusieurs phases.

La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène. Lorsque ce phénomène prend place, les substances chimiques au contact d'un semi-conducteur sont modifiées sous l'action d'une irradiation lumineuse [7].

II.3.2. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Des

lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées. La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. On peut, de manière succincte, schématiser le processus en trois étapes successives [8].

II.3.2.1. Production de paires-électron / trou

Les oxydes métalliques sont des semi-conducteurs qui possèdent une structure électronique à bande interdite, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction, il y a alors création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence, et libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction

II.3.2.2. Séparation des électrons et des lacunes

La durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur, pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que ceci soit évité ; ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergies intermédiaires irrégularités de structure ou molécules adsorbées.

II.3.2.3. Réaction d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons, ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution : (II.7). Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène adsorbé pour former le radical superoxyde : (II.8)

En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations ou des réactions : (II.9) Les trous positifs oxydent certaines espèces adsorbées susceptibles de donner des électrons comme la vapeur d'eau ou les composés organiques : (II.10)

A leur tour, les espèces générées (OH^\cdot , $O_2^{\cdot-}$, R^\cdot) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés sur les surfaces du semi-conducteur jusqu'à les minéraliser.

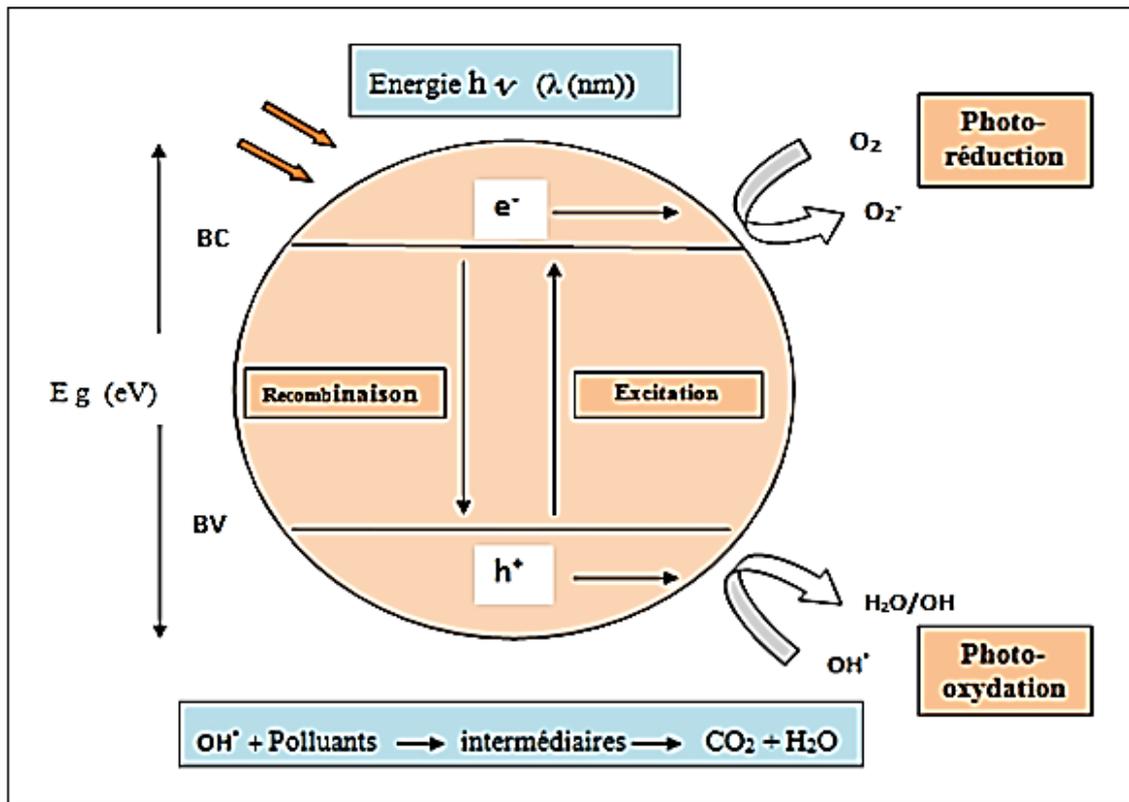
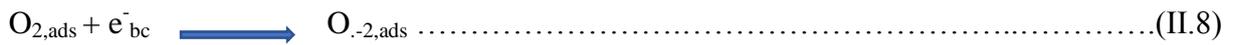
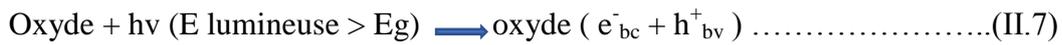


Figure II.17 : Principe de la photocatalyse.

II.3.3. Domaines d’application de la photocatalyse

Traitement de l’air			Traitement de l’eau		
Odeurs	Contaminants	Désinfection	Emanation de gaz	Eaux pures	Eaux usées
Réfrigérateurs	Air intérieur	Laboratoires	Lagunes	Electronique	Station d’épuration
Déjections	Caves à vin	Hôpitaux	Fosses de stokage	Pharmacie	Eaux de rejet de l’industrie
Bâtiments d’élevage	Hôpitaux	Chambres stériles		Eaux potables	

Tableau II.1 : Différents domaines d’applications de la photocatalyse

II.3.4. Les matériaux photocatalyseurs

Plusieurs critères doivent être retenus pour la sélection d’un matériau semi-conducteur utilisé en tant que photocatalyseurs :

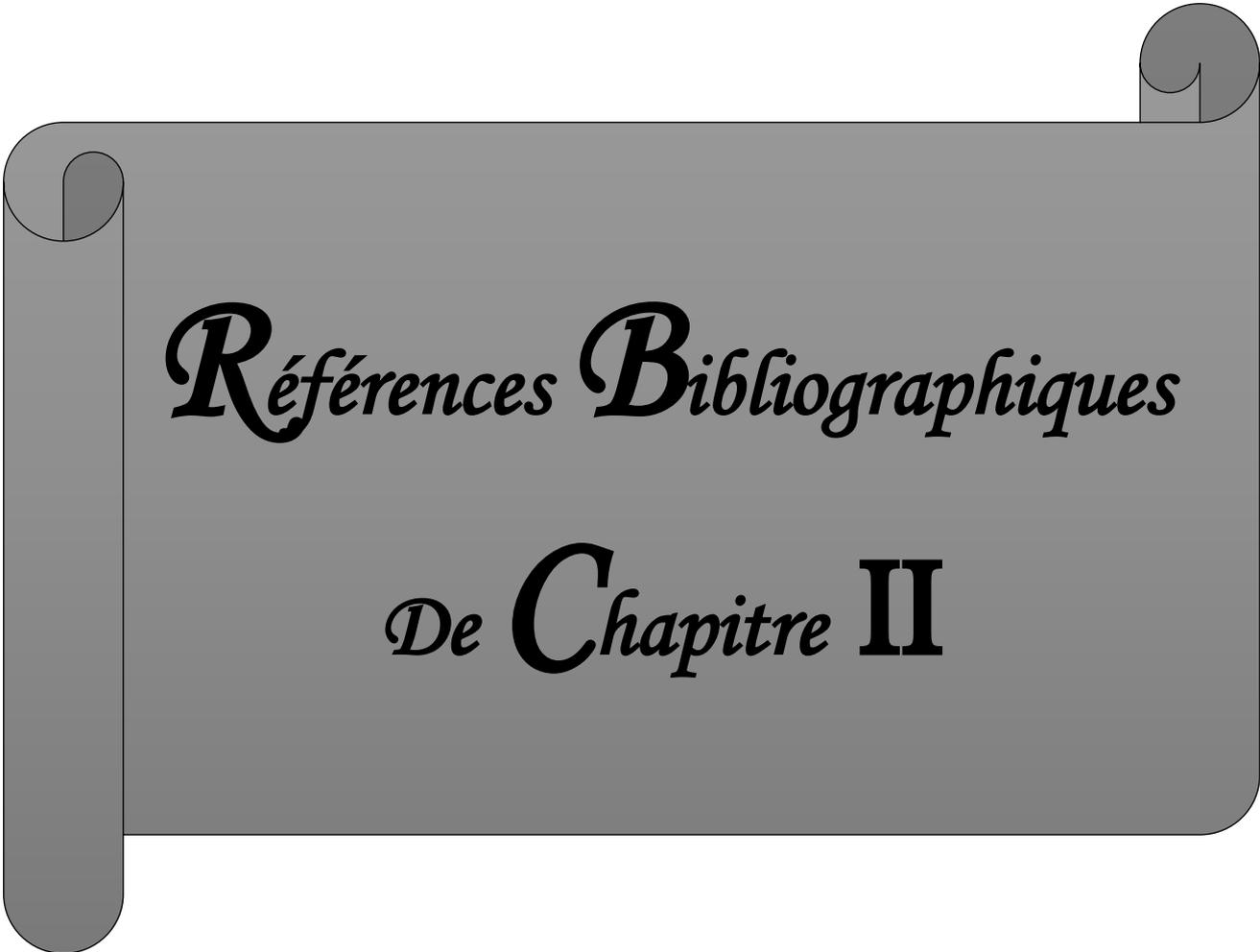
- L’énergie des photons incidents (radiations UV ou visible) doit être supérieure à l’énergie de la bande interdite, pour permettre l’activation du semi-conducteur. Le potentiel redox de la bande de conduction doit être plus négatif que le potentiel de réduction des espèces chimiques (cas d’une réaction $A + e^- \longrightarrow A^-$, par exemple $O2_{ads} + e^-_{bc} \longrightarrow O2^{\circ-}_{ads}$) ; et le potentiel redox de la bande de valence doit être plus positif que le potentiel d’oxydation des espèces chimiques (cas d’une oxydation $D \longrightarrow D^+ + e^-$)
- Il doit présenter une inertie chimique et être photo-stable, dans l’air ou dans l’eau selon l’application
- Sa toxicité doit être faible voire nulle [9].

II.3.5. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est basée sur le principe de la photo-excitation d'un semi-conducteur soumis au rayonnement UV artificiel ou solaire, permettant d'initier des réactions radicalaires. Les radicaux qui sont des espèces fortement oxydantes permettent la minéralisation d'un très grand nombre de polluants organiques. L'étude de la dégradation du colorant BB41 sur une unité pilote utilisant le rayonnement solaire a montré que le procédé photo-Fenton (photocatalyse homogène) est très efficace. Ce procédé s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant une énergie renouvelable [10].



Figure II.18 : Réacteur photocatalytique

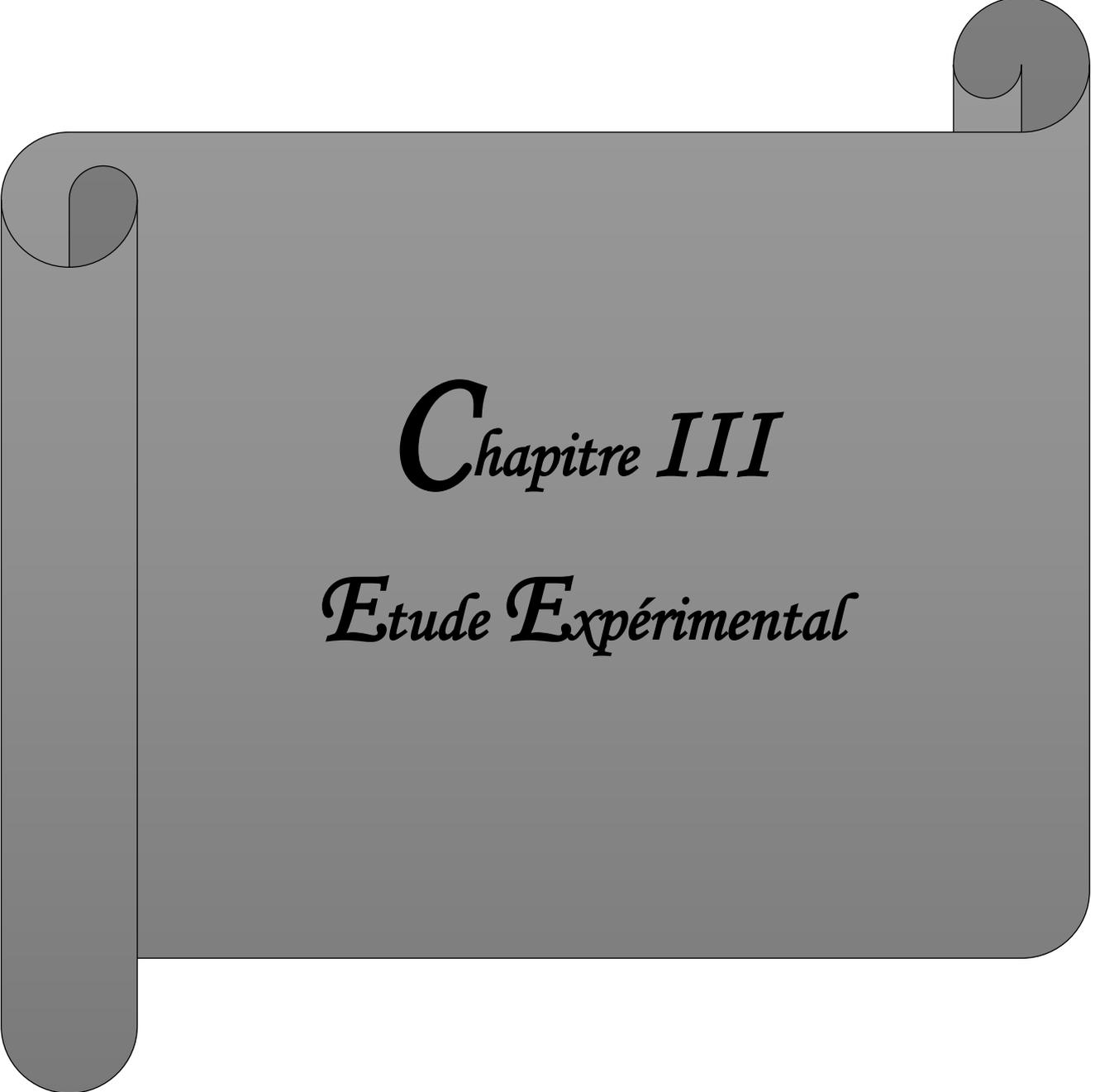


Références Bibliographiques

De Chapitre II

Références Bibliographiques

- [1] Khaled Zhour Mémoire de fin d'étude « Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel », 2013-2014
- [2] N.Yamazoe, Y.Teraoka, Catal.Today 8 (1990) 175.
- [3] J-J. Rousseau, A. Gibaud : Cristallographie géométrique et radiocristallographie (3ème édition).D(1) : K.A. Baghdouche , (2011) : Synthèse et étude électrochimiques de nouveaux polymères
- [4] M. Aziz, (2010) : Synthèse et caractérisation de nano composites Poly aniline-Sépiolite. Mémoire de Magister. Université Mohammed Boudiaf, Oran. P131.
- [5] http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge.
- [6] Karvaly B. and Hevesi I., Diffuse reflectance spectra of vanadium pentoxide powder, Z. Naturforsch. A, 26 (1971) 245-249.
- [7] Thomas Martinez doctorat de l'université de toulouse. Titre: Revêtements photocatalytiques pour matériaux de construction : formulation, évaluation de l'efficacité et écotoxicité, 2012
- [8] Sylvie Lacombe et Thu-Hoa Tran-Thi (coordinatrices), La photocatalyse pour l'élimination des polluants, l'actualité chimique - mai-juin 2007
- [9] Gaëlle CARRE, thèse : Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes. Application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminants, Université de Strasbourg 2013
- [10] CHERGUI-BOUAFIA Souâd, photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau 2011



Chapitre III

Etude Expérimental



*Synthèses et Cadastrations
d'un Nanocomposites*

Partie I. Synthèse et Caractérisation des Matériaux

III.1 Introduction

Les nanocomposites ZnO/ CdCr₂O₄ (ZnO : 10%,20% 30%) sont préparé par procédé Sol-Gel, et caractérisé par plusieurs techniques (DRX, FTIR,UV-vis) et enfin leur application autant que photocatalyseurs pour la dégradation des polluant organiques (colorants) sous irradiation visible.

III.2. Préparation des matériaux

III.2.1. Préparation de nanocomposites CdCr₂O₄

Le nanocomposites CdCr₂O₄ est obtenu par la dissolution de 5 g de nitrates de cadmium hexahydratées (Cd (NO₃)₂ .6H₂O) dans 100 ml d'éthanol d'un part 10 g de nitrates de chrome hexahydratées (Cr(NO₃)₂,6H₂O) dissout dans 120 ml d'éthanol d'une autre part. on mélange Les deux solution obtenus précédemment , et on ajoutant goutte à goutte d'une solution éthanolique de l'acide citrique préparée par dissolution de 4 mg C₆H₈O₇ dans 50 ml d'éthanol. En suite est chauffé lentement à 80°C pendant 3 heures d'agitation magnétique.

- Pour l'élaboration de la poudre CdCr₂O₄, le précipité obtenu a été séchée à 90 °C puis calcinée à différentes températures (350°C, 600 °C et 800°C).
- pour l'élaboration des poudres de nanocomposites ZnO/CdCr₂O₄, les solutions précédentes (CdCr₂O₄) sont mélangées avec différents taux d'incorporation de ZnO (10%,20%,30%)

Mélange est chauffé lentement à 50°C pendant 3 heures avec agitation magnétique. Puis évaporé à 80°C, ce qui a conduit à la formation d'un Gel ensuite séché (T=80) la poudre obtenu a été calciné à 800°C pendant 3 heures conduisent à la formations des nanocomposites X%ZnO/CdCr2O4 (X%= 10,20,30) comme montre **les figure III(1,2,3)**

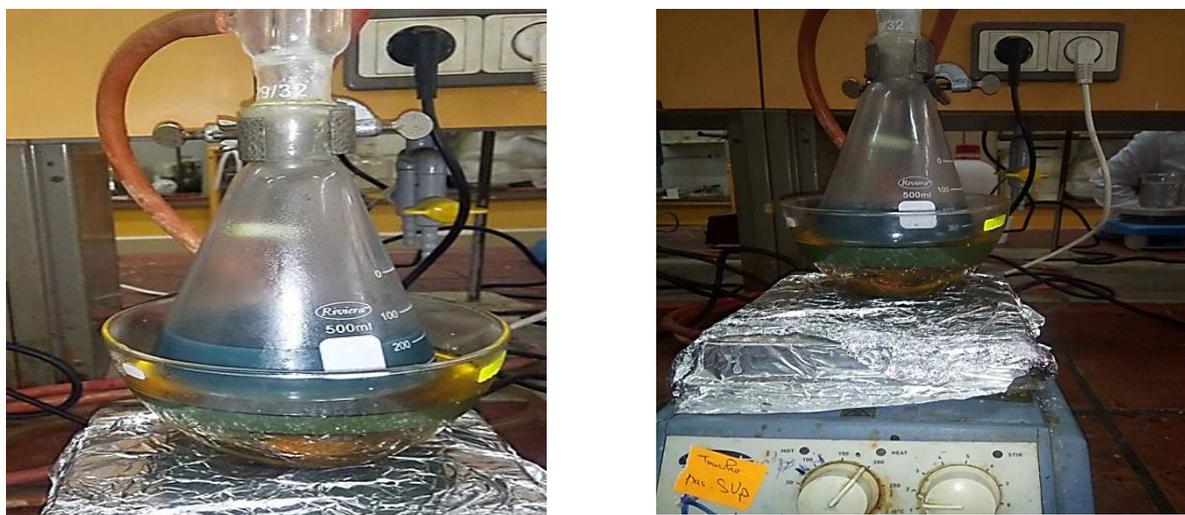


Figure III.1 : Montage de préparation de synthèse

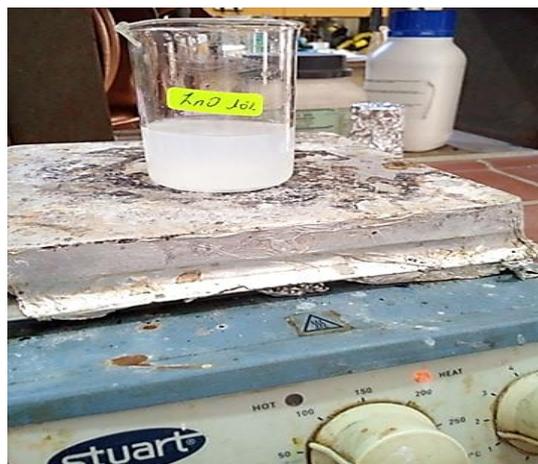


Figure III.2 : Préparation de ZnO



Figure III.3 : Evaporation d'éthanol



Figure III.4 : Calcination de la poudre

Le protocole de synthèse est présenté par le diagramme suivant :

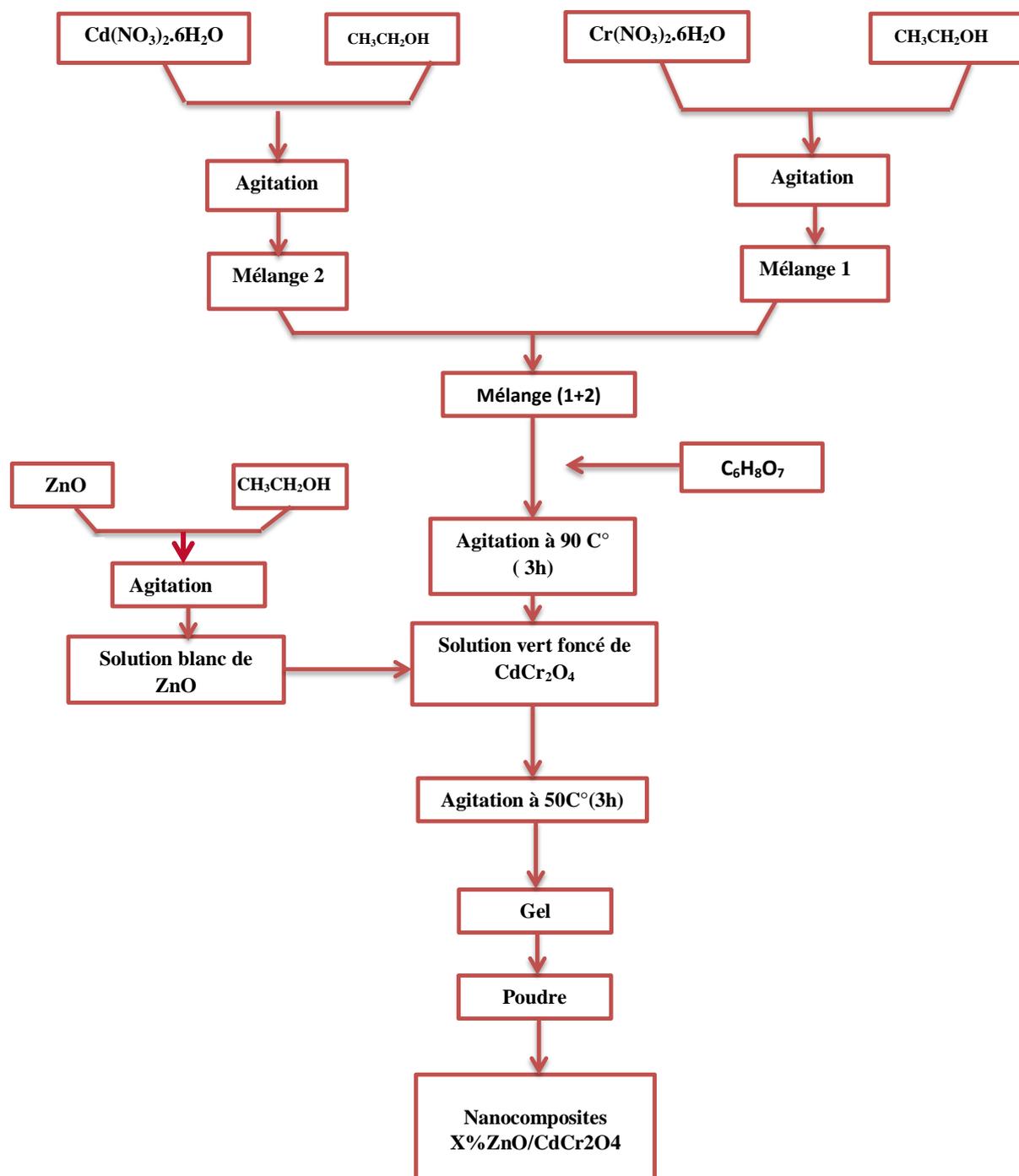


Figure III.5 : Organigramme de préparation des nanocomposites ZnO/CdCr₂O₄

III.3. Caractérisation des nanocomposites

Afin de déterminer les propriétés structurales et optiques de nos matériaux nanocomposites, ceux-ci ont été caractérisés par les différentes méthodes d'analyse tel que DRX, IR et UV-Vis

III.3.1. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) dépendant de la température de calcination des échantillons de CdCr_2O_4 (350°C, 600°C et 800°C) est rapportés sur les **figures III.6.7. 1a – c**, qui sont en accord avec la carte JCPDS no. 65-3113, qui indiquent la formation de CdCr_2O_4 . Pour l'échantillon de CdCr_2O_4 , des pics caractéristiques ont été observés sur $2\theta = 29,7, 34,6, 36,5, 46,3, 52,4, 55,8, 61,2, 69,3, 72,3$ et $73,2$ **figures III.6**, ce qui est compatible avec les nanostructures cristallines telles que CdCr_2O_4 . Les pics montrent que les nanoparticules préparées ont une cristallinité parfaite pour une température 800°C

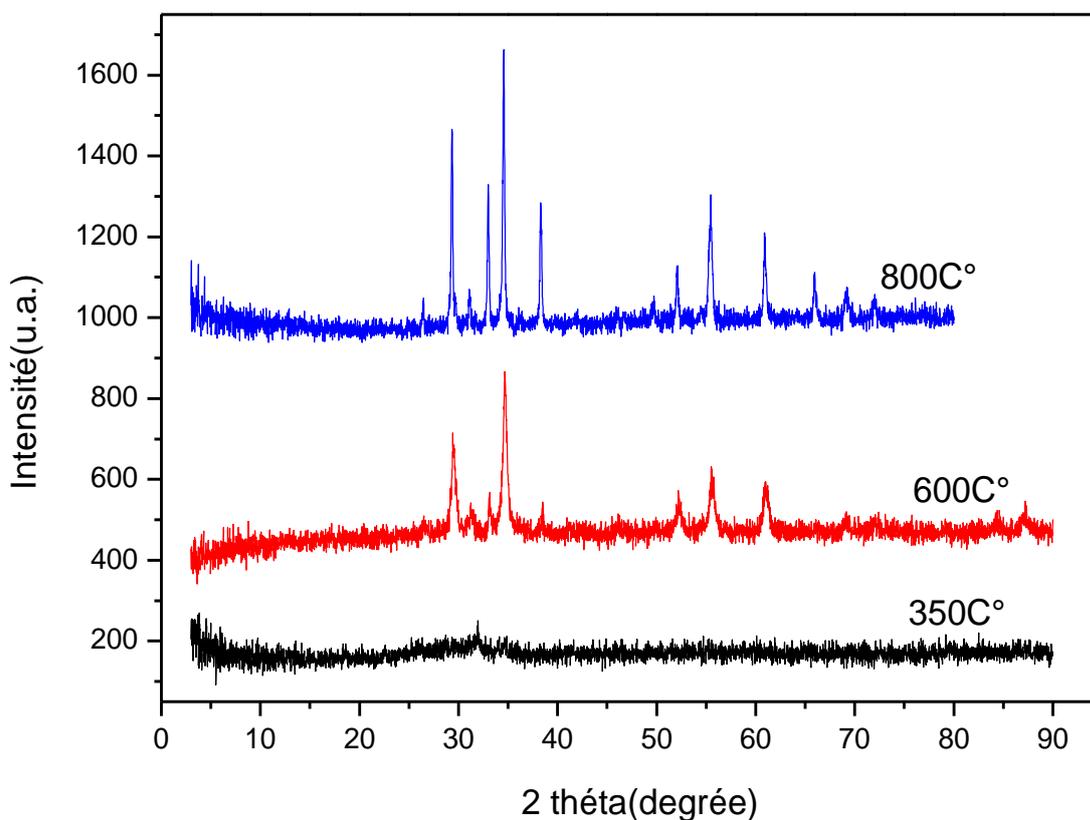


Figure III.6 : Spectre DRX de poudre de CdCr_2O_4 calcinée à 350°C, 600°C et 800°C

L'identification des phases cristallines des différents échantillons constituant les nanocomposites X% ZnO/CdCr₂O₄ (0,10, 20 et 30%) calcinées à 800°C pendant 3 heures par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 avec une radiation Cu.K α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) à une vitesse de balayage de 5° min⁻¹ au niveau de laboratoire de physique,

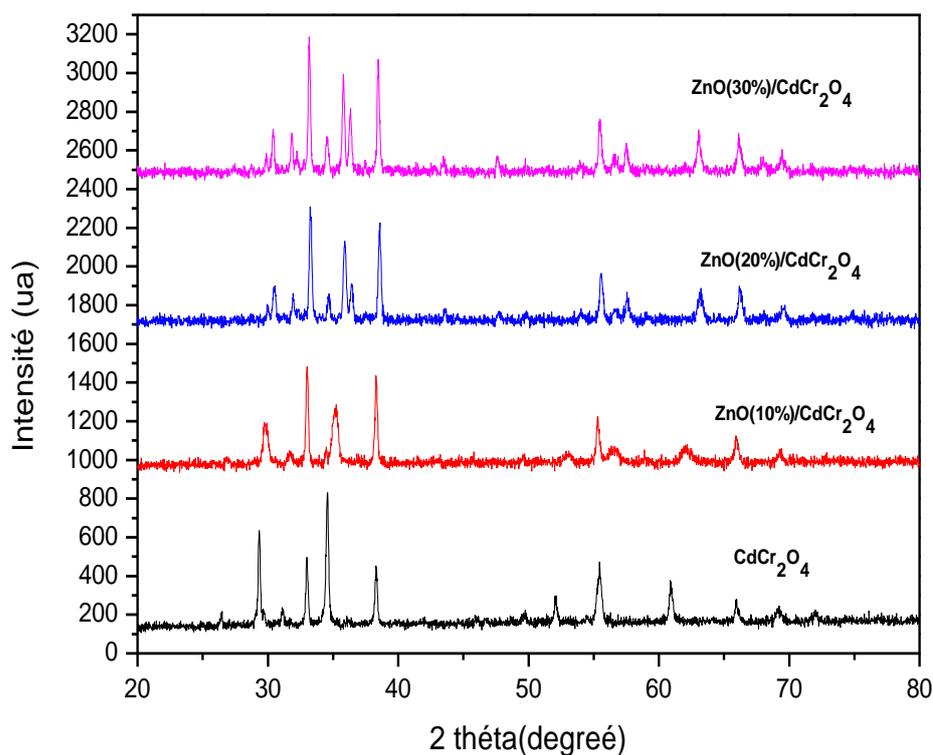


Figure III.7 : Spectre DRX de nanocomposites pure et de ZnO (10%,20%,30%)/CdCr₂O₄

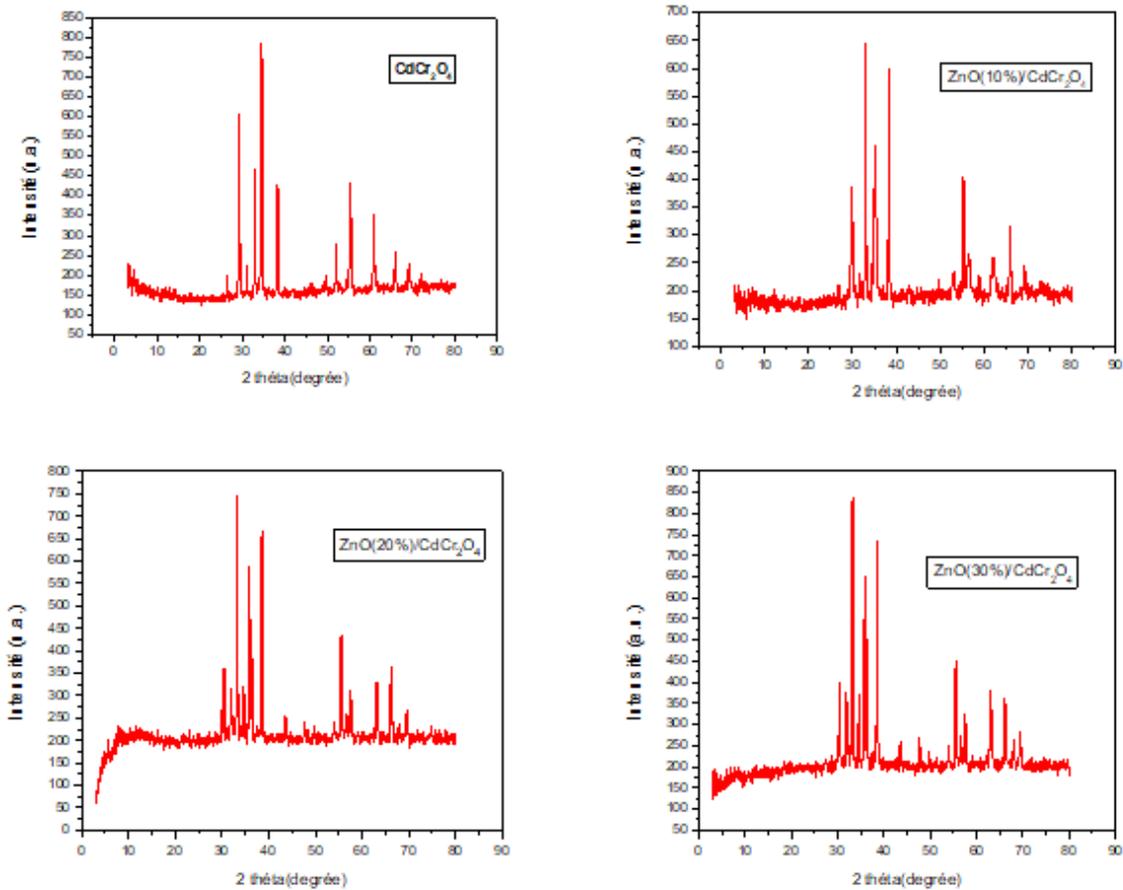


Figure III.8 : Spectre DRX de nanocomposites pure et de ZnO (10%,20%,30%)/CdCr₂O₄

Les spectres de diffractions des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains composant les poudres des photocatalyseurs. Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites de l'ensemble des échantillons élaborés à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (Equation III.1) [4] appliquée à la raie de diffraction (311):

$$D_c = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots III.1$$

Ou : K= 0.9,

$\lambda=1.5458 \text{ \AA}^\circ$

β est la largeur à mi-hauteur

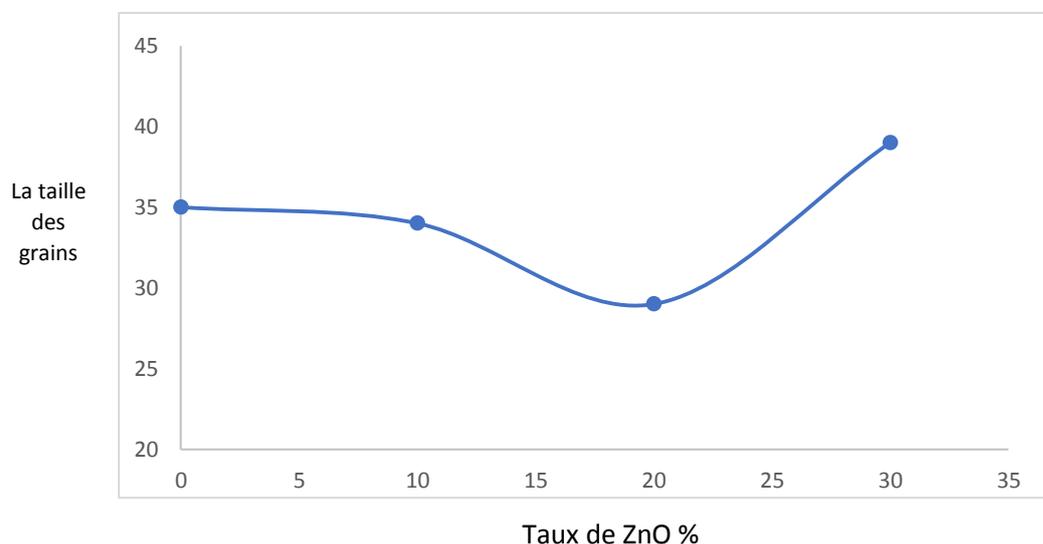
θ : l'angle de diffraction.

Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableaux III.1**

Echantillons	$2\theta/\text{Cos}\theta$	B	Dc (nm)
Non dope	34.58	0.23832	34.8
10%	33	0.24005	34.5
20%	33.24	0.28017	29.5
30%	33.18	0.21262	38.9

Tableaux III.1 la taille moyenne des cristallites de $X\text{ZnO}/\text{CdCr}_2\text{O}_4$ (X :0,10,20,30 %)

La représentation graphique de la taille moyenne des cristallites en fonction du taux d'incorporation d'oxyde de zinc dans le mélange (figure III.9) montre clairement qu'elle a été affectée, du moment qu'elle a enregistré une diminution avec l'augmentation du taux de ZnO. Cette réduction de la taille des grains peut être justifiée par l'augmentation de la densité d'énergie de surface



Figures III.9 graphe présente les tailles des grains des $\text{ZnO}/\text{CdCr}_2\text{O}_4$ (ZnO 0%, 10%,20%,30).

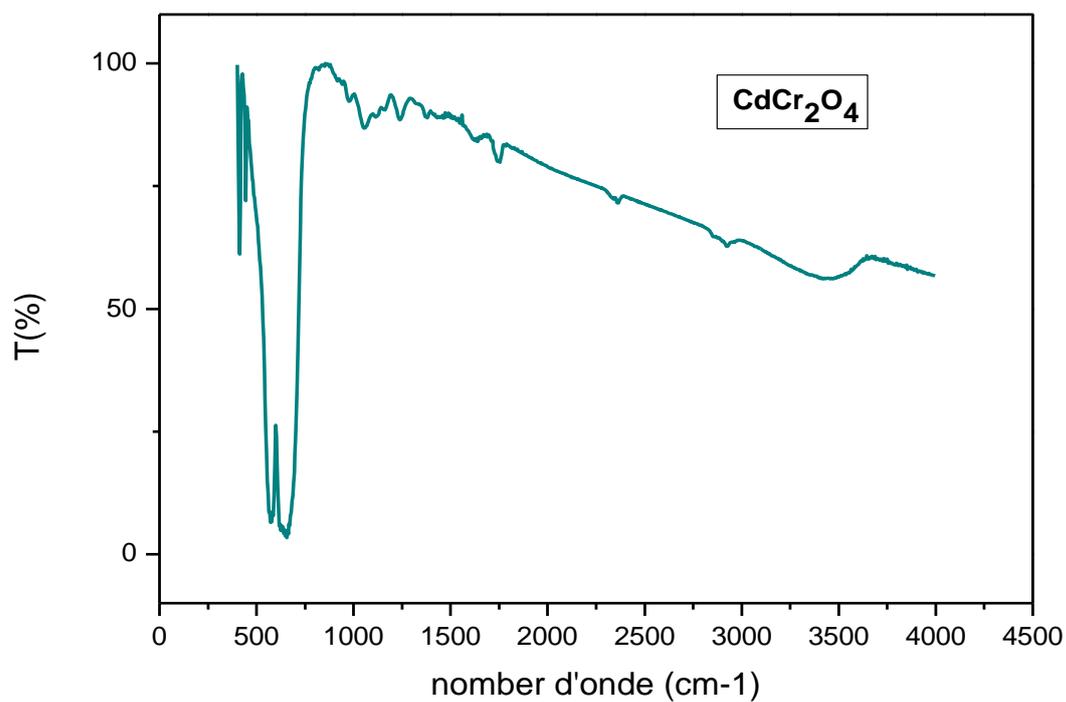
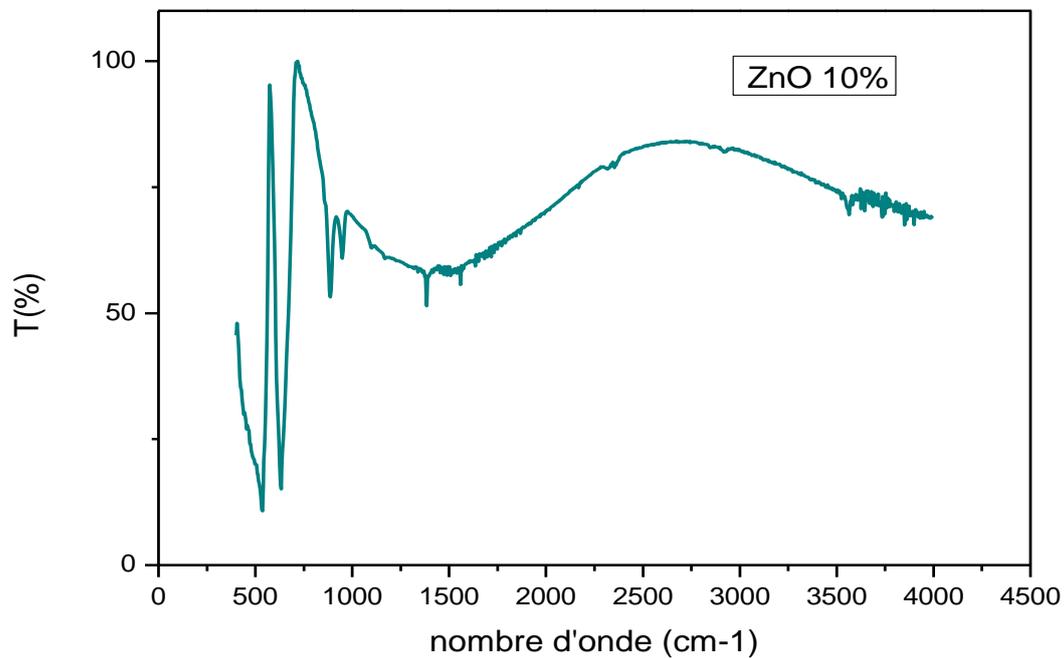
III.3.2 Caractérisation par FTIR

La caractérisation par Infrarouge (FTIR) a été réalisée pour vérifier l'existence de la structure spinelle dans les échantillons des nanocomposites préparés. Les oxydes de structure spinelle présentent deux bandes distinctes dans la gamme des nombres d'onde entre 400 et 700 cm^{-1} .

L'identification des spectres FTIR réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Alpha Bruker (I. Rouge) dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} et présentés sur les figures III 11,12,13 et 14 correspondants aux matériaux CdCr_2O_4 , $\text{ZnO/CdCr}_2\text{O}_4$ respectivement montre la présence de deux pics forts à 524 et 623 cm^{-1} issus des modes de vibration d'étirement de M-O pour la coordination tétraédrique des ions Cr_2 et M-O pour les ions Cd coordonnés octaédriques, respectivement, ce qui confirme la formation de la structure spinelle



Figure III.10 : spectrophotomètre FTIR Alpha Bruker

**Figure III.11:** Spectre IR de CdCr_2O_4 **Figure III.12:** Spectre IR de $\text{ZnO}(10\%)/\text{CdCr}_2$

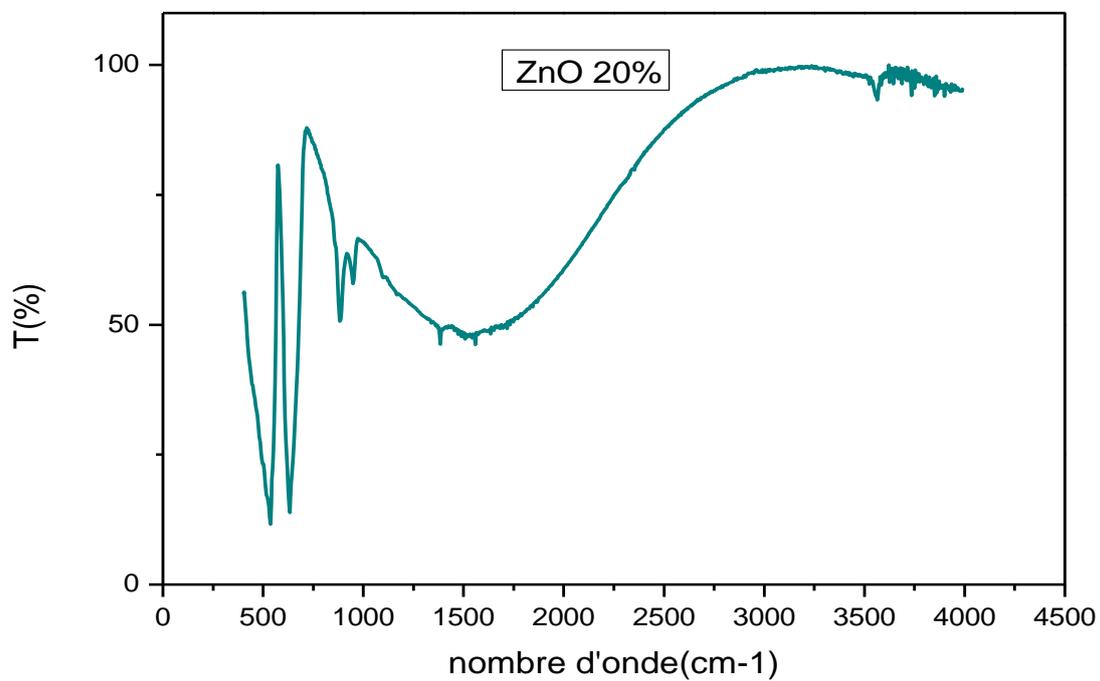


Figure III.13 : Spectre IR de ZnO(20%)/CdCr₂O₄

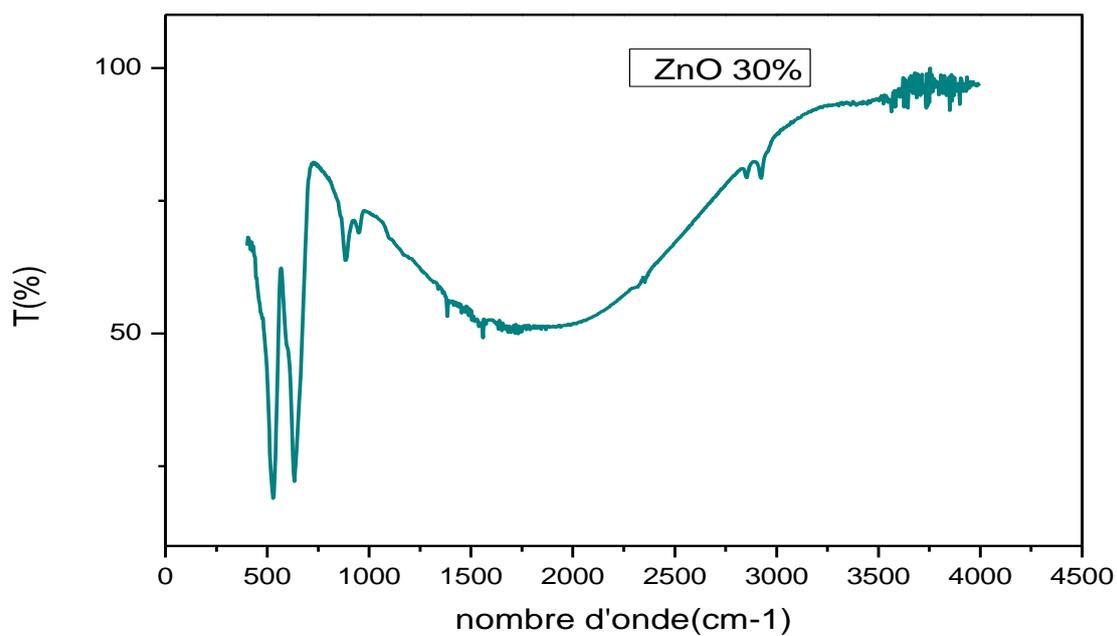
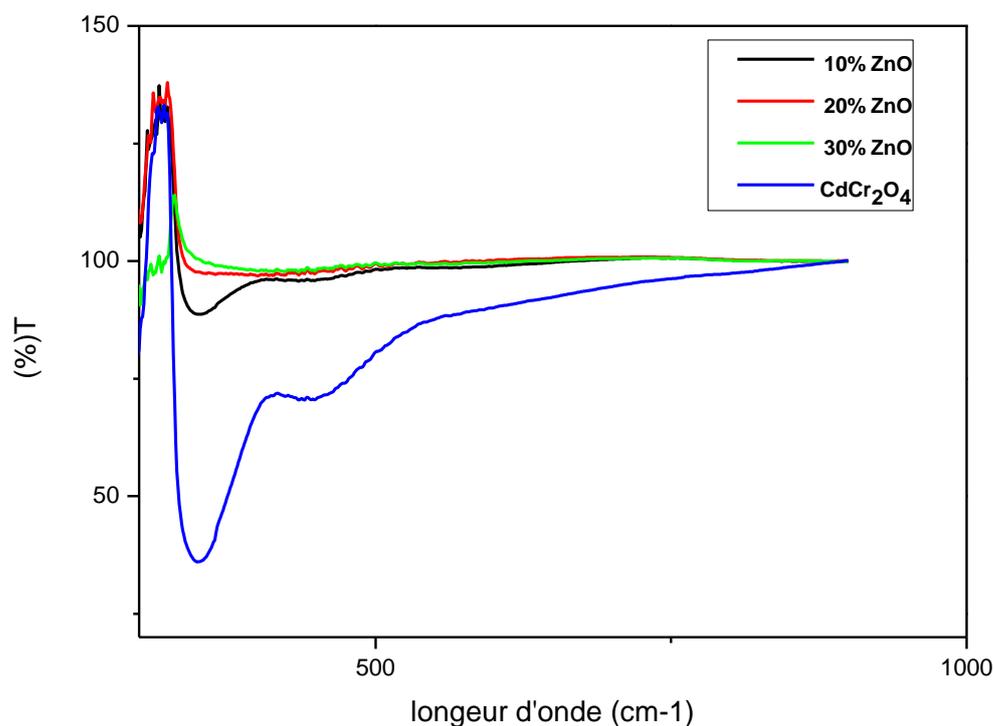


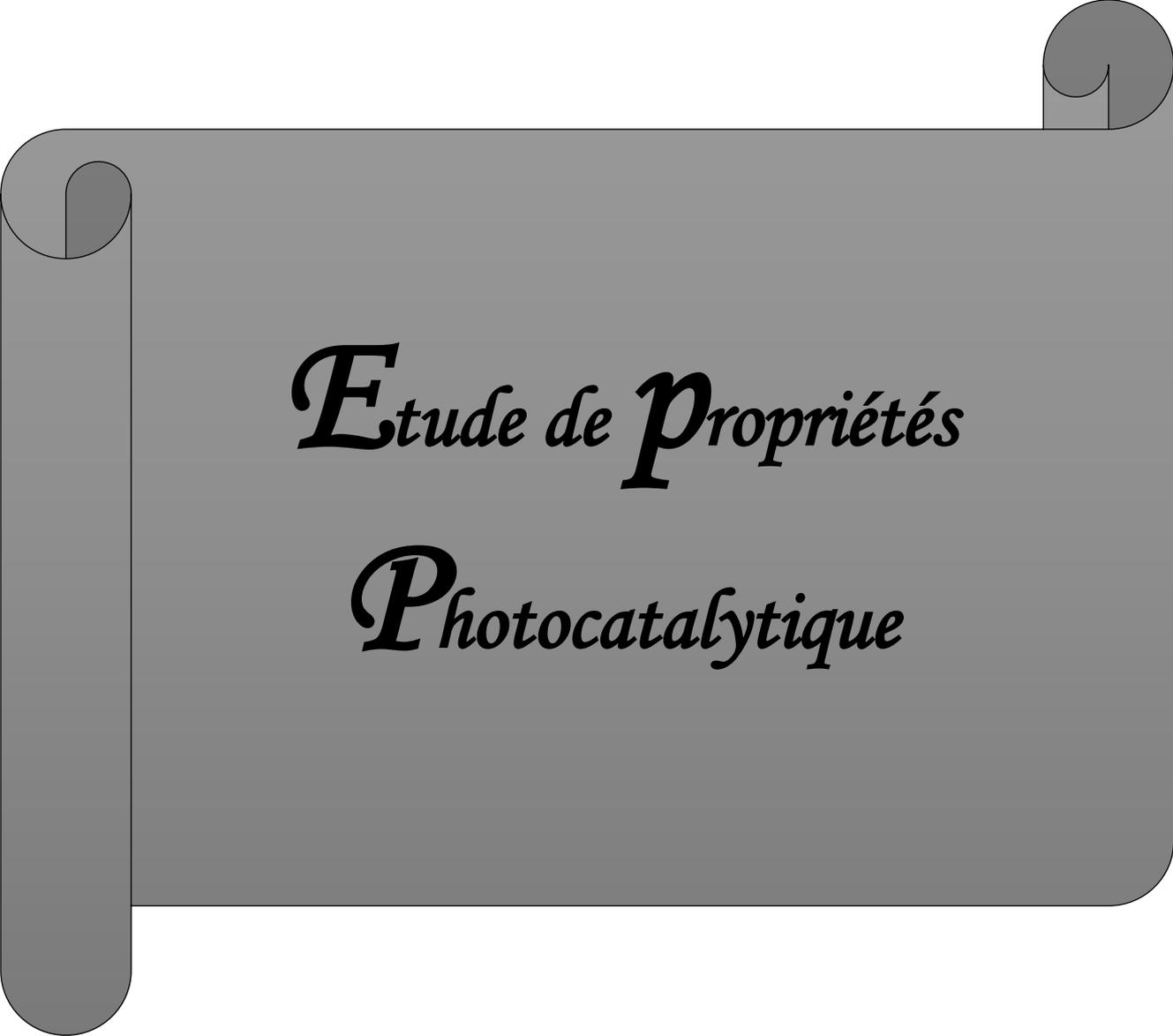
Figure III.14 : Spectre IR de ZnO(30%)/CdCr₂O₄

III.3.3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La modification de la structure de CdCr_2O_4 et la variation de ses propriétés optiques suite à l'incorporation du dioxyde de zinc ont été suivies par spectroscopie d'absorption UV/Vis les poudres de CdCr_2O_4 et $\text{ZnO}/\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ (Zn : 10%,20%,30%) préparés dans les mêmes conditions et calcinés à 800°C . Les spectres de transmittance obtenus sont représentés sur les **figures III 15** montrent l'existence d'une bande à 362 cm^{-1} qui confirme que ce nanocomposite adsorbe dans le domaine UV



Figures III 15 spectres UV de nanocomposites pure et de ZnO (10%,20%,30%)/ CdCr_2O_4



*Etude de Propriétés
Photocatalytique*

Partie II : Etude de propriétés Photocatalytique

III Produits et Méthode d'analyse

III.1 Colorant utilisé

Bleu de méthylène



Figure I.16 : Structure chimique de BM.

C'est un dérivé de phénothiazine [1], et est un colorant cationique [2], de formule brute C₁₆H₁₈N₃ClS, il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [3], le plus courant c'est le trihydraté [4]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [5].

Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène C₁₆H₁₈N₃SO₂, violet de méthylène C₁₄H₁₂N₂SO, rouge de méthylène C₁₆H₁₈N₄S₂(HCl), la base libre du bleu de méthylène C₁₆H₁₈N₃SOH [6]. Le MB est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé :

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques
- Il accélère la réduction des méthémoglobines
- Un antiseptique [6], un antirhumatismal [4]
- Coloration du coton, bois, soie et papier [7,8]

Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [9]

- Un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [10]
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [11]

- **Toxicité du bleu de méthylène**

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [12], dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [11].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [13] et les eaux [7]. L'exposition aiguë à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [7,14] ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [7] et augmentation de la fréquence cardiaque [8]
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [14], nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [8,15].

III.1.2. Spectrométrie d'absorption UV-Visible :

La spectrométrie est une méthode analytique plutôt adaptée à l'analyse quantitative qui permet de mesurer l'absorbance des composés chimiques en solution absorbés dans l'UV-visible, elle est basée sur la mesure de la différence entre la lumière incidente et la lumière transmise par la solution, la valeur d'absorbance mesurée est sans unité et positive. Les spectres d'absorption UV-Visible, ainsi que les mesures d'absorbance ont été réalisés avec un spectromètre JENWAY 7305, les mesures ont été effectuées dans des cuves en plastique.

- **Détermination de la longueur d'onde maximale :**

L'analyse de la solution préparée de bleu de méthylène avec l'UV-visible par la variation de l'absorbance en fonction de λ ; $ABS = f(\lambda)$ a abouti à une longueur d'onde maximale $\lambda = 664 \text{ nm}$, (**figure III.1**).

- **Courbe d'étalonnage :**

L'obtention de la courbes d'é talonnage par la spectrométrie UV-visible, en analyse des divers solutions diluées successivement à des concentrations bien déterminer pour une longueur d'onde maximale de BM ($\lambda = 664 \text{ nm}$) comme représente le **tableau III-1 et figure III.15**

C (mg/l)	0	2	4	6	8	10
ABS	0	0.23	0.425	0.66	0.845	1

Tableau III.I: variation d'Absorbance en fonction de la concentration de BM

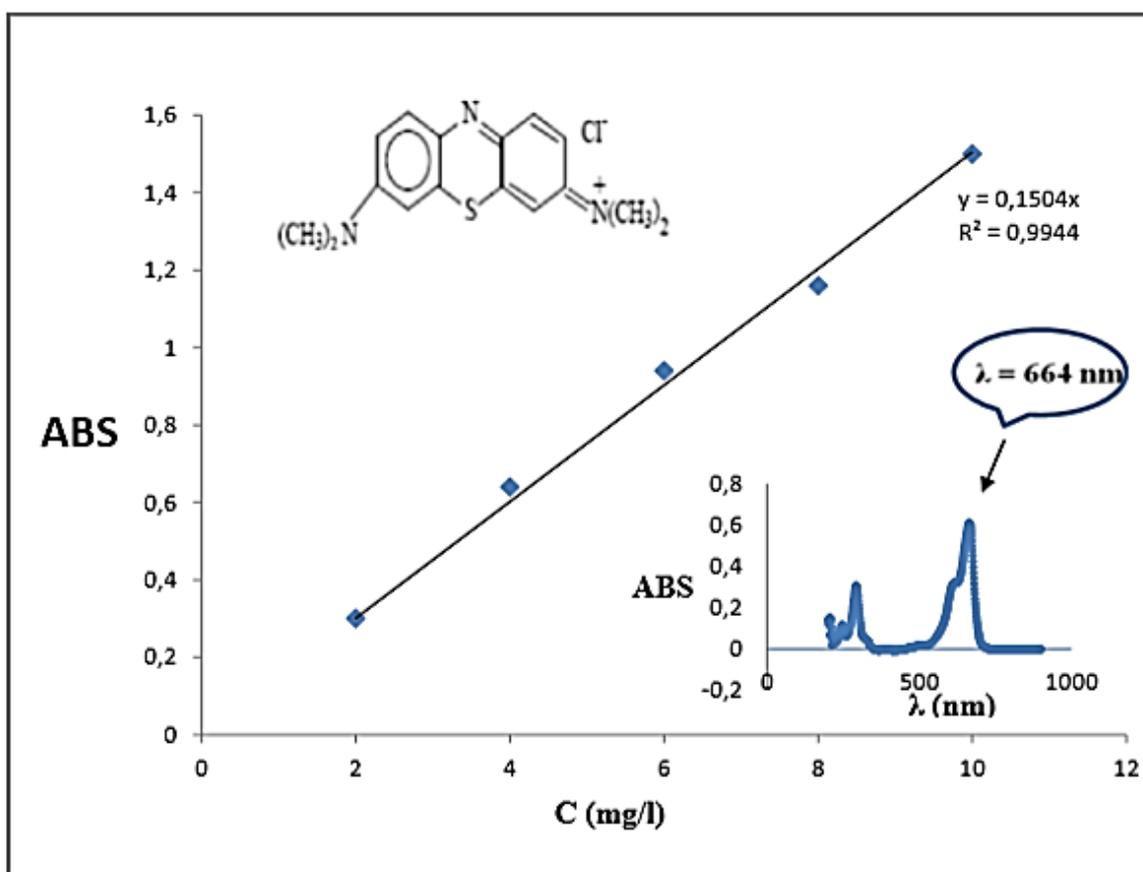


Figure III.16: Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

III.2. Réacteur de photodégradation :

Le montage utilisé pour la dégradation photocatalytique de BM en phase aqueuse et le catalyseur en suspension est composé de flacon de 1L contient en milieu une lampe

comme source d'irradiation visible (160W) et agitateur magnétique placé en bas de réacteur pour assurer l'agitation de solution comme montre la **figure III.17**

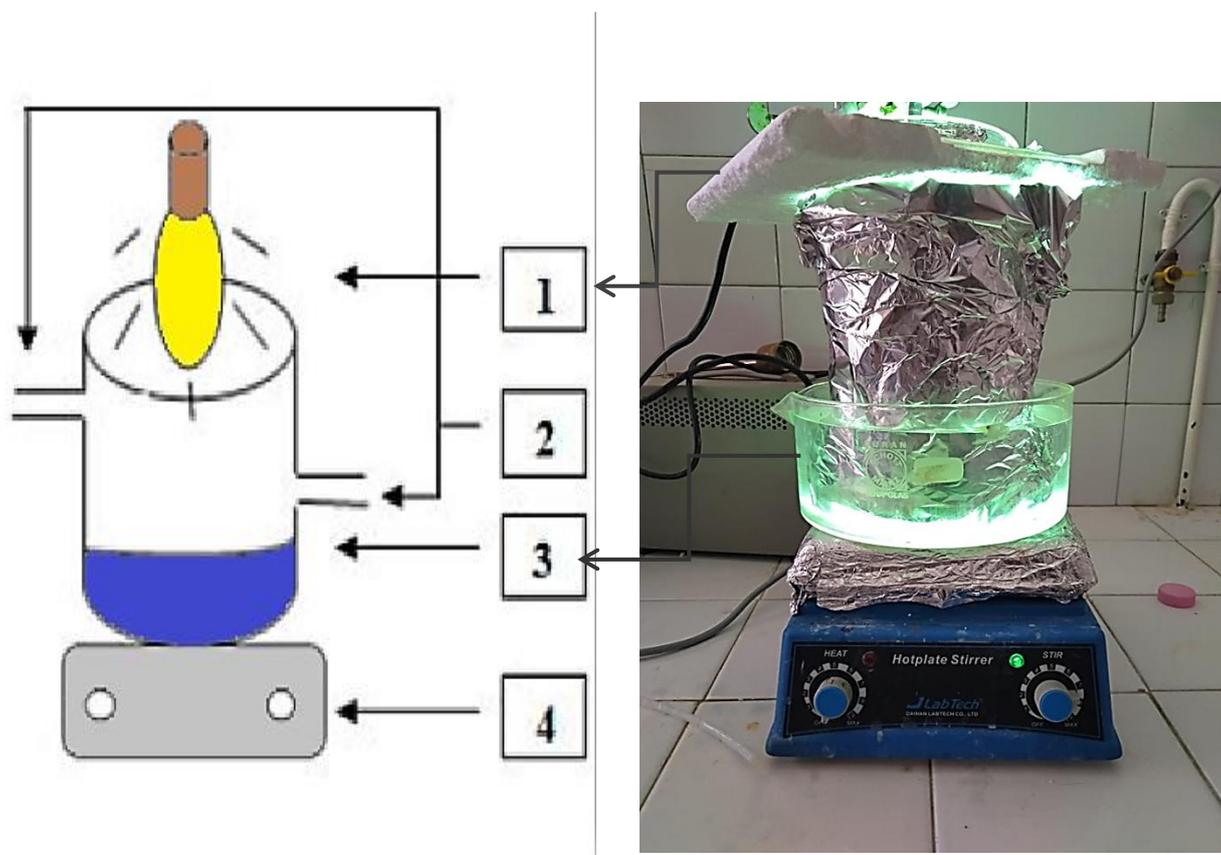
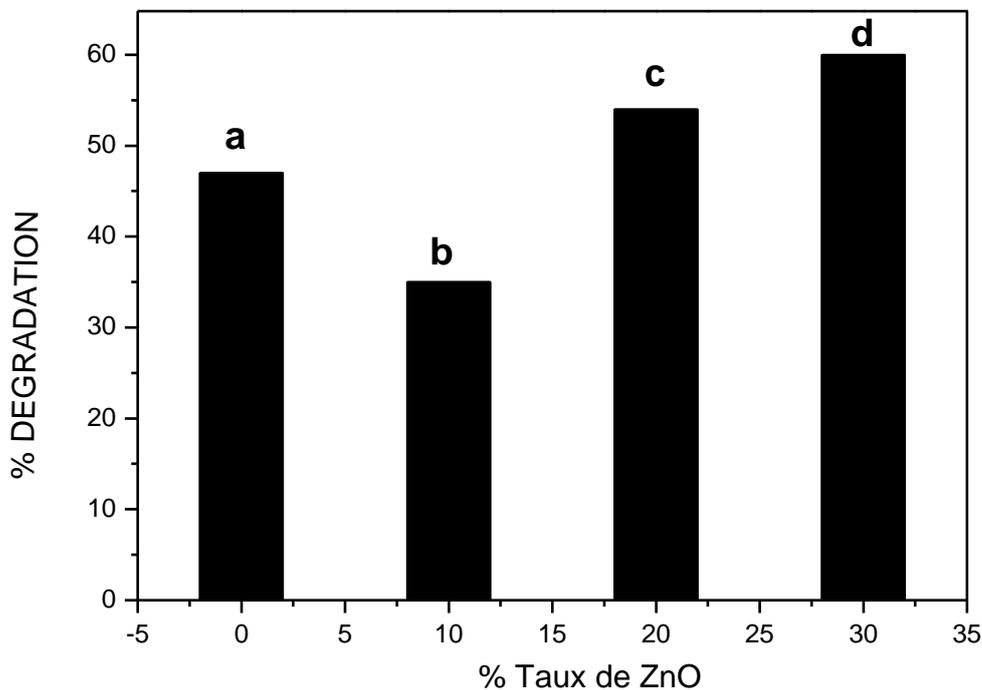


Figure III.17: Réacteur de photo dégradation

- | | |
|-------------------|--------------------------------|
| 1 : Lampe visible | 2 : Système de refroidissement |
| 3 : Suspension | 4 : Agitateur magnétique |

III.3. Etudes de l'effet du taux de ZnO sur la dégradation

L'activité photocatalyse des nanocomposites préparé CdCr_2O_4 et $\text{X}\%\text{ZnO}/\text{CdCr}_2\text{O}_4$ ($\text{X} : 0\%, 10\%, 20$ et 30%) a été testé par la dégradation photocatalytique de BM sous l'irradiation visible. La **figure III.19** montre la dégradation de BM par CdCr_2O_4 , $10\% \text{ZnO}/\text{CdCr}_2\text{O}_4$, $20\% \text{ZnO}/\text{CdCr}_2\text{O}_4$ et $30\% \text{ZnO}/\text{CdCr}_2\text{O}_4$ avec au taux de 50,30,51 et 60, de concentration 5 mg/L au présence de 1 g/L de catalyseur pendant 4h

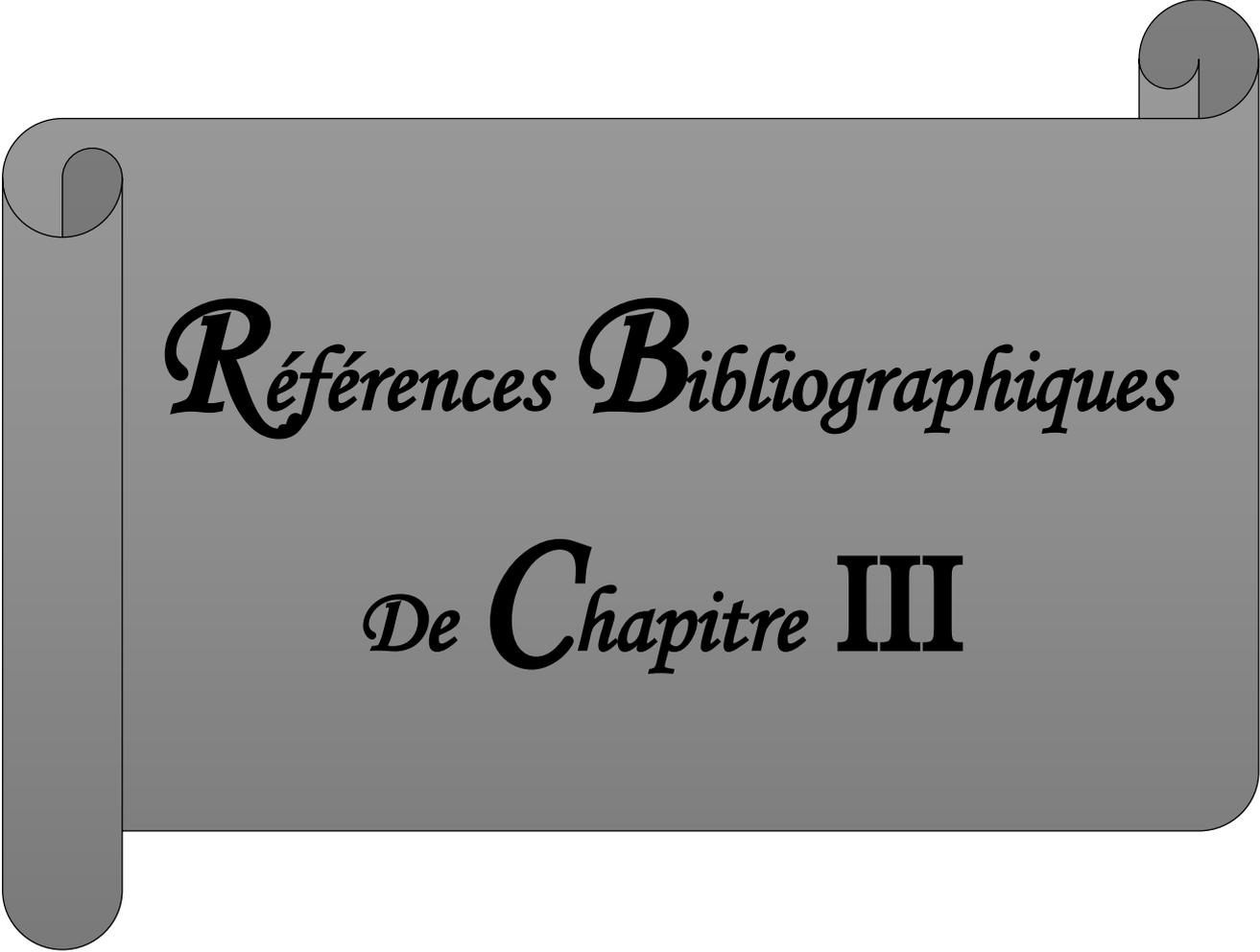


Figures III.18 : Dégradation photocatalyse de BM par X ZnO/CdCr₂O₄ (X :0,10,20et30)

a : CdCr₂O₄ **b** : ZnO(10%)/CdCr₂O₄
c : ZnO(20%)/CdCr₂O₄ **d** : ZnO(30%)/ CdCr₂O₄

Les résultats de **la figure III.19**, montrent que :

- Le taux de dégradation est affecté par la masse du photocatalyseurs,
- L'augmentation de la masse de ZnO, donne une augmentation de la vitesse de dégradation de BM avec une meilleur dégradation correspond au 30%ZnO/CdCr₂O₄.



Références Bibliographiques

De Chapitre III

Références Bibliographiques

- [1] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero- association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 693–697.
- [2] J. Cenens,R. A. Schoonheydt : Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension *Clays and Clay Minerals* 3(1988) 214-224.
- [3] T. Rager,A. Geoffroy, R. Hilfikera , John M. D. Storeyb,The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem.Phys.*14(2012)8074–8082.
- [4] R.Beer, M. Baumann, A.Kielbassa: *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue.* Thieme (2006).
- [5] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- [6] P. F. Gordon et al:*Organic Chemistry in Colour:Classification and Synthesis of Dyes;*Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987).
- [7] K.Dutta, S.Mukhopadhyaya, S.Bhattacharjee, B. Chaudhuri:Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B*84 (2001) 57–71.
- [8] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R.Hashima, A.Ahmad: adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review;*Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [9] Md. T.Uddin, Md. A.Islam, SMahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste .*Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.
- [10] V.S.Sukumaran, A.Ramalingam Third order optical on linearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1(2011) 69-72.
- [11] P.Barriot,V.Danel:*Intoxications aiguës en réanimation ;Groupe liaisons S.A. 2ème édition* (1999).
- [12] BOUALLA N., SAAD F.H.,HADJ HASSAN B., DERRICH Z.et ENZIANE A: Cinétique d'élimination du colorant bleu deméthylène par une boue activée. *Science Lib Editions Mersenne : V.4, N ° 120305,ISSN 2111-4706*(2012).

- [13] H. E. MARR III, J. M. STEWART: The crystal structure of methylene blue. *Chemical Communications* (1971) 131.
- [14] J.J.Lefrère; *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*. Jhon Libbey Eurotext (2000).
- [15] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1246-1252.

Conclusion générale

Ce travail a pour but de synthétiser et caractériser des oxydes mixtes de type spinelle. Le choix de la technique de synthèse est souvent derrière l'amélioration des activités photocatalytiques des catalyseurs semi-conducteurs. Dans notre travail nous avons choisi le procédé sol gel pour l'élaboration des matériaux. En fin de suivre la dégradation photocatalytique de BM sous l'irradiation visible.

Avant d'étudier l'activité photocatalytique, les oxydes CdCr_2O_4 et ZnO ont été caractérisés par différentes techniques : DRX, IR, UV-vis... Les principaux résultats obtenus sont :

- ✓ La diffraction des Rayons X révèle que les échantillons ont une structure cubique spinelle.
- ✓ Les nanoparticules préparées ont une cristallinité parfaite pour une température 800°C .
- ✓ Le taux d'incorporation de ZnO ainsi que la température de calcination ont modifié de façon significative les propriétés structurales de CdCr_2O_4 .
- ✓ De façon générale tous les matériaux ont montré une certaine efficacité photocatalytique pour la dégradation du colorant étudié avec des taux d'élimination plus ou moins différents, une amélioration a été enregistrée dans le cas du matériau $(\text{ZnO (30\%)/CdCr}_2\text{O}_4)$.

On peut enrichir ce travail par une étude approfondie en utilisant d'autres méthodes de caractérisation BET, XPS ... On peut aussi étudier les effets de la concentration initiale de BM et de photocatalyseurs, le pH, et la température sur l'activité photocatalytique de ces nanocomposites.

تلعب المواد النانوية المستندة إلى أكسيد مختلط دورا مهما في العديد من مجالات البيئة والطب... الخ الغرض من هذا العمل هو تصنيع وتمييز المركبات النانوية المتمثلة من مزيج أكسيد الكاديوميوم والكروم، تم تحضير مواد المسحوق من مستويات $X \text{ ZnO} / \text{CdCr}_2\text{O}_4$ (X=10، 20 و 30٪) بواسطة طريقة هلام صول، ودراسة خصائصها التحفيزية الضوئية مقابل تدهور أزرق الميثيلين، يكشف تحليل ضوء الأشعة السينية أن العينات للمركب يتألف من $\text{ZnO} / \text{CdCr}_2\text{O}_4$ لها بنية اسبين المكعب وأيضا تزايد في دمج ZnO – أفضل معدل دمج بنسبة 30%. تم تسجيل تحسن في خصائص التحفيز الضوئي في حالة المركبات النانوية ($\text{ZnO} (30\%) / \text{CdCr}_2\text{O}_4$)

Résumé

Les nanomatériaux à base oxyde mixte jouent un rôle très important dans de nombreux domaines d'application tel que l'environnement, et médical Le but de ce travail est synthétisé et caractérise des nano composites $X\% \text{ ZnO} / \text{CdCr}_2\text{O}_4$ (X : 0, 10, 20 et 30%) qui ont été préparés par la méthode sol gel et étudié leurs propriété photocatalytique vis-à-vis la dégradation de bleu de méthylène. L'analyse par diffraction des Rayons X révèle que les échantillons ont une structure cubique spinelle et elle monte l'incorporation de ZnO dans la matrice avec une meilleur taux incorporation de ZnO à 30%.

Une amélioration des propriétés photocatalytique a été enregistrée dans le cas du nanocomposites ($\text{ZnO} (30\%) / \text{CdCr}_2\text{O}_4$).

Abstract

Nanomaterials based on mixed oxide play a very important role in many fields of application such as the environment, and medical The purpose of this work is synthesized and characterizes the nano composites $X\% \text{ ZnO} / \text{CdCr}_2\text{O}_4$ (X: 0, 10, 20 and 30%) which were prepared by the sol gel method and studied their photocatalytic properties vis-à-vis the degradation of blue methylene. X-ray diffraction analysis reveals that the samples have a spinel cubic structure and it increase the incorporation of ZnO into the matrix with a better incorporation rate of 30% ZnO. An improvement in photocatalytic properties was recorded in the case of nano composites ($\text{ZnO} (30\%) / \text{CdCr}_2\text{O}_4$)