

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Physique.

Filière : Physique.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique.

Option : **Physique des matériaux.**

Présenté par :

DAOUADJI Khadidja

THEME :

**Synthèse et Caractérisation d'oxydes mixtes de fer et
titane déposés sur tamis moléculaire microporeux**

Soutenu le : 24/06/2022

Devant le jury composé de :

ABBES Charef	MCA	U. Mostaganem	Président
BENALIOUA Bahia	MCB	U. Mostaganem	Examineur
HENTIT Hafidha	MCA	U. Mostaganem	Encadrant
LARBAOUI Salima	Doctorante	U. Mostaganem	Co-Encadrant

Année Universitaire 2021-2022

Dédicaces

À ceux sans qui je ne suis rien :

Mon père, Ma mère et Mes frères

À tous mes proches amis

*En reconnaissance de leurs aides, gentillesse, et leurs
agréables compagnies*

*Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de
bonheur, de santé et de réussite.*

Remerciements

*Ce travail a été réalisé à l'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem au sein du Laboratoire de Valorisation des Matériaux dirigé par le professeur **A. BENTOUAMI**.*

*Tout d'abord, je tiens à exprimer ma reconnaissance pour le Professeur **A. BENTOUAMI** pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.*

*Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à **M^{me} H. HENTIT**, Maître de Conférences à l'Université de Mostaganem, pour m'avoir encadrée durant mes travaux de mémoire avec efficacité et disponibilité, pour son aide précieuse, sa patience, ses conseils, et ses encouragements tout au long de ce travail.*

Je remercie les membres du jury pour leur disponibilité et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

*Mes remerciements s'adressent aussi, tout particulièrement, à **M^{elle} S. LARBAOUI**, doctorante au Laboratoire de Valorisation des Matériaux, pour m'avoir assisté et codirigé tout au long de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma très sincère gratitude.*

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Matériaux microporeux	3
I.2.1. Les zéolithes.....	3
I.2.2. Les métallophosphates	4
I.2.3. Les aluminophosphates.....	5
I.2.3.1. Présentation et Nomenclature.....	5
I.2.3.2. Famille dérivée.....	6
I.2.3.3 Propriétés et applications	7
❖ Propriétés de tamis moléculaires.....	7
❖ L'adsorption	7
❖ Propriétés catalytiques	7
I.2. 4. Structure de la phase AFI	7
I.3. La catalyse heterogene	8
I.3.1. Définitions	8
I.3.2. Catalyseurs supportés	9
I.3.3. Catalyseurs supportés sur la phase AFI : applications	10
I.4. Le dioxyde de titane (TiO ₂)	10
I.4.1. Propriétés structurales	10
I.4.2. Applications en catalyse hétérogène.....	12
I.5. Le dioxyde de fer	13
I.5.1. Propriétés structurales	13
I.5.2. Applications en catalyse hétérogène.....	15
I.6. Les catalyseurs a base d'oxydes mixtes de fer et de titane	15
I.7. Objectif du travail	16
Références Bibliographiques	16

Chapitre II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1. Préparation des Matériaux	19
II.1.1. La synthèse hydrothermale	19
❖ Principe	19
❖ Méthode	20
II.1.2. L'imprégnation des catalyseurs	24
❖ Principe	24
❖ Méthodes	24
II.3. Diffraction des rayons X (DRX)	26
II.3.1. Principe	26
II.3.2. Programme d'enregistrement	27
II.4. Spectrométrie UV-visible –domaine spectral	28
II.5. Structure électronique d'un atome	29
II.6. Règles de sélection	30
II.7. Les transitions électroniques entre les niveaux d'énergie dans une molécule	30
II.7.1. Transition dans les molécules organiques	30
a. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$	31
b. Transition $n \rightarrow \sigma^*$	31
c. Transition $n \rightarrow \pi^*$	31
d. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$	32
II.7.2. Transition dans les complexes des métaux de transition	32
a. Transitions d-d	32
II.7.3. Transition de transfert de charge	32
II.8. Spectroscopie UV-visible en réflexion	33
II.8.1. Le mode réflexion	33
a. La réflexion spéculaire (RS)	33
b. La réflexion diffuse (RD)	34
II.8.2. Spectroscopie à réflexion diffuse-instrumentations	34
II.8.3. Le spectre en réflexion diffuse	37
II.9. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	37

❖ Principe.....	38
❖ Appareillage	39
Références Bibliographiques	40

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Diffraction des rayons X	41
III.1.1. Phases présentes	41
III.1.2. Effet de l'imprégnation sur les paramètres de maille	42
III.1.3. Effet de l'imprégnation sur la taille des cristallites	43
III.1.4. Conclusion	45
III.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	45
III.2.1. Micrographies du SAPO ₄₋₅	46
III.2.2. Micrographies du SAPO ₄₋₅ imprégné par oxyde mixte de fer et titane	47
III.2.3. Conclusion	48
III.3. Spectrométrie UV-Visible du solide en réflexion diffuse (DRS)	48
III.3.1. Spectres d'absorption des catalyseurs.....	48
III.3.2. Détermination du gap optique.....	49
Références bibliographiques	54
CONCLUSION GENERALE.....	55

Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Exemple de la charpente zéolithiques	4
Figure I.2	Structure de la zéolithe de type LTA : (a) vue selon l'axe [001] et (b) ouvertures des pores selon l'axe [100] ; Structure de la zéolithe FAU : (c) vue selon [110] et (d) ouvertures des pores selon l'axe [111]	4
Figure I.3	Vue de la structure de l'aluminophosphate canaux délimitées par 18 polyèdres	6
Figure I.4	Familles des $AlPO_4-n$ et dérivés revendiqués par la société UCC	6
Figure I.5	Structure de l' $AlPO_4-5$ (a) charpente vue selon [001], (b) anneau à 12 membres vue selon [001] (c) canal au long de l'axe C	8
Figure I.6	Un schéma simplifié des interactions entre molécules détectrices R et un catalyseur hétérogène pour donner un produit P ou des produits P+Q	9
Figure I.7	Différents types de catalyseurs en fonction de la distribution du la phase active dans les particules de support	10
Figure I.8	Structures cristalline de TiO_2 : (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite	12
Figure I.9	(a) Structure cristallographique de l'hématite. (b) Structure spinelle : les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en	14

	rouge. La maille élémentaire est représentée en trait plein noir.	
Figure II.1	Représentation schématique du mécanisme réactionnel durant la synthèse hydrothermale	20
Figure II.2	Protocole de synthèse du SAPO ₄₋₅	23
Figure II.3	Schéma de synthèse des catalyseurs supportés	25
Figure II.4	Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance interréticulaire entre eux familles de plans atomiques, et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident)	27
Figure II.5	Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X	28
Figure II.6	Schéma montrant le passage d'un électron de l'état de repos à un état d'énergie supérieur (état excité). L'électron peut revenir à son niveau de base en une ou plusieurs étapes	29
Figure II.7	Les types de transitions	31
Figure II.8	Mécanisme de transfert donneur-accepteur HOMO : haute orbitale occupée LUMO : Basse orbitale vide	33
Figure II.9	Description des trois types de réflexions observées pour un échantillon pulvérulent	34
Figure II.10	Schéma de principe d'un spectromètre à réflexion diffuse	35
Figure II.11	Configuration des mesures en réflexion	36
Figure II.12	Spectromètre Ultraviolet-Visible (Centre de Recherche en	36

	Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), Bousmail)	
Figure II.13	Spectre de variation de l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour le SAPO ₄₋₅	37
Figure II.14	Produit de l'interaction entre les é et l'échantillon	39
Figure II.15	Schéma simplifié de microscope électronique à balayage	40
Figure III.1	Diagramme de diffraction du SAPO ₄₋₅ et SAPO ₄₋₅ imprégnés par l'oxyde mixte de fer et titane	43
Figure III.2	Micrographies du support SAPO ₄₋₅	47
Figure III.3	Micrographies des catalyseurs supportés	48
Figure III.4	Spectres UV-Visible des catalyseurs imprégnés	50
Figure III.5	Structures de bandes des semi-conducteurs à gap direct (a) et indirect (b)	51
Figure III.6	Méthode de détermination de l'énergie du gap	51
Figure III.7	Spectres de réflectance diffuse des catalyseurs dopés	52
Figure III.8	Détermination de l'énergie du gap intermédiaire Eg', des catalyseurs imprégnés	53
Figure III.9	Détermination du coefficient n pour les catalyseurs imprégnés	53
Figure III.10	Détermination de l'énergie du gap Eg des catalyseurs imprégnés	54

Liste des Tableaux

Tableau N°	Titre de tableau	Page
Tableau I.1	Principales caractéristiques cristallographiques et propriétés physiques des différentes phases du dioxyde de titane	11
Tableau I.2	Quelques propriétés des oxydes de fer	14
Tableau II.1	Réactifs employés pour la synthèse	21
Tableau II.2	Réactifs employés pour la synthèse des catalyseurs imprégnés	25
Tableau III.1	Paramètres de maille des différentes structures AFI calcinées	44
Tableau III.2	Taille des cristallites pour les différentes structures AFI calcinées	45
Tableau III.3	Valeurs de l'énergie du gap intermédiaire E_g' , du coefficient n et de l'énergie du gap E_g des catalyseurs imprégnés	53

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

L'un des principaux enjeux de la recherche dans le domaine des matériaux microporeux est la découverte de nouvelles phases aux propriétés intéressantes dans des domaines bénéfiques pour l'environnement, tels que la catalyse et la photocatalyse, la lutte contre la pollution atmosphérique, la dépollution de l'air et le traitement des eaux. Parmi les matériaux microporeux, les phosphates métalliques et les phosphates minéraux, et plus précisément les aluminophosphates et leurs dérivés, font l'objet de nombreuses études en raison de la diversité de leurs tailles et formes de pores. Ces matériaux sont généralement fabriqués par un procédé hydrothermique ou thermique en présence d'une molécule, généralement organique, jouant le rôle d'agent de structure.

Comme les aluminophosphates sont électriquement neutres, ils sont moins actifs dans certains domaines comme la catalyse, d'où la nécessité de créer des charges négatives dans leur structure par substitution isomorphe avec des éléments tels que les métaux de transition. L'insertion de ces éléments entraîne en effet la création de charges négatives dans la structure minérale et confère au matériau des propriétés acides et/ou redox. Plusieurs métaux ont ainsi été insérés dans les structures aluminophosphatées, ce qui a conduit à la création de la famille des métalloaluminophosphates MeAPO (Me=Co,Fe,Sn...).

Dans le cadre de ce travail, nous nous proposons de déposer l'oxyde mixte de fer et titane sur un tamis moléculaire de type Aluminophosphate. Ce tamis, de texture microporeuse, sera doté de propriétés acides intéressantes grâce à l'insertion du silicium dans sa charpente par substitution isomorphe.

Ce catalyseur supporté préparé avec un taux d'oxyde mixte de fer et titane est caractérisé pour mettre en évidence ses propriétés structurales, morphologiques et optiques.

Le manuscrit issu de ce travail est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une revue bibliographique sur les aluminophosphates microporeux, les oxydes mixtes de fer et de titane et le principe de la catalyse. Des notions concernant les catalyseurs supportés seront également apportées dans ce chapitre.

Au deuxième chapitre sera présenté le mode opératoire suivi pour la synthèse du support silicoaluminophosphate (SAPO₄₋₅) ainsi que la méthode de dépôt de l'oxyde

INTRODUCTION GENERALE

mixte de fer et titane sur ce tamis moléculaire. Seront également décrites dans ce chapitre, les différentes techniques physiques employées pour la caractérisation des matériaux préparés à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), la Microscopie électronique à balayage (MEB) et la Spectroscopie UV-visible du solide à réflexion diffuse.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons et discuterons les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation employées.

CHAPITRE I

Revue Bibliographique

I.1. Introduction :

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant des cavités ou des canaux appelés pores [1]. Parmi ces matériaux, ceux d'origine minérale sont d'un grand intérêt dans l'industrie. Leurs propriétés et leurs domaines d'application sont étroitement liés à la taille de leurs pores [2]. C'est par cette dernière caractéristique que l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a choisi de classer les solides poreux. Ainsi, trois catégories principales sont distinguées [1] (\emptyset = diamètre des pores) :

- Solides microporeux : $\emptyset < 2$ nm (zéolithes, aluminosilicates, aluminophosphates, argiles, etc.)
- Solides mésoporeux : $2 < \emptyset < 50$ nm (argiles, silices mésoporeuses de la famille MCM-41, gels poreux, etc.)
- Solides macroporeux : $\emptyset > 50$ nm (gels poreux, verres poreux)

I.2. Matériaux Microporeux :

Les matériaux microporeux sont largement utilisés dans des domaines très variés tel que la catalyse et l'adsorption et sont généralement préparés par procédé sol-gel. Des études récentes ont montré que l'addition des agents de structure influent considérablement sur la texture de ces matériaux (C.JeffreyBrinker 1996)[3].

On retrouve deux grandes familles de matériaux microporeux :

- Les silicates et aluminosilicates appelés zéolithes.
- Les métallophosphates dont les aluminophosphates présentent une bonne partie [4].

I.2.1. Les zéolithes :

La première zéolithe a été découverte par Axel Frederick Cronstedt en 1756, après avoir constaté que certains minéraux semblent bouillir quand on les chauffe alors il les appela zéolithes du grec zéo «bouillir» et lithos «pierres».

Ces minéraux sont des aluminosilicates microporeux naturels ou synthétiques, qui possèdent une structure cristalline stable et régulière et dont le diamètre des pores d'après l'IUPAC est inférieur à 20 Å. Leur charpente qui présente des canaux et des cavités est formée d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 liés entre eux par des sommets d'atomes oxygène, T est généralement un Si ou un Al. Chaque tétraèdre AlO_4 est

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIE

porteur d'une charge négative due à l'aluminium trivalent, alors des cations de compensations (alcalins, alcalino-terreux) sont présent généralement au sein de la microporosité pour neutraliser la charge de la charpente (figure I.1) [5]. La figure I.2 présente un exemple d'une structure zéolithique (LTA).

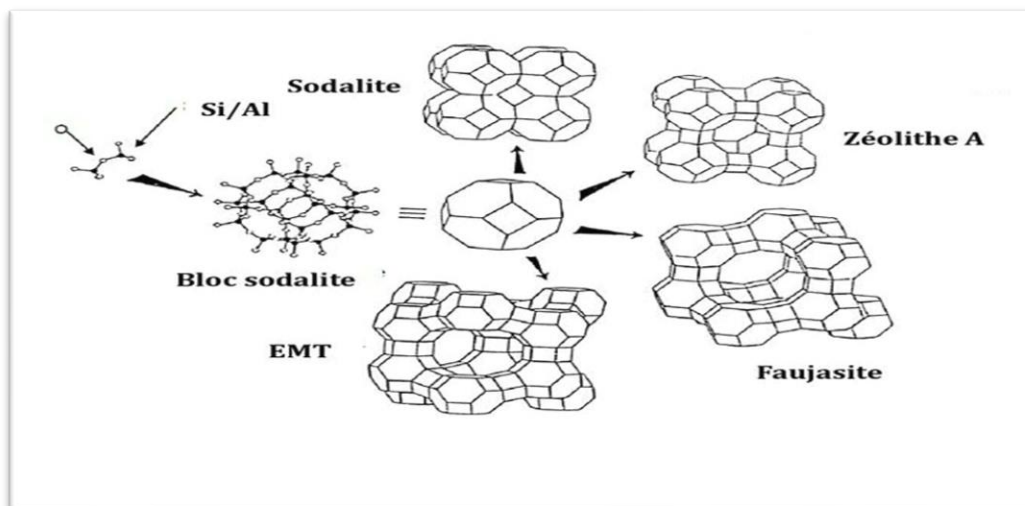


Figure I.1 : Exemple de charpentes zéolithiques [5].

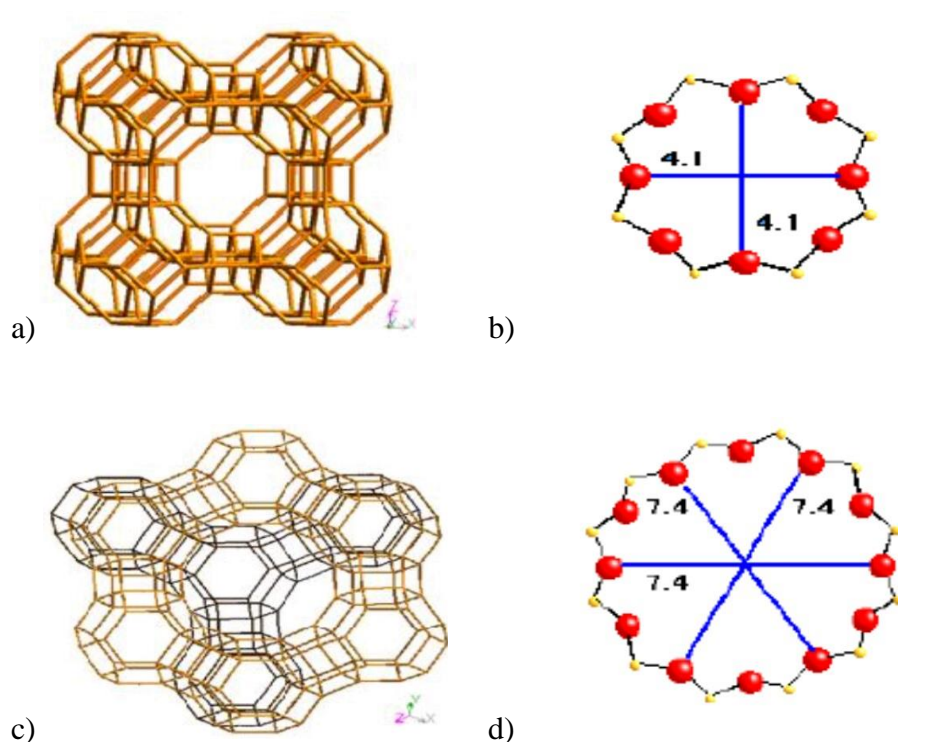


Figure I.2 : Structure de la zéolithe de type LTA : (a) vue selon l'axe [001] et (b) ouvertures des pores selon l'axe [100] ; Structure de la zéolithe FAU : (c) vue selon [110] et (d) ouvertures des pores selon l'axe [111] [6].

I.2.2. Les métallophosphates :

Les métallophosphates sont la deuxième famille de solides microporeux. Ils sont formés d'un empilement d'unités, interconnectées par les atomes d'oxygène. La charpente est constituée d'unités avec des coordinences qui peuvent être autres que tétraédriques (présence de polyèdres TX_4 , TX_5 ou TX_6 avec $X = O, F$), ou d'unités adjacentes non pontées (présence de groupements T-OH terminaux par exemple)[7].

I.2.3. Les aluminophosphates :

I.2.3.1. Présentation et nomenclature :

En 1982, les chercheurs de l'Union Carbide Corporation (UCC) publient des résultats sur une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux ne comportant pas de silicium. La charpente de ces solides est constituée d'un arrangement alterné de tétraèdres AlO_4 et PO_4 connectés entre eux par les atomes d'oxygène et formant, comme dans le cas des zéolithes, un réseau de cavités et de tunnels de dimensions moléculaires communiquant avec le milieu extérieur [2].

Ces structures sont thermiquement très stables et peuvent résister à des températures allant jusqu'à 1000°C. La parité entre les atomes d'aluminium et de phosphore dans la structure aluminophosphate implique que la charpente de ce tamis est globalement neutre et qu'il ne possède donc pas de propriété d'échangeur d'ions [8].

La nomenclature utilisée pour les aluminophosphates microporeux s'appuie sur deux sources :

- La nomenclature de l'UCC dans laquelle les aluminophosphates sont notés $AlPO_4-n$ où n indique le type structural et il est compris entre 5 et 54.
- Le classement issu de la commission de l'International Zeolite Association (IZA) qui attribue un code de trois lettres capitales, à chaque type de charpente zéolithique, basé sur la connectivité des tétraèdres mais indépendant de la composition. Par exemple $AlPO_4-5$ et $SAPO_4-5$ ont des compositions chimiques différentes mais sont tous deux types AFI (Aluminophosphate Five) [4].

Les aluminophosphates présentent une très grande diversité de taille de pores par rapport aux zéolithes. Ainsi, en 1988, Davis et coll. ont synthétisé l'aluminophosphate VPI-5 de type structural VFI (figure I.3) qui est le premier composé microporeux synthétique présentant un réseau monodimensionnel de canaux délimités par des ouvertures contenant 18 polyèdres, correspondant à un diamètre libre d'environ 12 Å [2].

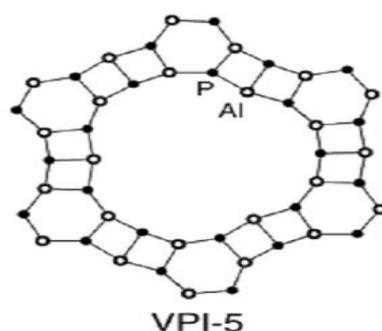


Figure I.3 : Vue de la structure de l'aluminophosphates VPI-5 montrant les ouvertures des canaux délimitées par 18 polyèdres [2].

I.2.3.2 : Famille dérivée :

La charpente tridimensionnelle d'aluminophosphates qui résulte de la stricte alternance des éléments Al et P, est globalement électriquement neutre avec un caractère hydrophile [7]. La substitution partielle de Al et/ou P par des éléments de valence II, III ou IV est possible et permet de conférer à la charpente une charge négative comme dans le cas des zéolithes. Ainsi, l'incorporation d'éléments tels que Si, Me (Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ou El (As, B, Be, Cr, Ti, Li, Ga, Ge) a été largement étudiée et a donné naissance à de nouvelles familles de matériaux microporeux dont les dénominations sont présentées sur la figure I.4[9].

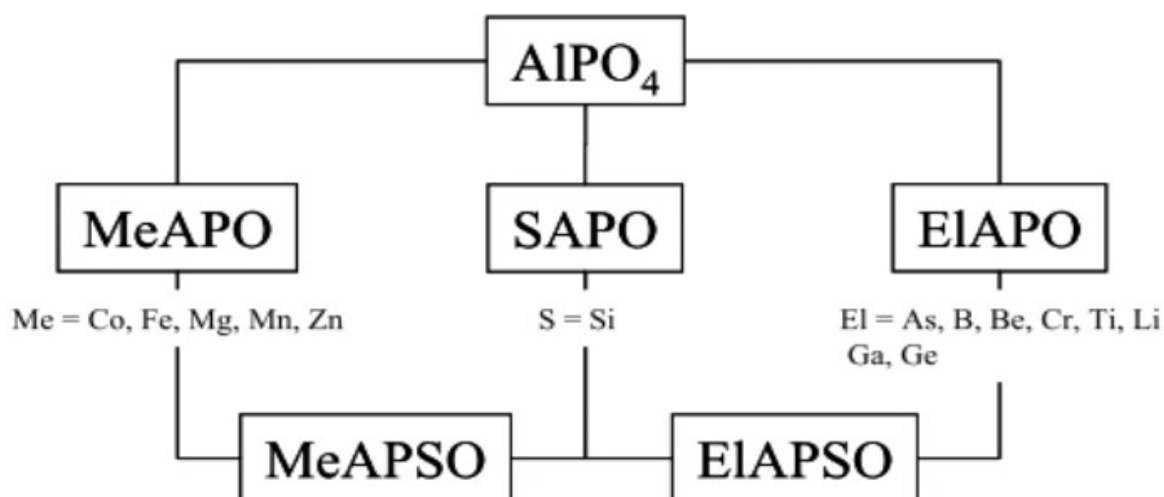


Figure I.4 : Familles des $AlPO_{4-n}$ et dérivés revendiqués par la société UCC [9]

I.2.3. 3. Propriétés et applications :

Les aluminophosphates microporeux, tels qu'ils ont été définis, ont des propriétés résultant de certaines caractéristiques très particulières. Ces propriétés dépendent de leur type structural et de leur composition chimique.

Les aluminophosphates microporeux $AlPO_4-n$ ont un large potentiel d'application comme catalyseurs et adsorbants et ont une affinité très particulière avec l'eau [10].

❖ Propriétés de tamis moléculaires :

Les synthèses des phases $AlPO_4-n$ et de leurs dérivés nécessitent la présence d'agents structurants. Les produits obtenus après élimination de l'eau et de l'agent structurant organique, généralement par calcination, peuvent être considérés comme des tamis moléculaires. Certaines phases, notamment les $SAPO_4-n$, sont stables jusqu'à $1000^\circ C$ [8].

❖ L'adsorption :

La porosité variable des aluminophosphates permet leur utilisation comme adsorbants sélectifs de molécules. En raison de leur grande capacité d'adsorption, ces solides trouvent des applications dans divers domaines.

❖ Propriétés catalytiques :

Certaines applications en catalyse existent pour les matériaux de type SAPO (silicoaluminophosphates), notamment grâce à leurs propriétés d'acidité (acidité moyenne par rapport aux zéolithes) ou d'oxydoréduction par insertion d'un élément métallique. Ils peuvent également catalyser des réactions à plus de $500^\circ C$ grâce à leur stabilité thermique.

I.2.4. Structure de la phase AFI :

La phase $AlPO_4-5$ du type de structure AFI (Aluminophosphates Five) est le premier type de structure aluminophosphate déterminé par Wilson et ses collaborateurs de l'UCC [11] et n'a pas d'équivalent parmi les zéolithes. Le réseau est à symétrie hexagonale et contient 24 unités tétraédriques composées alternativement de 12 atomes d'aluminium et 12 atomes de phosphore. La structure consiste en des anneaux à 4 ou 6 membres interconnectés pour former des canaux cylindriques de $7,3 \text{ \AA}$ de diamètre. Ces canaux sont limités par des anneaux de 12 tétraèdres et sont orientés parallèlement à l'axe c. Cet arrangement est représenté sur la figure I.5 [4].

Le tamis moléculaire de type AFI ($AlPO_4-5$ et dérivés), est l'un des solides les plus étudiés et les plus anciens de la famille des aluminophosphates[12].

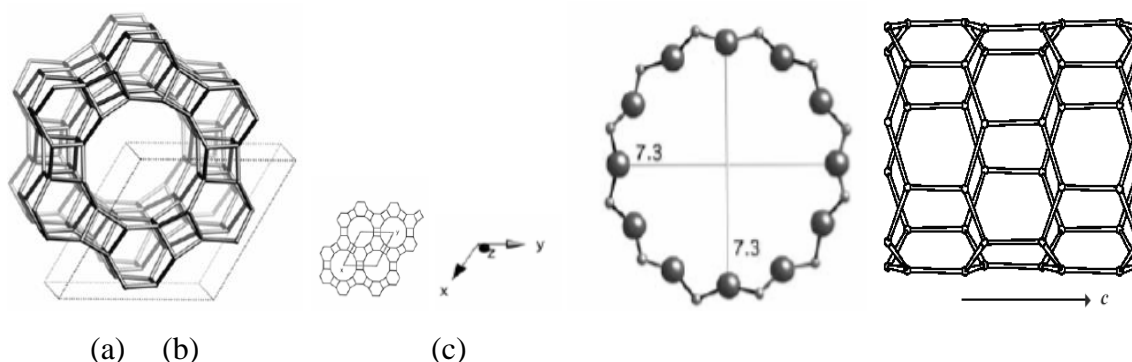


Figure I.5 : Structure de l'AlPO₄-5 (a) charpente vue selon [001], (b) anneau à 12 membres vue selon [001] (c) canal au long de l'axe C [4].

I.3. La catalyse hétérogène :

I.3.1. Définitions :

Le mot catalyse a été proposé par Berzelius en 1835 pour rendre compte de l'amélioration significative mais insoupçonnée de réactions très diverses et sans lien entre elles. Il signifie « accélération (cata-) d'une coupure (-lyse) », où il faut comprendre qu'il s'agit de la coupure d'une liaison, ce qui est généralement l'étape initiale d'une réaction chimique. On estime que plus de 95 % des molécules synthétisées ont vu au moins une fois un catalyseur, quelle qu'en soit la nature [13].

La catalyse hétérogène met en contact un catalyseur solide (principalement des oxydes ou des métaux) avec des réactifs à l'état gazeux ou liquide. Plus rarement, mais en cours de développement, le catalyseur peut être en phase liquide non miscible avec le liquide où se trouvent les réactifs (catalyse par transfert de phase). L'avantage principal de la catalyse hétérogène est que la récupération des molécules obtenues est aisée et que le catalyseur est « recyclé » en continu [13].

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de ses propriétés fondamentales : l'activité, la stabilité et la sélectivité [14].

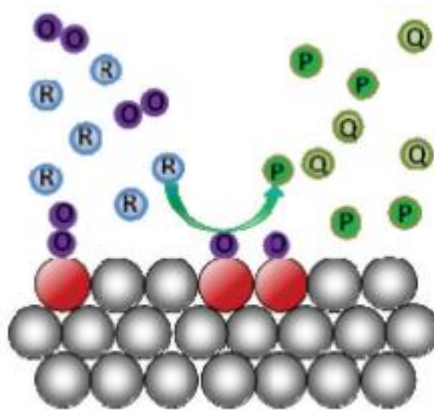


Figure I.6 : Un schéma simplifié des interactions entre molécules détectrices R et un catalyseur hétérogène pour donner un produit P ou des produits P + Q [13].

I.3.2. Catalyseurs supportés :

Un catalyseur supporté est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci.

L'association des deux composantes d'un catalyseur supporté, dont les qualités respectives se complètent, permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées.

L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages. En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite. De plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique lorsqu'il est supporté.

Les catalyseurs supportés sont très utilisés à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que : le raffinage, la chimie verte (dépollution) et la chimie fine.

Le choix d'un catalyseur supporté est conditionné par certaines propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent du support utilisé à savoir, sa morphologie (forme et dimension des grains), sa résistance mécanique (dureté) et sa porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores).

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIE

La dispersion au sein du support poreux de la phase métallique est donc une caractéristique importante d'un catalyseur supporté. En effet, selon le type de réaction catalytique visée, la localisation du métal actif peut jouer un rôle important.

En fonction du lieu de dépôt et donc du profil obtenu, quatre types de catalyseurs peuvent être élaborés [14].

- type uniforme, dépôt homogène,
- type coquille d'œuf, dépôt en croûte,
- type blanc d'œuf, dépôt dans une zone intermédiaire,
- type jaune d'œuf, dépôt au cœur de la particule de support.

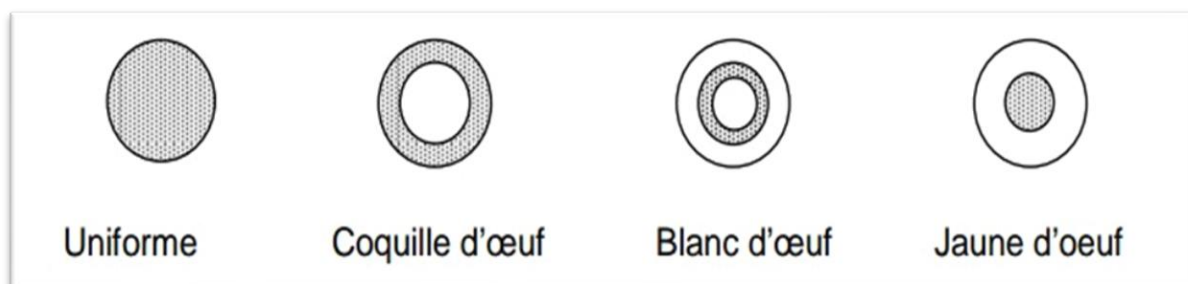


Figure I.7: Différents types de catalyseurs en fonction de la distribution de la phase active dans les particules de support [14].

I.3.3. Catalyseurs supportés sur la phase AFI : application

Les aluminophosphates ou les silico-aluminophosphates microporeux dopés au fer ou titane et co-dopés aux deux ont déjà été obtenus et ont montré leur efficacité dans différentes réactions (telles que la production de l'hydrogène, synthèse organique) [15, 16].

Par ailleurs, des travaux ont déjà été réalisés pour obtenir des silico-aluminophosphates microporeux imprégnés à l'oxyde de titane ou à l'oxyde de fer.

Dans le cadre de notre travail, un catalyseur à base d'oxyde mixte de titane et de fer est supporté sur un silicoaluminophosphate microporeux. La caractérisation de ces matériaux va nous permettre de définir le type de dépôt.

I.4. Le dioxyde de titane (TiO₂) :

I.4.1. Propriétés structurales :

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui appartient à la famille des oxydes de métaux de transition. Dans la nature, le dioxyde de titane se présente sous différentes formes cristallographiques, dont les phases les plus courantes sont l'anatase, le rutile et la brookite.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIE

Les principales caractéristiques cristallographiques et propriétés physiques des différentes phases de TiO₂ sont résumées dans le (Tableau I.1) [17].

Tableau I.1 : Principales caractéristiques cristallographiques et propriétés physiques des différentes phases du dioxyde de titane [17].

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Groupe d'espace	Tétragonale P4 ₂ /mm	Tétragonale I4 ₁ /amd	Orthorombique Pbca
Paramètres de mailles (Å)	a : 4,5937 c : 2,9587	a : 3,784 c : 9,512	a : 9,184 b : 5,447 c : 5,145
Densité (g/cm ³)	4,27	3,89	4,12
Energie de la bande interdite (gap) eV	3	3,2	3,4
Indice de réfraction	2,605	2,561	2,581

Le motif de base de chaque structure est un octaèdre TiO₆ dans lequel l'ion Ti⁴⁺ est entouré de six ions O²⁻. Chaque structure cristallographique diffère par l'enchaînement et la compression des octaèdres. La structure de l'anatase résulte d'un arrangement tridimensionnel des octaèdres TiO₆ reliés par les arêtes, donnant naissance aux plans (100) et forment une structure tétragonale (figure I.8.a). Dans le rutile, les octaèdres de TiO₆ sont parallèles à l'axe c, donnant lieu aux plans (001) et forment une structure tétragonale (figure I.8.b). La Brookite, qui est une structure orthorhombique, est formée par un arrangement tridimensionnel d'octaèdres déformés reliés par des arêtes et des sommets (figure I.8.c) [17].

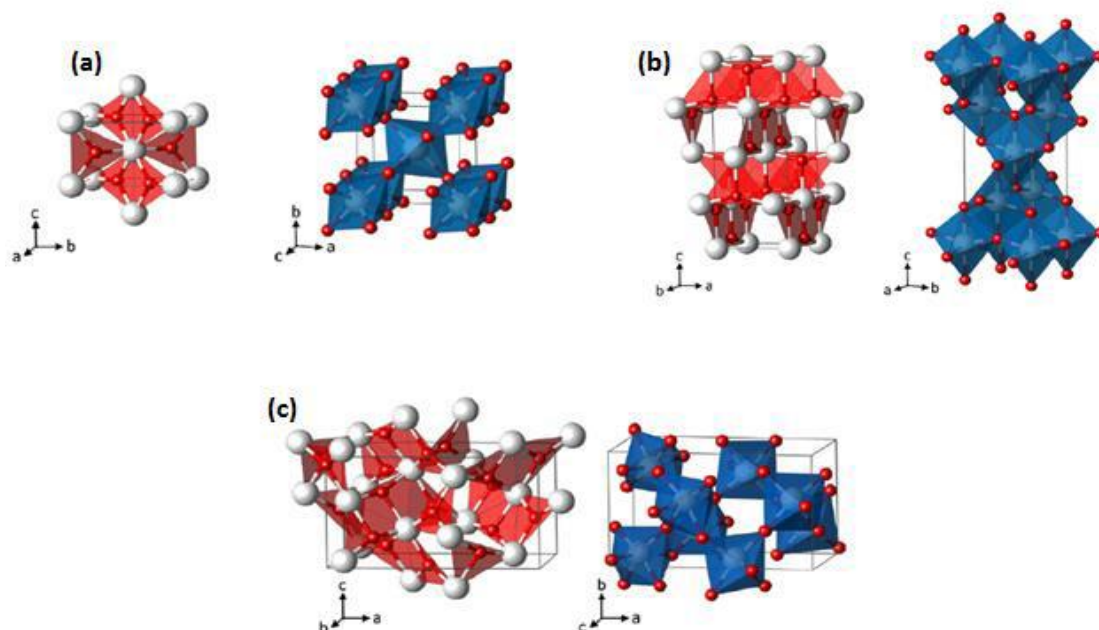


Figure I.8 : Structures cristalline de TiO_2 ; (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite[17].

I.4.2. Applications en catalyse hétérogène :

L'oxyde de titane est le photocatalyseur le plus étudié dans la littérature. Il peut permettre d'obtenir des rendements très élevés dans les réactions de dégradation photocatalytique de composés organiques telles que les colorants industriels [18] (par exemple, les pigments pour peinture [19]), les produits pharmaceutiques (telles que les dentifrices, la protection solaire) [19], et une autre application découlant des propriétés photocatalytiques du TiO_2 est la décomposition photocatalytique de l'eau découverte par Fujishima et Honda en 1972, qui conduit à la formation d'hydrogène (et d'oxygène). En effet, le potentiel redox de l'hydrogène (couple H^+/H_2) est juste en dessous du bas de la BC de TiO_2 et le potentiel de l'oxygène (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) est juste au-dessus du haut de la BV de TiO_2 . Les molécules d'eau sont donc réduites par les électrons pour former H_2 et oxydées par les trous pour former O_2 ce qui mène au final à la décomposition de l'eau [19].

Il a été établi que la photo-activité de l'anatase est supérieure à celle du rutile. TiO_2 anatase est un polymorphe stable à faible température, mais se reconvertit en rutile à des températures supérieures à $500\text{-}600^\circ\text{C}$ [18].

Le TiO_2 absorbe aux longueurs d'onde inférieures à 387 et 413 nm pour les formes anatase et rutile, respectivement. Degussa TiO_2 -P25 est l'oxyde de titane le plus largement utilisé dans la plupart des applications pour les réactions de dégradation photocatalytique. Il s'agit d'un mélange des deux phases anatase et rutile aux rapports 80 % et 20 %

respectivement. Le mélange des phases de brookite anatase a également donné une très bonne activité photocatalytique [18].

I.5. Le dioxyde de fer :

I.5.1. Propriétés structurales :

Les oxydes de fer sont très répandus dans la nature. On les trouve dans la croûte terrestre, dans l'eau et dans les organismes biologiques. Ils ont été utilisés dans l'industrie. Ces matériaux sont utilisés dans diverses applications telles que la photo-électrolyse de l'eau dans le domaine visible ou la réalisation de capteurs thermiques qui sont actuellement à l'étude. Les phases du système binaire Fe-O comprennent les formes principales du fer α -Fe et γ -Fe, la wustrie $Fe_{1-x}O_x$, les ferrites spinelles, y compris le Fe_3O_4 magnétique, et l'hématite α - Fe_2O_3 . Les phases α -Fe, Fe_3O_4 et α - Fe_2O_3 sont stables.

L'hématite (α - Fe_2O_3) est la forme la plus stable (car la plus oxydée) des oxydes de fer. Elle est de structure corindon. Cette structure doit son nom à α - Al_2O_3 qui cristallise dans le système rhomboédrique. La structure est constituée d'un empilement compact d'anions d'oxygène O^{2-} , les cations Fe^{3+} occupent les 2/3 des places octaédriques. Chaque cation Fe^{3+} est donc entouré de six anions O^{2-} (Figure I.9.a).

L'hématite résulte également du grossissement des grains d'oxyde de fer (Fe_3O_4 ou γ - Fe_2O_3) lors du traitement thermique : elle n'a pas de propriétés paramagnétiques.

La magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite (γ - Fe_2O_3) adoptent la structure spinelle, qui présente une symétrie cubique et qui a été mise en évidence pour la première fois par Bragg et Nishikawa, En 1915, par diffraction des rayons X. Les spinelles ont la formule chimique générale AB_2X_4 , où A et B représentent des cations et X des anions. Ils sont constitués de l'arrangement cubique à faces centrées des anions d'oxygène O^{2-} . La structure spinelle de la magnétite est de type AB_2O_4 (Figure I.9.b) où A sont les atomes en sites tétraédriques entourés de quatre ions O^{2-} et B les atomes en sites octaédriques entourés de six ions O^{2-} [20].

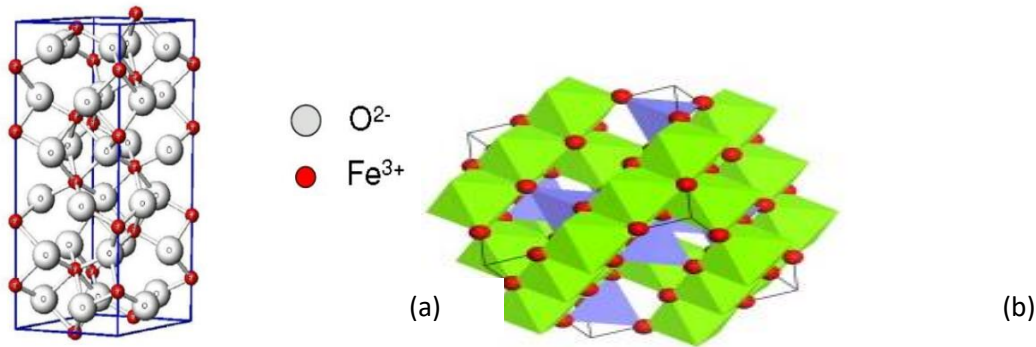


Figure I.9 :(a) structure cristallographique de l'hématite.

(b) Structure spinelle : les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge. La maille élémentaire est représentée en trait plein noir [20].

Nous présentons dans le (tableau I.2) l'essentiel des propriétés des différentes familles de dioxyde de fer.

Tableau I.2 : Quelques propriétés des oxydes de fer [20].

Nom	Formule Chimique	Structure cristallographique	Propriétés électroniques
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hexagonal (rhomboédrique) R3c (corindon) (Fe ³⁺) en sites octaédriques	Semi-conducteur (n) Gap = 2.2 eV
Magnétite	Fe ₃ O ₄	Cubique Fd 3m (spinelle inverse) Sites tétraédriques (Fe ³⁺) et octaédriques (Fe ²⁺ + Fe ³⁺)	Semi-conducteur (n ou p) Gap= 0.1 eV (demi-métal)
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cubique ou tetragonal Fd3m (Fe ³⁺) en sites octaédriques et tétraédriques	Semi-conducteur (n) Gap = 2.01 eV
Wüstite	Fe _{1-x} O	Cubique Fm3m	Semi-conducteur (n) Gap = 2.3 eV

I.5.2. Applications en catalyse hétérogène :

Le processus photocatalytique est basé sur l'excitation du matériau semi-conducteur (TiO_2 : Fe_2O_3 , ZnO ...etc) par un rayonnement lumineux d'une longueur d'onde inférieure à 385 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite.

L'oxyde fer (III) dans la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est chimiquement stable en solution aqueuse, et également privilégiée pour les applications photocatalytiques. Cet oxyde possède des propriétés semi-conductrices et est polyvalent.

Cependant Aroutiouniam et al. [21] ont reporté que pour les applications photo-électrochimiques, comme la décomposition de l'eau sous irradiation solaire, l'oxyde de fer (III) est un mauvais semi-conducteur, ce qui peut être amélioré par un dopage avec des impuretés comme l'étain (Sn). Par ailleurs, après dopage, l'oxyde fer (III) devient un semi-conducteur de type n et sa photo-activité améliore le rendement des réactions d'oxydation de molécules organiques telles que le bleu acide. Xia et al. [22] ont constaté que le photocatalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ présentait une photoactivité remarquable comparable à celle du photocatalyseur standard. L'oxyde fer (III) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a également été utilisé pour la décomposition de l'eau en O_2 et H_2 en utilisant le laser avec une longueur d'onde de 355 nm. Cette étude a également prouvé que le composé $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fournit la plus grande activité dans la production d'oxygène via la décomposition de l'eau en présence d'ion (Fe^{3+}) comme accepteurs d'électrons [20].

I.6. Les catalyseurs à base d'oxydes mixtes de fer et de titane :

L'activité photocatalytique des catalyseurs TiO_2 dopés au Fe a été expliquée par l'hétérojonction formée entre les catalyseurs Fe/TiO_2 et les phases Fe/TiO_2 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Une augmentation de la teneur en ions dopants favorise la séparation électron-trou et donc la photoactivité. Cependant, au-delà d'un certain niveau, la couche de charge d'espace s'épaissit et la probabilité de recombinaison des porteurs augmente. Ainsi, il existe une valeur optimale à laquelle la photoactivité atteint un maximum. Les propriétés structurales et électriques des films minces de TiO_2 dopés au Fe ont également été étudiées. Dans une étude, Bally *et al.* ont préparé différentes quantités de films minces de TiO_2 dopés au Fe dans des conditions identiques. Même à une concentration élevée de Fe, les films minces sont restés transparents. La dispersion de la permittivité en fonction de la fréquence indique que la conduction électrique des films minces n'est pas homogène. L'influence de

l'atome de Fe dépend de la structure cristalline de l'oxyde. On a également constaté que l'introduction de Fe générerait plus de vacances d'oxygène dans l'anatase que dans le rutile. Une grande partie des accepteurs créés par les atomes de Fe ont été compensés par les vacances d'oxygène créées par les mêmes atomes de Fe. En outre, il a également été constaté que le rutile pur et le TiO₂ dopé au Fe présentaient une conductivité de type p plus élevée que les films minces de TiO₂ mixtes, anatase/rutile, dopés au Fe. Dans une autre étude, Singh *et al.* ont préparé des films minces de TiO₂ dopés au Fe nanostructurés par la méthode de revêtement par centrifugation sol-gel pour des applications dans le domaine de l'énergie, par la méthode sol-gel pour des études photoélectrochimiques. L'étude par diffraction X a montré que les films étaient polycristallins avec la phase anatase photoactive du TiO₂. Le dopage de Fe dans le TiO₂ a entraîné un déplacement du bord d'absorption vers la région visible du spectre solaire. L'énergie de la bande interdite observée a diminué de 3,3 à 2,89 eV en augmentant la concentration de dopage en Fe de 0 à 0,2 at%. Le TiO₂ dopé au Fe à 0,2 at% a présenté la densité de photo-courant la plus élevée d'environ 0,92 mA/cm² à une polarisation externe nulle. Il a également été établi que la position du niveau de fermi et la densité de donneurs déterminée varient en fonction de la concentration de dopage. Bien que de nombreux articles publiés traitent des matériaux TiO₂ dopés au Fe, il existe des contradictions en ce qui concerne l'effet du dopage au Fe sur le photo-courant et le comportement photocatalytique du TiO₂. En outre, la corrélation structure-propriété-performance des poudres de TiO₂ dopées au Fe est à peine présentée et discutée dans la littérature [23].

I.7. Objectif du travail :

Dans ce travail, nous tentons de préparer par voie hydrothermale un aluminophosphate imprégnés à l'oxyde mixte de fer et de titane. Ces matériaux seront caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie UV-Visible à réflexion diffuse. L'utilisation de ces techniques vise à connaître les propriétés structurales, morphologiques et optiques des différents solides obtenus.

Références Bibliographiques :

- [1] P, Buchwalter, Thèse de doctorat, université de Haute Alsace, 2003.
- [2] K, Tawbi, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 2012.
- [3] A. Abidet, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, 2013.
- [4] H. Hentit, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2008.
- [5] A. Boudia, Mémoire de magister, Université d'Oran, 2009.
- [6] N. Djamel, T. H. Boumediene et A. Samira, "Elaboration et caractérisation de matériaux microporeux de types NaA et NaX", November 2018
- [7] M. Djilali, Thèse de doctorat, Université d'Oran, 2012.
- [8] L. Roué, E. Briot, F. Bedioui, « synthèse critique de la caractérisation électrochimique de zéolithes et d'aluminophosphates chimiquement modifiés », CNRC, Canada, 1998.
- [9] B.Abbad, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2014.
- [10] G. Poulet, P. Sautet et A. Tuel, Compréhension et précisions des mécanismes d'hydratation des aluminophosphates, l'actualité chimique-janvier 2005-n°282, p 18-26, 2003.
- [11] A.Azzouz, « physico-chimie des tamis moléculaires », Ed. OPU, Algérie, 1994.
- [12] L.Geng, H. Dong, X. Liu et B. Zhang, School of Chemical Engineering and Thechnology, Tianjin University, Tianjin 300350, China, molecules, 2018, 23, 1127, p 14, 2018.
- [13] É. Bordes-Richard, "La catalyse hétérogène," *Actual. Chim.*, 392 (2015) 39
- [14] L. Barthe, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2007.
- [15] H. Hentit, K. Bachari, M.S. Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J.C. Jumas, *J. Mol. Catal, A. Chem*, 275(2007)158
- [16] S. Larbaoui, H. Hentit, A. Bentouami, C. Belayachi, A. Boudiema, K. Bachari, MT. Sougrati, *PE Lippens, Microporous mésoporous Materials* 332(2022)111709
- [17] I.Naboulsi, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2017.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIE

- [18] N. Hadj Salah, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2006.
- [19] P. Simon, Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, 2011.
- [20] A. Bazine, Mémoire de magister, Université des Freres Mentouri-Constantine 1, 2017.
- [21] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, H.R. Hovhannisyan, Heli Wang, John A. Turne, *Solar Energy*. 81 (2007)1369.
- [22] Huili Xia, Huisheng Zhuang, Tao Zhang, Dongchang Xiao, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1126–1128.
- [23] I. Ganesh, Polkampally P. Kumar, Abhishek K. Gupta, Panakati S.C. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham, G. Sundararajan, Laboratory for Photoelectrochemical (PEC) Cells and Advanced Ceramics, International Advanced Research Centre for Powder Metallurgy and New Materials (ARCI), Balapur PO, Hyderabad-500005, A.P., India, 2012.

CHAPITRE II

Synthèse des catalyseurs et techniques de caractérisation

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Dans ce chapitre, nous présenterons la méthode de préparation de nos catalyseurs ainsi que les techniques employées pour leur caractérisation.

Les catalyseurs préparés dans ce travail sont des composites à base d'oxydes mixtes de fer et de titane (à différents taux) imprégné sur un tamis moléculaire microporeux de type silico-aluminophosphate (SAPO₄₋₅) dans la phase AFI (aluminophosphate 5).

II.1. Préparation des Matériaux :

La synthèse du tamis moléculaire utilisé comme support de catalyseur, à savoir, le SAPO₄₋₅, s'est faite par voie hydrothermale.

II.1.1. La synthèse hydrothermale :

❖ Principe :

Les synthèses par voie hydrothermale se font à une température généralement inférieure à 220°C et supérieure à 100 °C et à une pression autogène inférieure à 20 bars, pendant une durée allant de quelques heures à quelques jours. Le mélange réactionnel appelé communément « gel », doit contenir :

- ✓ une source d'élément T (Si, Al...) formant la charpente zéolithique,
- ✓ un agent minéralisateur (ions OH⁻ ou F⁻),
- ✓ un agent structurant qui peut être un cation alcalin, alcalino-terreux, un cation ou une molécule organique (ex cations alkyl- ou aryl-ammonium, amines, alcools...)
- ✓ un solvant (le plus souvent L'eau).

Initialement, il s'agit de former un gel ou hydrogel à partir d'espèces solubles. Ce gel constitue un réservoir de réactifs, qui se dissout pour former des unités constructives de la charpente aluminophosphate. Le transport des espèces siliciques ou aluminiques de la phase solide du gel vers la solution est assuré par l'eau ou parfois des agents minéralisateurs (OH⁻ ou F⁻). Le mécanisme de nucléation a lieu directement en solution et la croissance des nucléés s'effectue par l'incorporation d'espèces solubles présentes en solution [1].

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

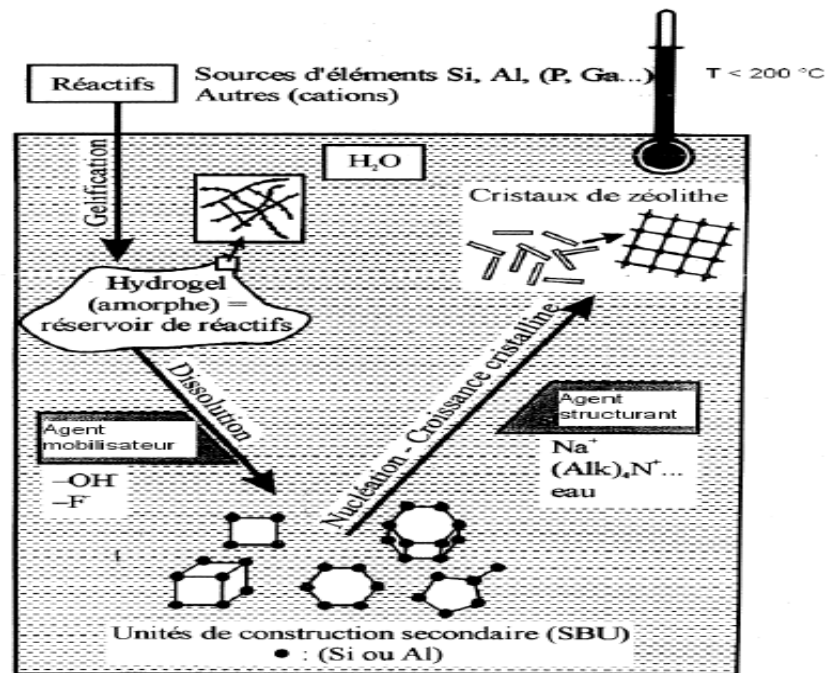


Figure II.1 : Représentation schématique du mécanisme réactionnel durant la synthèse hydrothermale [1].

❖ Méthodes :

Les étapes suivies pour la synthèse du SAPO₄₋₅ sont représentées schématiquement sur la figure II.1.

○ Préparation du gel aluminophosphate :

La formation d'aluminophosphates et de leurs dérivés se fait généralement dans un milieu complexe contenant de l'eau ainsi que des agents aluminiques, phosphoriques et structurants. Le mélange réactionnel de départ se présente comme suit :



Où :

R est le structurant organique (amine aliphatique, cyclique, aromatique..),

Me : est le métal inséré,

a, *b* et *d* sont toujours différents de 0

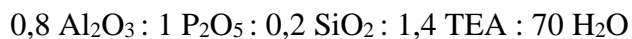
Le mélange réactionnel, appelé hydrogel, préparé dans ce travail comprend :

- ✓ un solvant (l'eau)
- ✓ une source d'aluminium,
- ✓ une source de silicium

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

- ✓ une source de phosphore
- ✓ un agent structurant.

Les coefficients stœchiométriques du mélange réactionnel du départ sont comme suit :



Le tableau II.1 regroupe les réactifs employés pour la synthèse.

Tableau II.1 : réactifs employés pour la synthèse.

Élément	Réactif	Pureté	Fournisseur
<i>Aluminium</i>	Isopropylates d'aluminium $\text{Al}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]$	98%	Fluka
<i>Phosphore</i>	Acide phosphorique H_3PO_4	85%	Prolabo
<i>Silicium</i>	Gel de silice	99 %	Aldrich
<i>Structurants organique</i>	Triéthylamine	98%	Fluka

➤ Nature du solvant :

Les synthèses en milieu aqueux sont les premières à avoir été réalisées. L'eau sert de solvant pour le mélange réactionnel. Elle permet la dissolution du gel contenant les éléments de la charpente et facilite la mobilité des espèces actives et leur arrangement autour de l'agent structurant lors de la cristallisation. Il peut également jouer le rôle d'agent structurant. Un tel effet a été démontré lors de la synthèse de l'aluminophosphate, où l'eau guidant la croissance du matériau est piégée dans la structure [2].

Il convient de noter que les quantités d'eau contenues dans les différents réactifs utilisés, doivent être prises en compte lors de la synthèse. Par exemple un acide orthophosphorique à 85% contient 61,6% en masse de P_2O_5 et 38,4% d'eau.

✓ *Source d'aluminium* :

L'isopropylate d'aluminium est la source d'aluminium utilisée dans notre travail. Une autre source telle que l'hydroxyde d'aluminium hydraté (pseudobohémite) peut également être utilisée.

✓ *Source de phosphore* :

La source de phosphore utilisée est l'acide phosphorique (H_3PO_4) à 85% de pureté.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

✓ *Source de silicium :*

Le gel de silice est utilisé comme source de silicium

✓ *Rôle et nature de l'agent structurant :*

La synthèse de matériaux microporeux nécessite la présence d'un agent structurant inorganique (Cations alcalins ou alcalino-terreux) ou organique (amines, alcools, etc.). Dans notre cas, nous avons utilisé la triéthylamine (TEA) [2]. Ces espèces agissent comme de véritables empreintes moléculaires (Templates ou agents structurants) autour desquelles la substance minérale cristallise. L'effet structurant (effet "Template") est obtenu par :

- Une pré-organisation des espèces minérales autour de l'entité organique et/ou une orientation de la cristallisation par adaptation à la forme et à la symétrie de l'entité organique.
- La stabilisation des éléments constitutifs de l'entité minérale.

Après la synthèse, les espèces organiques sont piégées dans la porosité et le matériau poreux est obtenu après leur extraction ou leur élimination par calcination. Les agents structurants organiques doivent conserver leur intégrité dans les milieux réactionnels. Ils doivent donc présenter une bonne stabilité chimique et thermique [2].

○ *Cristallisation :*

Cette étape est la plus importante dans la préparation des aluminophosphates microporeux et de leurs dérivés. Suite à la réaction de condensation entre les espèces présentes, les premiers anneaux tétraédriques se forment dans l'hydrogel amorphe, formant des cages et des cavités. Ceux-ci construisent progressivement la structure cristalline en se propageant dans les trois directions spatiales autour de l'agent structurant organique.

Dans la synthèse hydrothermale du SAPO₄₋₅, la cristallisation a lieu dans un réacteur en acier inoxydable garni de polytétrafluoroéthylène inerte et dense à une température 200°C pendant 24 heures. Après cette étape, deux phases sont obtenues : une phase cristalline de silicoaluminophosphate et une phase liquide.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

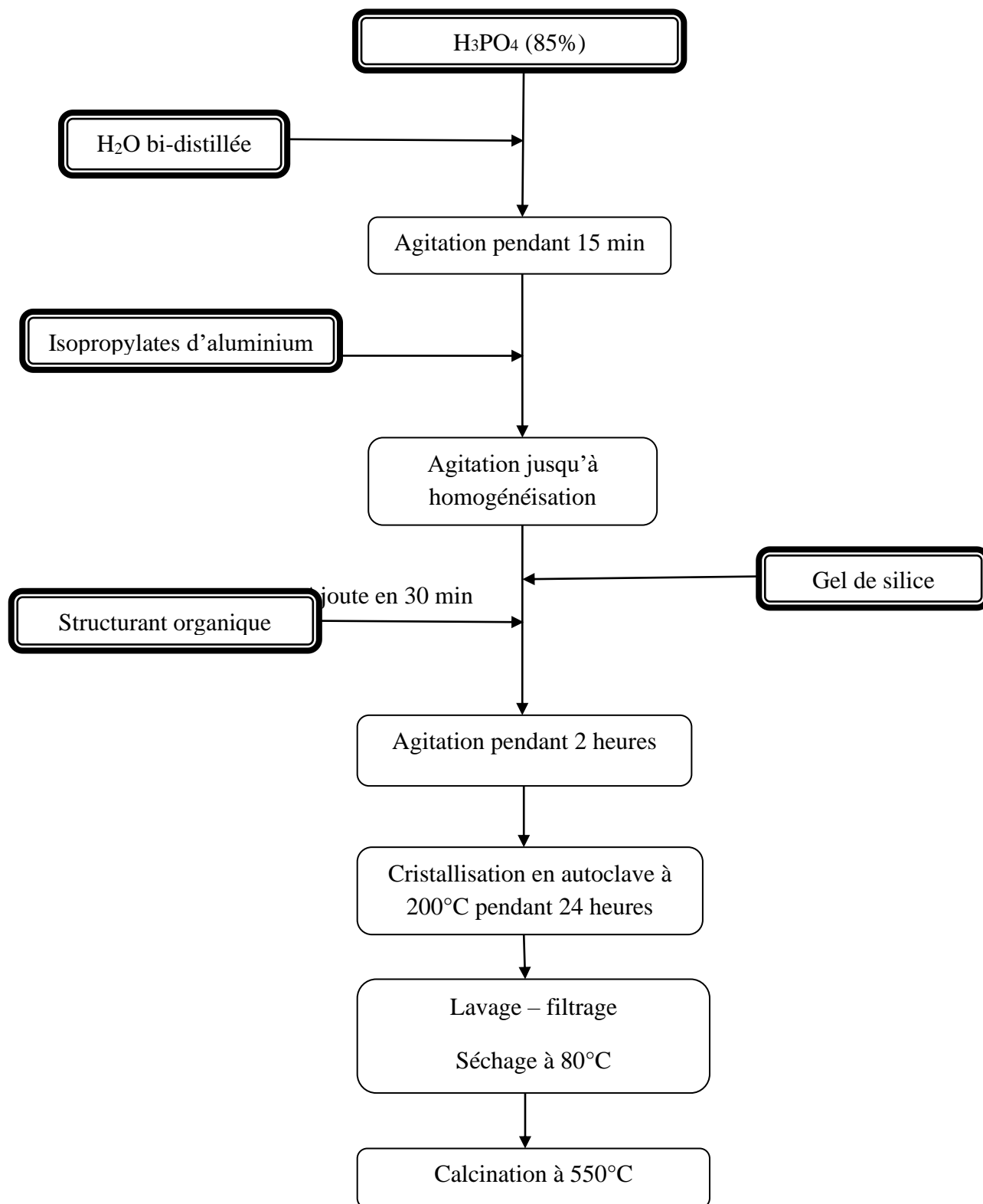


Figure II.2 : Protocole de synthèse du SAPO4-5

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

➤ **Lavage et séchage :**

A la fin de la cristallisation hydrothermale, les cristaux sont filtrés et lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée pour neutraliser le milieu. La mesure du pH est un bon indicateur de la fin du processus de lavage. La poudre obtenue est ensuite séchée pendant une nuit à 80°C dans une étuve.

➤ **Calcination :**

La calcination a lieu à la fin de la chaîne de traitement. Elle est effectuée sous air. La température est augmentée à un rythme de 1°C/min jusqu'à une valeur de 550°C et maintenue pendant 6 heures. Ce traitement thermique assure l'élimination de l'agent structurant et des molécules d'eau incorporées dans la charpente. On obtient alors les composés déshydratés qui se réhydratent à température ambiante et à l'air.

II.1.2. L'imprégnation des catalyseurs :

❖ **Principe :**

Lors de l'imprégnation, le support est mis en contact avec la solution contenant le précurseur métallique (sels métalliques, oxydes ou hydroxydes métalliques, complexes organométalliques...) pendant un certain temps, suivi d'un séchage puis d'une calcination du mélange. Dans ce travail, le précurseur métallique est obtenu à partir d'un complexe organométallique de titane et d'un sel ferreux.

L'utilisation de complexes organométalliques dans le processus d'imprégnation permet une meilleure interaction avec le support. Ainsi, les nanoparticules du catalyseur obtenues sont plus solidement ancrées sur le support, ce qui limite leur agglomération. Cependant, la manipulation de ces complexes organométalliques impose des limitations non négligeables au procédé. En effet, ces composés sont souvent très sensibles à l'air et à l'eau, dont la présence, même à l'état de traces, peut conduire à leur décomposition prématurée. Leur utilisation nécessite parfois de travailler dans une atmosphère contrôlée tout au long du processus de synthèse.

❖ **Méthodes :**

Les réactifs utilisés pour préparer le catalyseur à base d'oxyde mixte de fer et titane imprégné sur le SAPO₄₋₅ sont regroupés dans le tableau II.2. Le protocole d'imprégnation est schématisé sur la figure II.3.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Tableau II.2 : Réactifs employés pour la synthèse des catalyseurs imprégnés.

Éléments	Précurseurs	Sources de métaux
Fer	Fe ₂ O ₃	Chlorure de Fer (FeCl ₂ , 4H ₂ O)
Titane	TiO ₂	Isopropylate de Titane Ti{(CH ₃) ₂ CHO} ₄
Support	SAPO₄₋₅	
Solvant	Ethylèneglycol	

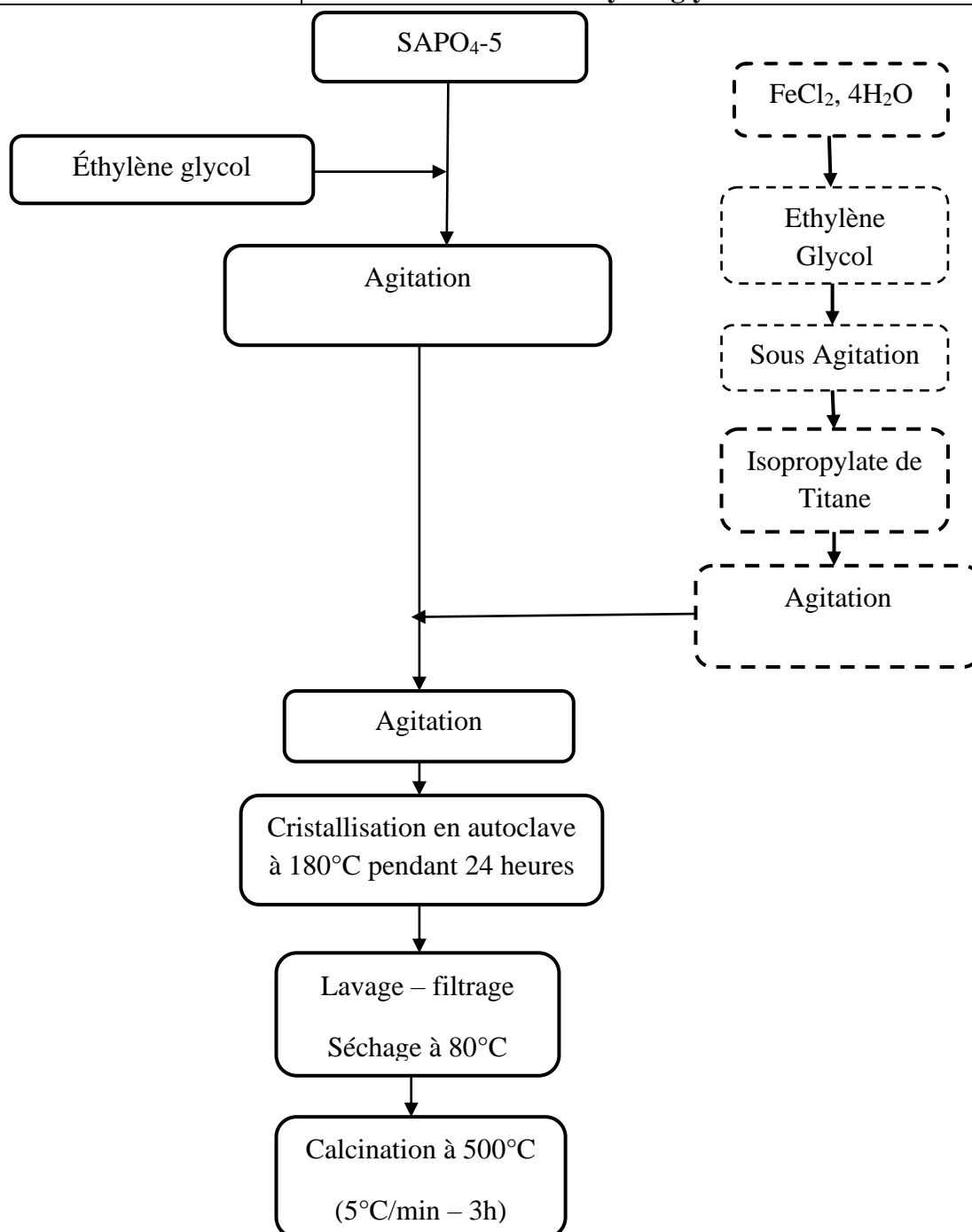


Figure II.3 : Schéma de synthèse des catalyseurs supportés.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Une quantité de 2,5 g du support (SAPO₄₋₅) est introduite dans 60 ml d'éthylène glycol et laissée sous agitation pendant quelques heures. En parallèle, des quantités de FeCl₂.4H₂O et d'isopropylate de titane sont dissoutes dans 30 ml d'éthylène glycol et laissées sous agitation pour quelques heures. Les deux solutions sont ensuite mélangées et maintenues sous agitation pendant 2 h. Le mélange transféré vers l'autoclave est placé dans l'étuve à une température de 150°C pendant 24 heures. Le contenu de l'autoclave est séparé et lavé, par centrifugation, et le solide obtenu est séché pendant une nuit à 80°C puis calciné à 500°C pour l'élimination de la phase organique.

Nous avons produit des catalyseurs à base d'oxyde mixtes de fer et de titane sur SAPO₄₋₅ avec une masse de 25, 50 et 75% de titane. Ces catalyseurs sont désignés comme suit : TiO₂-25%, Fe-75%/SAPO₄₋₅, TiO₂-75%, Fe-25%/SAPO₄₋₅, TiO₂-50%, Fe-50%/SAPO₄₋₅.

II.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

Après leur élaboration, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X. Cette technique permet d'identifier les phases cristallines en présence dans le matériau et de déterminer leurs caractéristiques cristallographiques.

II.2.1. Principe :

La matière cristalline est organisée sur une grande échelle. Les atomes qui la composent disposés en rangées régulières et forment des familles de plans. Ces plans sont ordonnés selon des indices h, k et l (indices de Miller). Lorsque les rayons X interagissent avec la matière, certains sont simplement diffusés, tandis que d'autres sont diffractés.

Chaque atome du réseau devient alors une source secondaire et diffuse les rayons dans toutes les directions. Il peut en résulter des interférences. Cependant, pour que cette interférence soit constructive et présente une intensité de diffraction, elle doit être déphasée de $2n\pi$, où n est un nombre entier non nul. Bragg a démontré que la longueur d'onde du faisceau incident doit être un multiple de la différence de chemin (rouge et vert sur la Figure II.3) entre deux faisceaux diffractés pour qu'une diffraction des rayons X sur un cristal puisse avoir lieu, selon la loi qui porte son nom [3] :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$

Où,

n : Ordre de diffraction (un entier non nul).

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

λ : la longueur d'onde du rayon incident.

d_{hkl} : la distance entre deux plans atomiques d'une même famille.

θ : l'angle entre le rayon incident et le premier plan réticulaire.

Cette loi est illustrée sur la Figure II.4. On constate que pour la diffraction au niveau du réseau cristallin, la longueur d'onde doit être de l'ordre de grandeur de la distance interatomique [3].

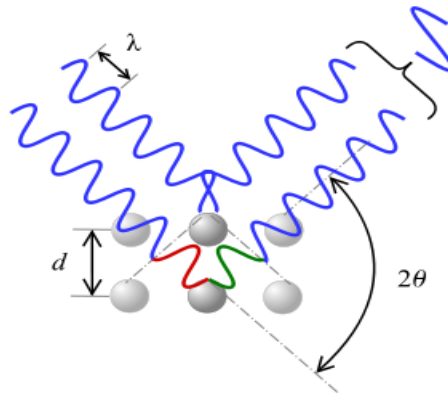


Figure II.4 [3] : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance interréticulaire entre eux familles de plans atomiques, et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident).

Chaque famille de plans qui diffracte conduit à une raie de diffraction sur le diffractogramme, à un angle 2θ qui dépend de la distance interatomique d_{hkl} .

II.2.2. Programme d'enregistrement :

La source des rayons X est généralement une plaque de cuivre (ou de chrome ou de cobalt) appelée anticathode. Les rayonnements (K_α et K_β) sont produits en bombardant l'anticathode d'électrons, qui sont eux-mêmes émis et accélérés par l'application d'une tension électrique entre la source d'électrons (par exemple, un filament de tungstène) et l'anticathode. Ces rayons X, avant de frapper l'échantillon, peuvent être traités par un monochromateur, qui ne conserve qu'une seule longueur d'onde du faisceau initial, au détriment de l'intensité du signal reçu par le détecteur [3].

Lorsque les faisceaux frappent l'échantillon, ils sont réfléchis et diffractés vers un détecteur. On obtient un diffractogramme, qui est une fonction $I = f(2\theta)$, où I est l'intensité, et θ l'angle du faisceau incident avec l'échantillon (Figure II.5) [3].

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

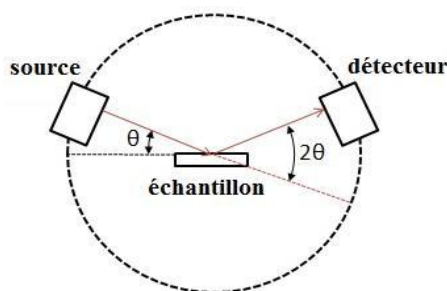


Figure II.5: Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X [3].

L'exploitation du diffractogramme permet entre autres d'identifier une phase préexistante par la position 2θ et l'intensité relative des raies, d'affiner une structure par la méthode de Rietveld, voire de la résoudre préalablement pour les données à hautes résolutions mais à paramètres de maille pas trop grands, ou dans le cas d'un mélange de remonter aux quantités relatives des phases présentes dans l'échantillon. La simple mesure de la largeur de raie à mi-hauteur (FWHM) permet de calculer la taille moyenne des cristallites (domaines de diffraction) à l'aide de la formule de Scherrer [3].

Dans ce travail, les diffractogrammes ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre à poudre Philips X'Pert, utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda = 1,5418\text{\AA}$). L'enregistrement de données est effectué sur un domaine angulaire compris entre 3° et 80° en 2θ avec un pas de $0,033^\circ$ et un temps de comptage par pas de 1,4 secondes.

II.3. Spectrométrie UV-visible –domaine spectral :

La réflexion diffuse est le phénomène de diffusion d'une lumière incidente focalisée par un matériau composé de fines particules. Elle peut être considérée comme le résultat de réflexions, réfractions et diffractions multiples de particules orientées de manière aléatoire. Dans la réflexion diffuse, le faisceau UV-Vis est dirigé sur un plat contenant le mélange transparent échantillon-matrice (par exemple, KBr). Le rayonnement UV-Vis interagit avec les particules et provoque une diffusion par l'échantillon au long du trajet du faisceau. Un miroir collecte cette énergie diffusée vers le détecteur du spectromètre [4].

Le signal est alors exprimé en % de réflectance par rapport à la «réflectance 100% » obtenue avec un échantillon « blanc » considéré comme 100% réfléchissant.

Pour les échantillons dont la surface n'est pas homogène ou rugueuse, ou pour les poudres, il s'agit en fait d'une réflexion « diffuse » [4].

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

II.4. Structure électronique d'un atome :

Un atome est décrit par les propriétés de ses électrons : la répartition spatiale autour du noyau (en d'autres termes, la forme du nuage électronique ou orbitale) et l'énergie.

Ces deux paramètres sont déterminés par une équation (Équation de Schrödinger) dont les solutions sont appelées fonctions d'onde. Les fonctions d'onde ont 4 composantes, les nombres quantiques n (entier, indique l'énergie de l'électron), l (indique la forme de l'orbitale de l'électron ; selon la valeur de l , les orbitales sont désignées par les lettres s , p , d , ...), le nombre quantique m est le nombre de spin s . Les valeurs de ces 4 nombres déterminent complètement l'état et l'énergie de chaque électron, c'est-à-dire que si 2 électrons ont les mêmes valeurs pour n , l et m ils ont nécessairement des valeurs différentes pour s (principe d'exclusion de Pauli) [5].

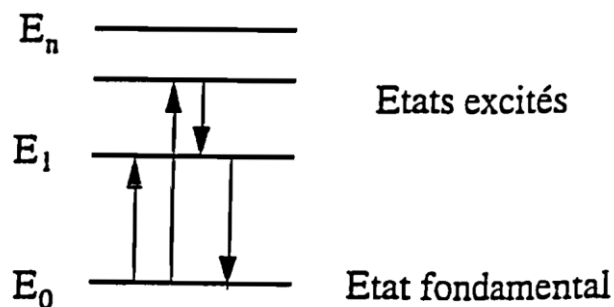


Figure II.6 : Schéma montrant le passage d'un électron de l'état de repos à un état d'énergie supérieur (état excité). L'électron peut revenir à son niveau de base en une ou plusieurs étapes [5].

L'énergie d'un électron est représentée par des nombres quantiques. Ces nombres sont des entiers, ce qui signifie que l'énergie d'un électron ne peut prendre que des valeurs discrètes : L'énergie est quantifiée. Pour passer d'un état énergétique 0 à un niveau supérieur 1, distinct de E (phénomène appelé transition), l'électron doit donc accumuler suffisamment d'énergie. C'est ce qui se passe lors du phénomène d'absorption : un rayonnement lumineux avec une énergie $\Delta E = E_1 - E_0$ peut faire passer l'électron du niveau 0 vers le niveau 1. Ces transitions obéissent à des règles de sélection (certaines transitions sont autorisées d'autres sont interdites) [5].

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

II.5. Règles de sélection :

Les transitions électroniques en spectrométrie UV-Visible suivent des conditions précises appelées « règles de sélection » citées ci-dessous :

- L'énergie nécessaire pour le passage d'un électron doit être quantifiée et vérifiant la loi de Bohr $\Delta E = h\nu$. Bien que cette condition ne soit pas suffisante, elle est tout de même nécessaire.
- Le moment de transition R_{nm} doit être non nul [6] : $R_{nm} = \int \psi_n^* T \psi_m d\tau \neq 0$ où
 ψ_n^* : Fonction d'onde de l'état initial de l'électron – état fondamental
 ψ_m : Fonction d'onde de l'état final de l'électron – état excité
T : Opérateur du moment de transition – Moment dipolaire électrique $\vec{T} = \vec{P}$

(Pour une activité en UV-Visible)

$d\tau$: L'intégrale est faite sur l'espace entier

Cette relation montre que la variation du moment dipolaire électrique est une condition à respecter pour avoir une activité dans la spectrométrie UV-Visible.

- Les orbitales impliquées dans ce processus sont telles que $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$.
Autrement dit, le photon absorbé fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron sans faire changer son spin [7].

II.6. Les transitions électroniques entre les niveaux d'énergie dans une molécule :

II.6.1. Transition dans les molécules organiques :

Les transitions électroniques correspondent au transfert d'électrons depuis des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. Il existe trois types d'orbitales moléculaires à l'état fondamental : liante (π), liante (σ) et nonliante (n) et deux types d'état excités : anti-liante (π^*), et anti-liante (σ^*), où les transitions sont observées dans le domaine UV-visible. La figure II.7 montre les différents types de transitions [8].

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

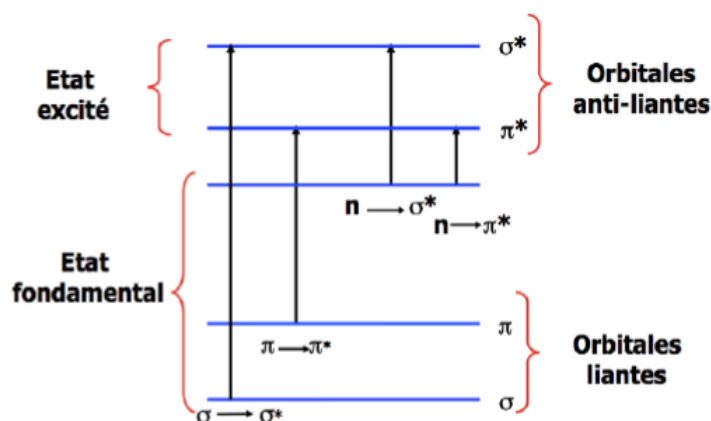


Figure II.7: Les types de transitions [8].

a. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$:

La grande stabilité des liaisons dans les composés organiques se traduit par une grande distance entre les niveaux des orbitales frontières correspondantes. Cette transition d'un électron d'une OM liante à une OM antiliante σ^* nécessite beaucoup d'énergie ; elle est intense et située dans l'UV lointain, vers 130 nm [9].

b. Transition $n \rightarrow \sigma^*$:

Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet n) des atomes O, N, S, X à un niveau σ^* est observé pour les alcools vers 180 nm, pour les amines vers 220 nm, pour les éthers vers 190 nm ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition d'intensité moyenne, se situe à l'extrême limite du proche UV [9].

c. Transition $n \rightarrow \pi^*$:

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π^* . Ce type de transition est rencontré, dans le cas des molécules qui comportent un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 280 nm [9].

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

d. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée, conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence de substituant hétéroatomiques [9].

II.6.2. Transition dans les complexes des métaux de transition :

Tous les éléments de transition peuvent former facilement des composés de coordination ou des complexes. Un complexe contient un ou plusieurs atomes centraux M qui sont coordonnés (liés) par les ligands L (atomes, molécules ou ions), dont le nombre ou coordinence (nombre de liaisons métal-ligand M-L), peut être variable et conditionne la géométrie de ces espèces [8].

Les transitions électroniques dans un complexe renfermant un ligand saturé ou insaturé peuvent être entre orbitales atomiques d du même métal ou entre ligand et métal et inversement [8].

a. Transitions d-d :

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à la levée de dégénérescence des orbitales *d* qui aboutit à une différence d'énergie ΔE . L'ordre de grandeur de cette énergie correspond souvent à la gamme du visible et est à l'origine de nombreux pigments minéraux [8].

II.6.3. Transition de transfert de charge :

Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant lorsqu'il entre en contact avec une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme de type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron d'une orbitale de liaison de donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale libre de l'accepteur (l'électrophile) à un niveau d'énergie proche. Cette transition est appelée transition de transfert de charge [10].

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

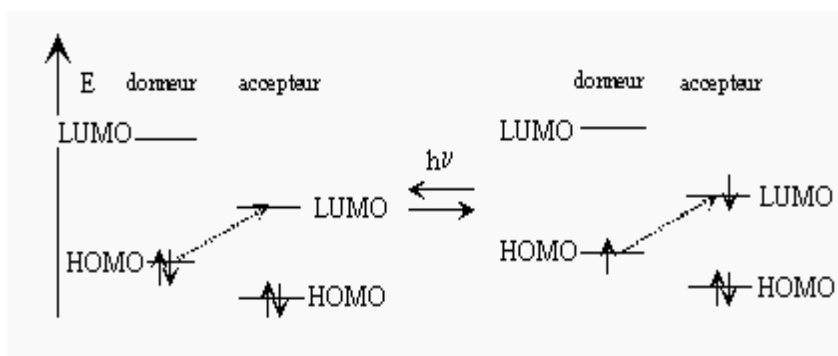


Figure II.8 : Mécanisme de transfert donneur-accepteur [9]

HOMO : haute orbitale occupée

LUMO : Basse orbitale vide

La position de la bande d'absorption correspondante dépend du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur ; la valeur de E pour une telle transition est généralement très grande [10].

II.7. Spectroscopie UV-visible en réflexion :

La spectroscopie de réflexion repose sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Comme le chromophore absorbe une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré avant la réflexion, il est possible d'obtenir des informations sur la nature du matériau analysé. Cette technique est actuellement largement utilisée pour la caractérisation qualitative et la détermination de l'identité des espèces. L'évaluation quantitative d'un colorant absorbé ou greffé sur un matériau support a également été abordée [11].

II.7.1. Le mode réflexion :

Lorsqu'un faisceau lumineux frappe une surface, il peut être partiellement transmis et/ou réfléchi. Si l'échantillon est suffisamment épais, la partie transmise est nulle et seule la partie réfléchie est observée. L'analyse par réflexion diffuse est réalisée dans ces conditions. Il existe différents types de réflexion de la lumière (figure II.5.)

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

a. La réflexion spéculaire (RS) :

Lors de la réflexion spéculaire (RS), le rayonnement réfléchi a la même composition spectrale que le rayonnement incident. Si le rayonnement est réfléchi avec le même angle que rayonnement incident, on parle de réflexion spéculaire vraie (RSV) [11].

b. La réflexion diffuse (RD) :

La réflexion diffuse (RD) trouve son origine dans les rayonnements qui, après avoir pénétré plus ou moins profondément dans le matériau, ressortent de celui-ci avec des directions quelconques. Dans ces conditions le rayonnement a pu être absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbées à sa surface [11].

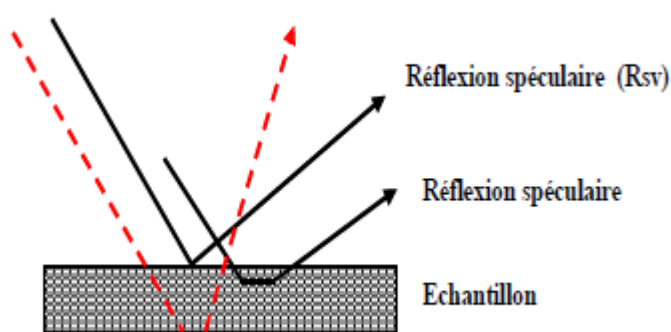


Figure II.9 : Description des trois types de réflexions observées pour un échantillon pulvérulent [11].

II.7.2. Spectroscopie à réflexion diffuse-instrumentations :

Le principe du spectromètre est illustré à la figure II.10. Le rayonnement dans le visible et infrarouge proche (1100-340 nm) est produit par une lampe de type tungstène halogène, le rayonnement ultraviolet (340-200 nm) est émis par une lampe au deutérium [8].

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

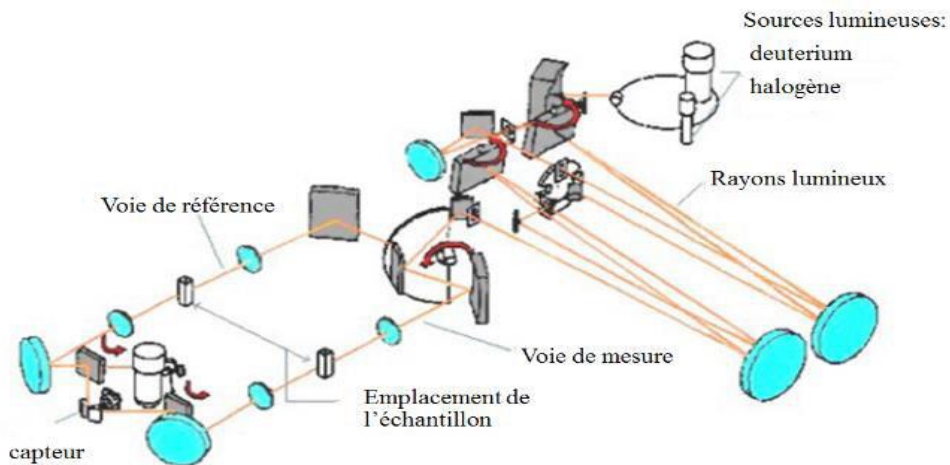


Figure II.10 : Schéma de principe d'un spectromètre à réflexion diffuse [8].

Pour les mesures en mode réflexion, le spectromètre est équipé d'un composant optique appelé sphère d'intégration. Il s'agit d'une cavité revêtue intérieurement d'une peinture qui présente une réflectance diffuse élevée et des ouvertures d'entrée et de sortie relativement petites. Pour les applications dans le domaine visible, le revêtement le plus couramment utilisé est le sulfate de baryum blanc (BaSO_4) [8].

Il existe deux configurations pour mesurer la réflectance qui incluent ou non la composante spéculaire (figure II.11). Dans la position "S + D", lorsque l'échantillon est incliné de $3^\circ 20'$ par rapport à la normale, tous les rayons réfléchis sont injectés dans la sphère. De cette façon, on mesure la réflexion totale. En position "D", les faisceaux spéculaires réfléchis perpendiculairement des deux côtés de l'échantillon sont renvoyés dans la direction du flux incident. De cette façon, seuls les flux diffus sont récupérés [8].

Alternativement, et pour chaque longueur d'onde, un faisceau incident frappe l'échantillon, puis le faisceau de référence et l'halo de la sphère. Deux détecteurs situés au sommet de la sphère enregistrent l'énergie diffusée par les deux faisceaux. Les détecteurs fonctionnent selon la longueur d'onde. Pour le domaine du proche infrarouge, une cellule PbS est utilisée. Pour le domaine visible et ultraviolet, on utilise un photomultiplicateur [8].

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

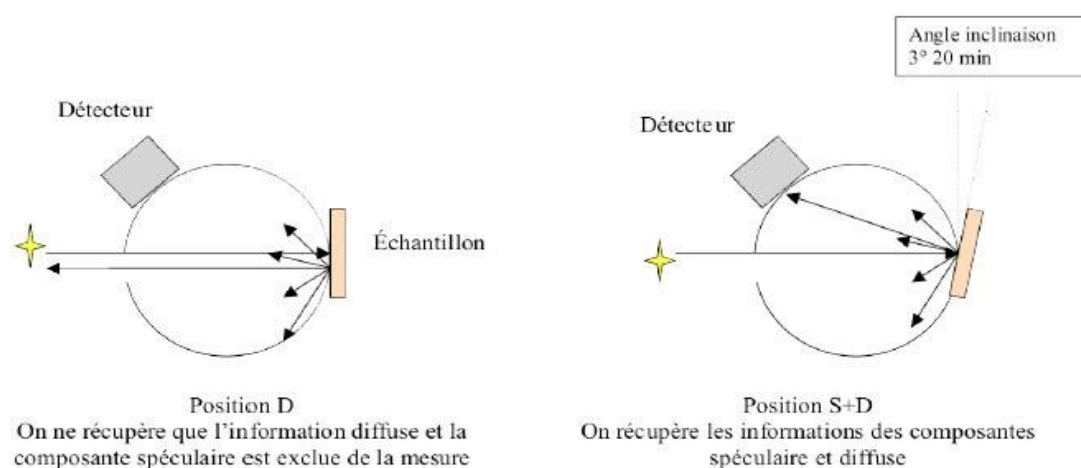


Figure II.11: Configurations des mesures en réflexion [8].

Pour les mesures spectrométriques de la réflexion diffuse, nous avons utilisé dans ce travail, un spectromètre double faisceau UV-Visible-PIR à deux faisceaux (200-1100 nm) de type Specord 200 Plus (figure II.12), équipé d'une sphère d'intégration de 10 cm de diamètre. L'intérieur de la sphère est recouvert d'halon (polytétrafluoroéthylène). L'halon a la propriété de réfléchir à 100% du rayonnement provenant d'une grande partie de la zone d'étude. Cela nous a permis de l'utiliser comme référence [8].



Figure II.12 [8]: Spectromètre Ultraviolet-visible Specord200 PLUS (Centre de Recherche en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), Bousmail).

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

II.7.3. Le spectre en réflexion diffuse :

Dans un spectre de réflexion diffuse, il faut distinguer le fond continu (ou ligne de base) et les bandes d'absorption. Les bandes d'absorption sont dues à des phénomènes électroniques dans le domaine UV-Visible. Le fond continu est considéré comme une combinaison de phénomènes tels que la réflexion spéculaire, la diffusion multiple ou l'absorption de matériaux à signature constante. La réflexion diffuse prend en compte ces deux types de paramètres. Il s'agit donc d'un phénomène complexe [8].

Actuellement, il n'existe pas de modèle qui explique entièrement les spectres d'échantillons naturels. Un modèle couramment utilisé est la théorie de Kubelka-Munk, un traitement statistique empirique dont le formalisme a été décrit par Wendlandt et Hecht (1966) et Frei et Mac Neil (1973), entre autres [8].

La figure II.13 représente les spectres de réflectance diffuse du SAPO₄₋₅ entre 250 et 800 nm.

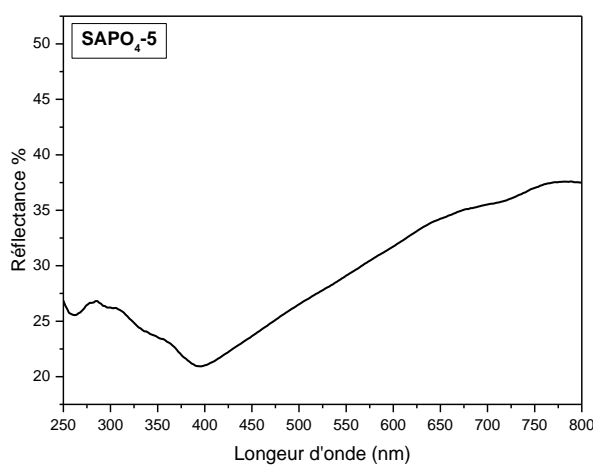


Figure II.13: Spectre de variation de l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour le SAPO₄₋₅.

II.8. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique traditionnelle d'analyse de la surface des échantillons. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

La morphologie est déterminée par l'enregistrement d'électrons secondaires (SE), qui sont à l'origine du contraste topographique [12].

La composition est déterminée d'une part par imagerie électronique rétrodiffusée (ESR), qui fournit un contraste de la composition chimique, et d'autre part par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), qui fournit une analyse semi-quantitative de la composition chimique de l'échantillon [12].

❖ Principe :

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon, électrons secondaires, émissions de rayons X et électrons rétrodiffusés.

L'émission d'électrons secondaires (SE) résulte de l'ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau d'électrons et constitue la première source de contraste électronique. Ces électrons ont une faible énergie (50 eV) et donc une très faible longueur de libre parcours moyen dans le matériau (10 nm) [12].

La deuxième source importante de contraste électronique est constituée par les électrons rétrodiffusés à la suite des interactions entre l'électron incident et les champs de Coulomb des nuages électroniques des atomes cibles. En raison de leur énergie plus élevée, ces électrons proviennent d'un plus grand volume autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm) [12].

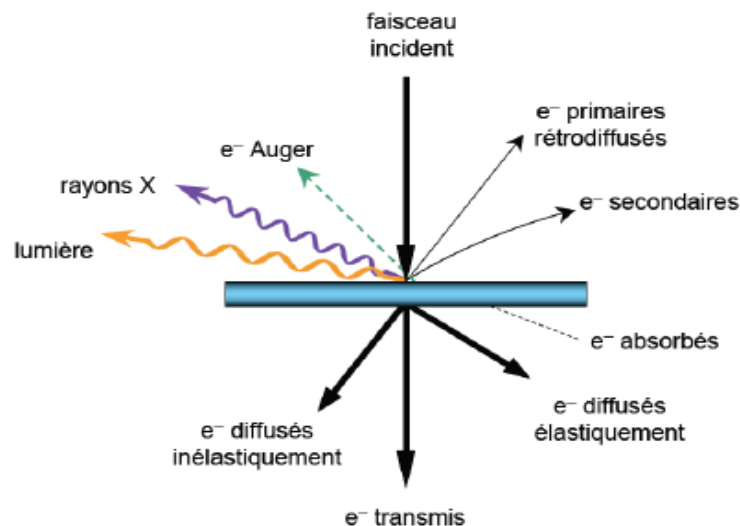


Figure II.14: produit de l'interaction entre les é et l'échantillon [13].

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Enfin, l'échantillon irradié émet également des photons résultant des réarrangements du modèle électronique des atomes après l'ionisation. Des informations supplémentaires sur le matériau étudié sont obtenues en combinant le microscope électronique à balayage avec un détecteur spécial, le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) [12].

❖ Appareillage :

L'échantillon est introduit dans la chambre du microscope après son dépôt sur un film adhésif de carbone (pour une meilleure conduction des électrons dans l'échantillon). Le microscope lui-même est constitué d'une source d'électrons, d'un système optique pour condenser et focaliser le faisceau, d'une cavité pour l'échantillon, de détecteurs et d'un système de visualisation par ordinateur (Figure II.15) [3].

La source d'électrons est généralement un fil, un cristal de tungstène ou un cristal de borure de lanthane (LaB_6). Le système optique qui traite le faisceau avant qu'il ne frappe l'échantillon est constitué de plusieurs lentilles électromagnétiques ou électrostatiques (condenseurs, diaphragmes, bobines, etc.). Le porte-échantillon, souvent en platine, est mobile dans le plan et peut être incliné pour modifier l'angle d'incidence du faisceau [3]. Le microscope avec lequel nous avons travaillé est un INSPECT550. Les électrons sont accélérés par une tension allant de 7 kV à 20 kV en mode SEI.

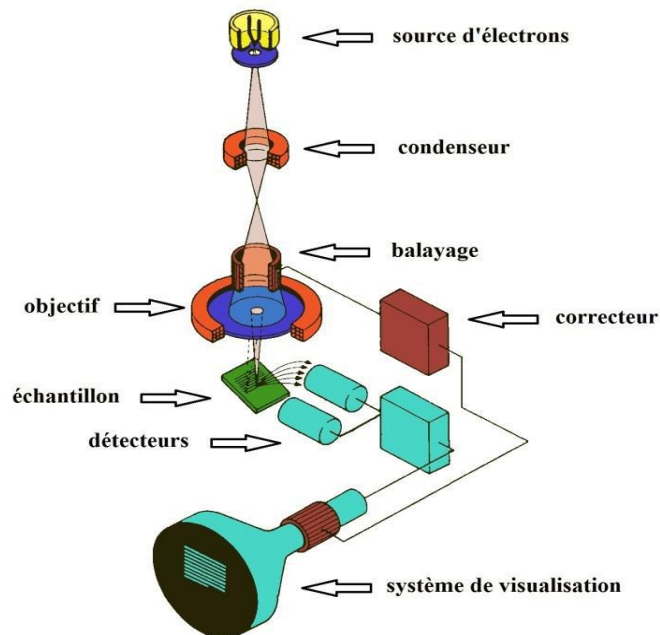


Figure II.15 : Schéma simplifié de microscope électronique à balayage [3].

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Références Bibliographiques :

- [1] I.Kabalan, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 2016
- [2] K.Tawbi, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 2012
- [3] P.Buchwalter, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 2003
- [4] I.Naboulsi, Thèse de doctorat, Université de LORRAINE, 2017
- [5] T.Beasset, Thèse de doctorat, Université Denis Diderot-Paris, 1995
- [6] M. Terki, Cours de Spectroscopie, Physique des Matériaux, Master 1, Université Abdelhamid Ibn Badis, 2021
- [7] H. Hentit, Cours de Techniques d'analyse Physico-Chimique, Université de Mostaganem, 2019
- [8] A.Boumaza, Mémoire de master, Université de Mostaganem, 2019
- [9] <http://www.foad.uadb.edu.sn/mod/book/tool/print/index.php?id>, consulté le 13/05/2022
- [10] F.Guedira, Cours de Spectroscopie, Science de la matière, Université Mohammed V,
- [11] A.Elaziouti, Thèse de doctorat, Université d'ORAN Mohamed Boudiaf, 2014
- [12] A. Baziane, Mémoire de magister, Université des Frères Mentouri-Constantine1, 2017
- [13] H. Boukabous, mémoire de master, Université de Mostaganem, 2017

CHAPITRE III

Résultats et Discussion

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSION

Les catalyseurs préparés, à base d'oxyde mixte de fer et de titane supporté sur le SAPO₄₋₅, ont été caractérisés par différentes méthodes afin de définir leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques. Dans ce chapitre nous présenterons les résultats des caractérisation relatifs au solide 50%Fe-50%Ti/SAPO₄₋₅

III.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence la bonne cristallinité du support synthétisé et de vérifier s'il présente la phase souhaitée (AFI). De plus, il est possible de définir la nature des phases d'oxyde de fer et de titane déposées sur le support. Pour ce faire, les diagrammes de diffraction obtenus pour les différentes structures sont comparés avec ceux présents dans la littérature en utilisant le programme X'Pert High Score.

III.1.1. Phases présentes :

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour le SAPO₄₋₅ est présenté dans la figure III.1. Une comparaison avec les diagrammes proposés dans la littérature [1], montre que le solide préparé est d'une grande pureté, qu'il présente une bonne cristallinité dans la phase aluminophosphate Five (AFI) et qu'aucune autre phase contenant du silicium (silice ou autre) n'est présente, ce qui montre que le silicium est bien introduit dans la charpente aluminophosphate par substitution isomorphe.

Le diagramme de diffraction X du SAPO₄₋₅ imprégné d'oxyde mixte de fer et de titane, montre la présence de la phase AFI. Une autre phase apparait caractérisée par de nouvelles réflexions indiquées par un astérisque (*) sur la figure III.1 aux positions 2θ égale à $25,30^\circ$; $37,04^\circ$; $37,79^\circ$; $48,01^\circ$; $53,90^\circ$; $55,04^\circ$; $62,75^\circ$ et $68,69^\circ$. Une recherche dans la base de données (PDF2) du logiciel X'Pert High Score utilisé a montré que ces réflexions sont caractéristiques de la phase anatase de l'oxyde de titane probablement dopé au fer. [2, 3].

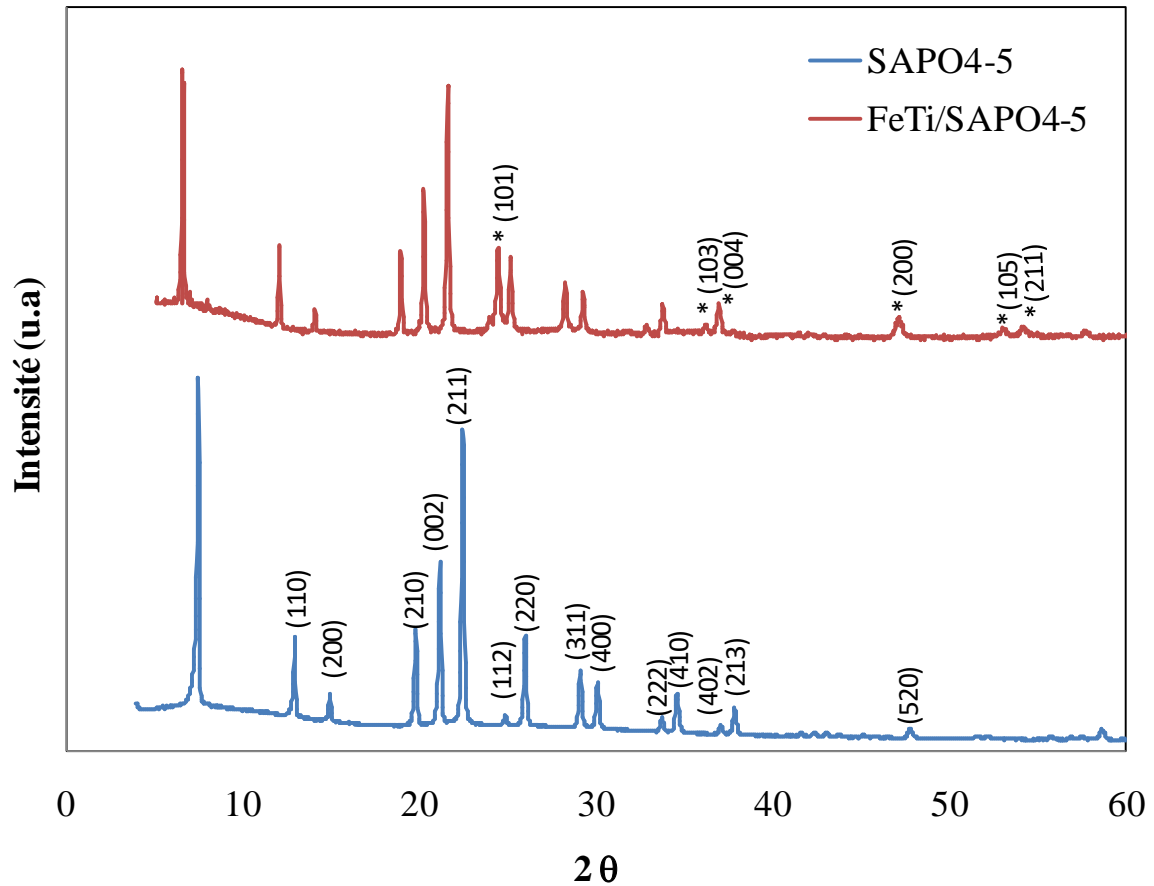


Figure III.1 : Diagrammes de diffraction du SAPO₄₋₅ et SAPO₄₋₅ imprégnés par l'oxyde mixte de fer et titane.

III.1.2. Effet de l'imprégnation sur les paramètres de maille :

A partir des diagrammes de diffraction obtenus, il est possible de déterminer les paramètres de maille des phases obtenues ainsi que la taille des cristallites.

Pour une phase AFI, la maille est hexagonale de symétrie P6cc. D'après la littérature, l'AlPO₄₋₅, présente les paramètres suivants [1]:

$$\begin{cases} a = b = 13,7707\text{Å} ; c = 8,3789\text{Å} \\ \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ \end{cases}$$

Pour la phase annexe Ti_{1-x}Fe_xO₂ (phase anatase), le réseau est tétragonal de symétrie I41/amd, avec les paramètres suivants [4] :

$$\begin{cases} a = b = 3,7892\text{Å} ; c = 9,5370\text{Å} \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \end{cases}$$

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSION

La formule (1) de la distance inter-réticulaire pour une structure hexagonale, et la formule (2) pour une structure tétragonal, nous permettront de déterminer les paramètres du réseau des phases obtenues. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.1.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}{a^2} \quad (2)$$

Tableau III.1 : Paramètres de maille des différentes structures AFI calcinées

Solides		a (Å)	c (Å)	$\frac{c}{a}$	α (°)	β (°)	γ (°)	V(Å ³)
SAPO ₄₋₅		13,345	8,278	0,62	90°	90°	120°	1474,22
FeTi /SAPO ₄₋₅	SAPO ₄₋₅	13,284	8,730	0,65	90°	90°	120°	1540,53
	Ti _{1-x} Fe _x O ₂	3,536	9,591	2,71	90°	90°	90°	199,91

III.1.3. Effet de l'imprégnation sur la taille des cristallites :

La taille moyenne des grains dans les directions perpendiculaires aux plans responsables des cinq premières réflexions d'ordre 1 a été déterminée en utilisant la relation de Scherrer (la formule 3) pour chaque structure. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III.2.

$$e = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cos\theta_{hkl}} \quad (3)$$

Avec,

e : diamètre des cristallites selon la direction du vecteur de diffusion qui est perpendiculaire au plan (hkl)

λ : la longueur d'onde de la source (pour le cuivre $\lambda = 1,5418\text{Å}$)

θ : angle de diffraction de la raie (angle de Bragg)

FWHM : largeur à mi-hauteur exprimé en degré

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSION

Tableau III.2 : Taille des cristallites pour les différentes structures AFI calcinées

SAPO ₄ -5				
hkl	2θ (°)	FWHM (°)	e (Å)	e _{moy} (Å)
100	7,431	0,0768	1032,258	684,070
110	12,888	0,1023	771,688	
210	19,743	0,1279	611,949	
002	21,122	0,1279	610,645	
211	22,420	0,1279	393,808	
SAPO ₄ -5 imprégnée				
SAPO ₄ -5				
hkl	2θ (°)	FWHM (°)	e (Å)	e _{moy} (Å)
100	7,435	0,1260	629,185	624,188
110	12,908	0,1260	626,537	
210	19,786	0,1260	621,177	
002	21,100	0,1260	619,853	
211	22,446	0,1260	618,466	
FeTiO ₂				
hkl	2θ (°)	FWHM (°)	e (Å)	e _{moy} (Å)
101	25,301	0,1574	492,512	356,411
103	37,048	0,2519	299,041	
004	37,796	0,1574	477,521	
200	48,014	0,9134	288,097	
105	53,908	0,8913	224,883	

Ces résultats montrent que la taille des cristallites varie d'une phase à l'autre. On peut voir que la taille des cristaux du SAPO₄-5 est légèrement réduite lorsqu'il sert de support de catalyseur par rapport au SAPO₄-5 initial. Nous constatons aussi que lorsqu'il sert de support, le SAPO₄-5 présente une homogénéité des dimensions selon les différentes directions ce qui laisse supposer qu'il adopte une forme sphérique des cristaux. Cela peut être probablement dû aux effets de contraintes et à la méthode de préparation du catalyseur imprégné.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSION

Pour l'oxyde mixte de fer et titane, la taille des cristallites est plus petite que celle du SAPO₄₋₅, ce qui favorise une bonne dispersion du catalyseur sur le support.

Il existe une relation entre la taille des cristaux selon les différentes directions et la forme des particules, c'est-à-dire que pour les cristaux "sphériques" il y a un élargissement isotrope des lignes (pour un point zéro donné, indépendant de (hkl)), mais dans d'autres cas (prisme, aiguille) cet élargissement est anisotrope (selon (hkl)). En appliquant cette relation aux résultats obtenus pour l'oxyde mixte, nous pouvons déduire la forme de leurs particules. Ainsi, le FeTi/SAPO₄₋₅, les cristaux sont aplatis par rapport à la direction perpendiculaire au plan (105) et allongés selon la direction perpendiculaire au plan (101). Ce qui laisse prédire des forme prismatiques ou aiguilles pour cette phase.

Il serait important de noter que la relation de Scherrer n'est réellement valable que dans le cas idéal où on considère une absence totale de contraintes, les résultats nous permettent d'estimer l'évolution de la taille des cristaux et de conclure qu'en servant de support le SAPO₄₋₅ change légèrement de morphologie.

III.1.4. Conclusion :

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X nous permettent d'arriver aux conclusions suivantes :

- Les catalyseurs préparés présentent deux phases différentes dans le diagramme de diffraction : une phase correspondant au support SAPO₄₋₅ (AFI) et la phase anatase pour le FeTi/SAPO₄₋₅.
- Les structures SAPO₄₋₅ et FeTi/SAPO₄₋₅ ont bien été obtenues grâce à la synthèse hydrothermale employée.

III.2. Microscope électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse de surface qui permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la morphologie et la cristallinité des phases solides, etc. Cette technique a l'avantage de permettre l'examen d'échantillons massifs avec une très grande profondeur de champ, ce qui donne l'impression d'une vision tridimensionnelle.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Les images présentées ci-dessous sont issues d'une analyse de surface par électrons secondaires, c'est-à-dire que le contraste observé est un contraste topographique.

III.2.1. Micrographies du SAPO₄₋₅ :

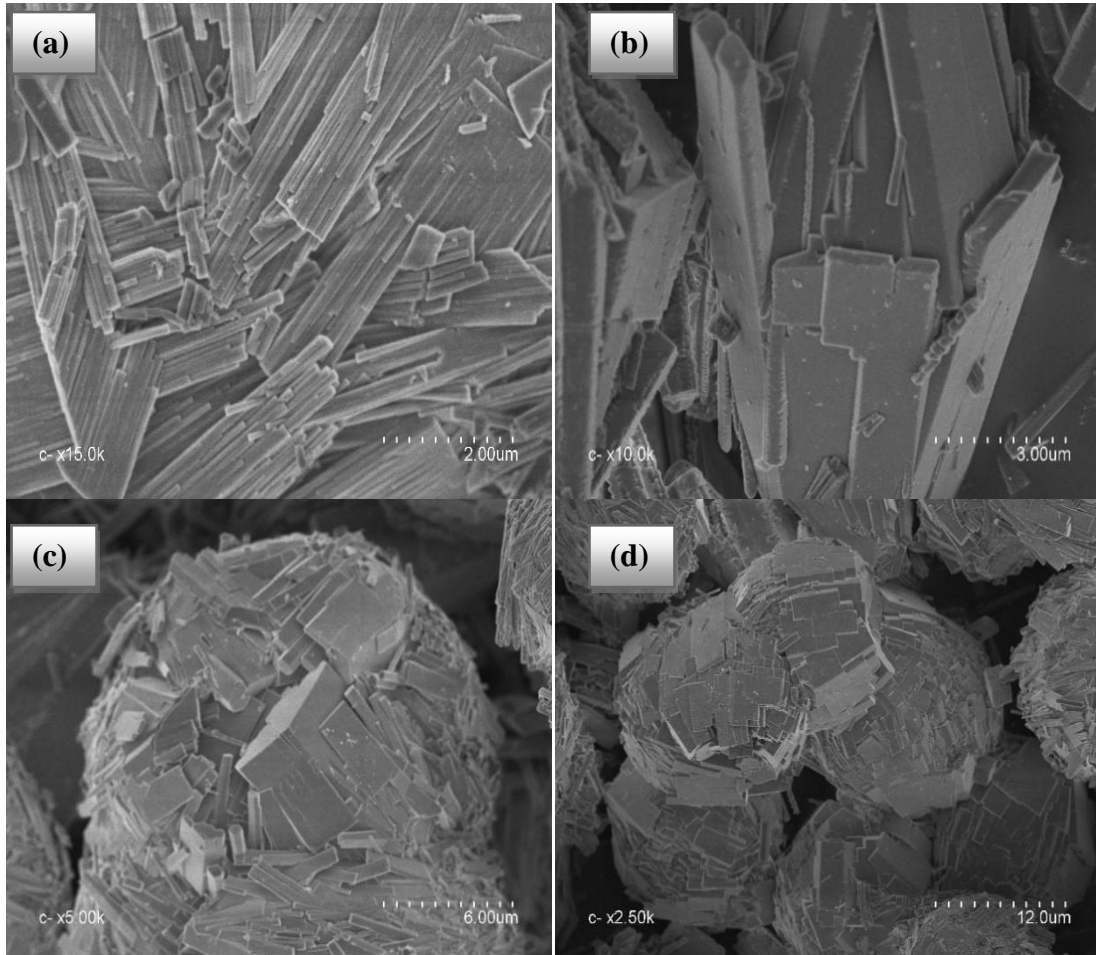


Figure III.2 : Micrographies du support SAPO₄₋₅.

Les micrographies montrent différentes morphologies pour le SAPO₄₋₅ indiquant une cristallisation hétérogène du matériau. Les clichés (a) et (b) indiquent que les cristallites présentent des formes d'aiguilles ou bâtonnets, (cliché a), ou des lamelles (cliché b). Ces cristaux s'agglomérant en boules (cliché c et d).

Toutes ces formes différentes et orientées selon des directions aléatoires montrent que lors de la cristallisation de ce matériaux la germination l'emporte sur la croissance [5].

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.2.2. Micrographies du SAPO₄₋₅ imprégné par oxyde mixte de fer et titane :

Les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage sur le catalyseur imprégné ne sont pas d'une qualité qui permet de vérifier la bonne imprégnation d'oxyde mixte de fer et titane sur le SAPO₄₋₅. Les formes caractéristiques du SAPO₄₋₅ observées sur la figure III.2 n'apparaissent pas sur ces micrographies. Cela peut être dû à un recouvrement de cette phase par l'oxyde obtenue on où fait que les formes caractéristiques du SAPO₄₋₅ ne se trouvaient pas dans le champ d'observation.

Les micrographies obtenues (figure III.3) présentent des formes d'aiguilles très fines et leurs agglomération sous forme d'hérissou ou autres formes.

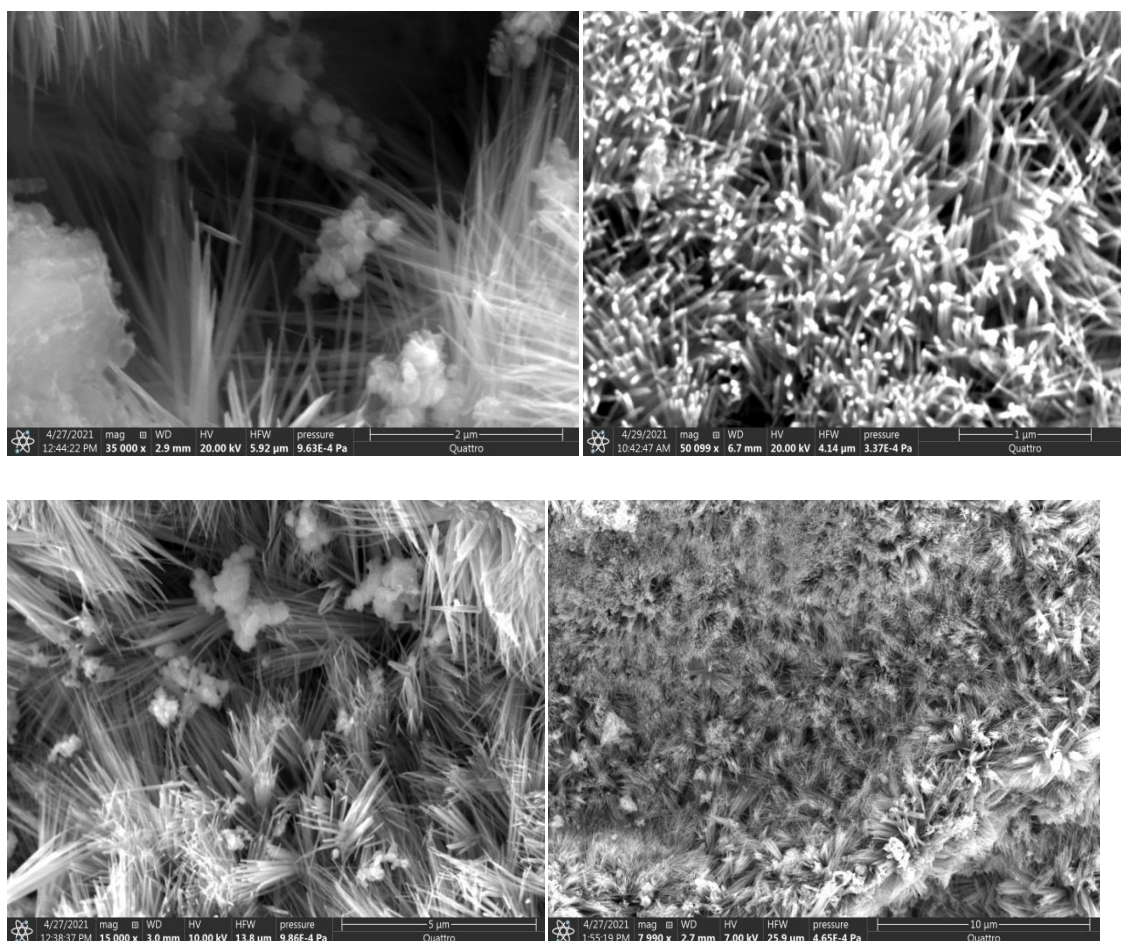


Figure III.3 : Micrographies des catalyseurs supportés.

III.2.3. Conclusion :

Les micrographies obtenues par MEB pour les deux solides nous permettent de déduire que :

- Les solides produits présentent une bonne cristallinité.
- La croissance cristalline des différents solides semble être hétérogène.
- La germination semble prendre le dessus et l'emporter devant la croissance. Les solides obtenus sont des poly-cristaux de forme, tailles et orientations différentes.

III.3. Spectrométrie UV-Visible du solide en réflexion diffuse (DRS) :

III.3.1. Spectres d'absorption des catalyseurs :

La spectrométrie UV-visible permet d'évaluer l'absorbance des molécules ou des particules en fonction de l'énergie des photons, ici entre 200 nm (~6,2 eV) et 800 nm (~1,5 eV). Dans cette gamme d'énergie, l'absorption des photons provoque des transitions électroniques entre les niveaux occupés (bande de valence pour les solides) et les niveaux vides (bande de conduction). Pour les particules solides, cette technique est utilisée en réflexion diffuse (diffuse reflectance spectroscopy : DRS) et les pics d'absorption correspondent généralement aux transitions entre des états de forte densité électronique.

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceau Jasco V-650 avec une sphère intégrée. Les spectres obtenus en mode absorbance des catalyseurs SAPO₄₋₅ dopés au fer et/ou titane sont présentés à la figure III.4.

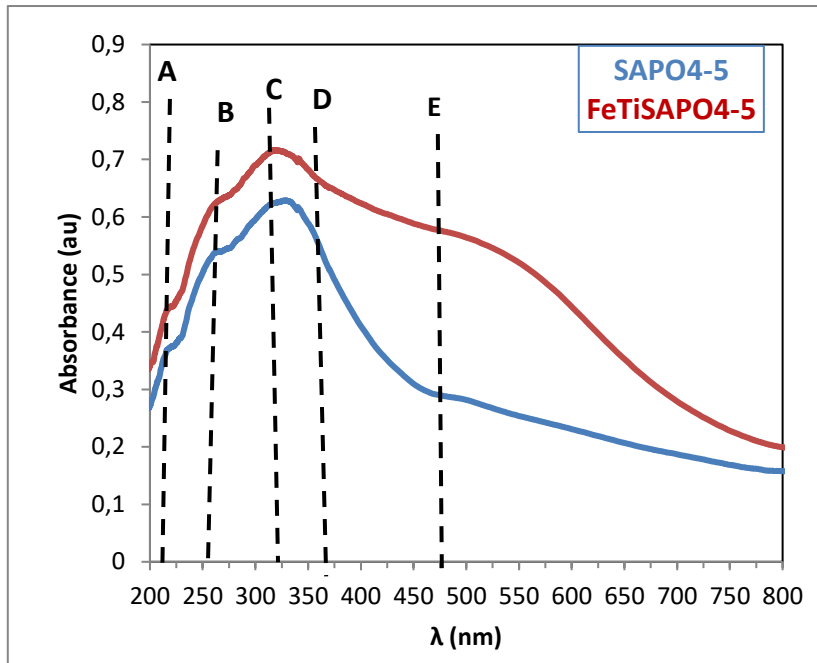


Figure III.4 : Spectres UV-visible des catalyseurs imprégnés.

Les deux spectres présentent trois bandes communes pour le SAPO₄₋₅ : A à 220 nm, B à 260 nm et C à 300 nm correspondent à des transitions inter-atomique de type de transfert de charge [6], et pour le FeTi/SAPO₄₋₅ il y a deux bandes caractéristiques des transitions d-d pour le titane vers 375 nm et le fer vers 550 [7].

III.3.2. Détermination du gap optique :

À partir des spectres obtenus en réflexion diffuse nous pouvons déterminer l'énergie du gap pour les solides préparés.

Dans la région de forte absorption qui correspond aux transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction, les variations du coefficient d'absorption α sont reliées au gap du matériau E_g par la relation de Tauc [8] :

$$\alpha \cdot h\nu = \text{Const.} (h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

Avec $n = 2$ (transitions directes) ou $1/2$ (transitions indirectes)

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

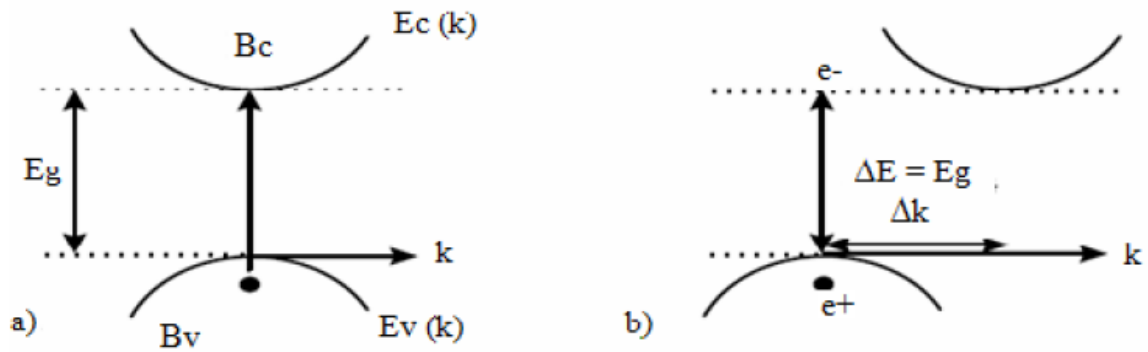


Figure III.5 : Structures de bandes des semi-conducteurs à gap direct (a) et indirect (b).

Afin d'utiliser la relation de Tauc pour déterminer l'énergie de gap, il est important de connaître la valeur de l'exposant n dans l'équation (3). Cette évaluation est possible à partir des spectres obtenus en mode réflectance et une méthode graphique basée sur la relation de Tauc [9].

La méthode de détermination l'énergie du gap, proposée par Sangiorgi *et al.* [9] est développée en cinq étapes pour chaque échantillon comme indiqué à la figure III.6

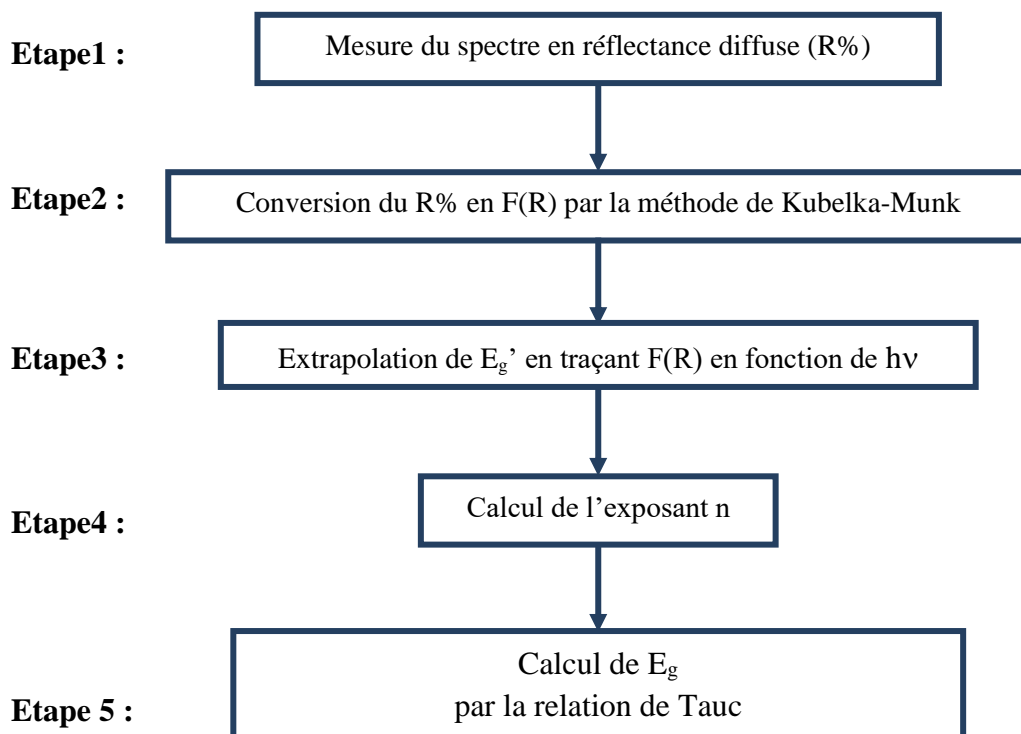


Figure III.6: méthode de détermination de l'énergie du gap [9].

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSION

La première étape concerne la mesure du spectre de réflectance diffuse de la poudre. On en déduit le coefficient d'absorption à l'aide de la fonction Kubelka-Munk (K-M) dans la deuxième étape :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (4)$$

Où $F(R)$, R , α et s sont respectivement la fonction de Kubelka-Munk, la réflectance, le coefficient d'absorption et le coefficient de diffusion.

Dans la troisième étape, la largeur du gap optique intermédiaire (E_g') est calculée en traçant $F(R)$ en fonction de $h\nu$, où h est la constante de Planck et ν la fréquence de la lumière. La valeur E_g' est déterminée par extrapolation de la section linéaire de la courbe pour $F(R) = 0$.

La quatrième étape concerne le calcul de n à partir de l'équation :

$$n = \frac{\ln(\alpha h\nu)}{\ln(h\nu - E_g')} \quad (5)$$

où le coefficient d'absorption α peut être remplacé par $F(R)$. Lorsque le matériau diffuse parfaitement la lumière, le coefficient de diffusion s (Eq. (4)) est constant par rapport à la longueur d'onde. Le coefficient n est déterminé à partir de la pente de la courbe $\ln(F(R)h\nu)$ en fonction de $\ln(h\nu - E_g')$.

Enfin, dans la cinquième étape, l'énergie du gap (E_g) est calculée par extrapolation linéaire de la partie linéaire de la courbe $(F(R)h\nu)n$ en fonction de $h\nu$ pour $(F(R)h\nu) = 0$.

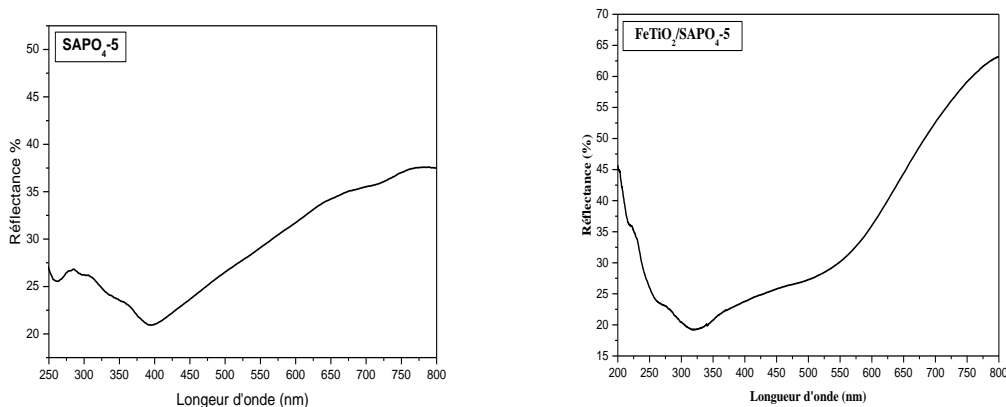


Figure III.7: Spectres de réflectance diffuse des catalyseurs dopés.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Les spectres de réflectance des catalyseurs dopés (obtenus à partir des courbes de la figure III.7). Ceux des trois transformations permettant d'évaluer le gap optique intermédiaire E_g' , le coefficient n et le gap optique E_g sont représentés respectivement sur les figures III.8, III.19 et III.10. Les valeurs obtenues de E_g' , n et E_g sont regroupées dans le tableau II.3.

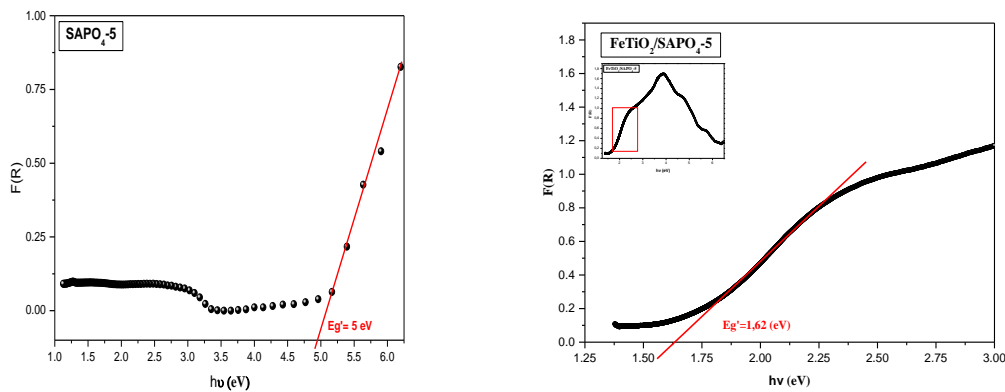


Figure III.8 : Détermination de l'énergie du gap intermédiaire E_g' des catalyseurs imprégnés.

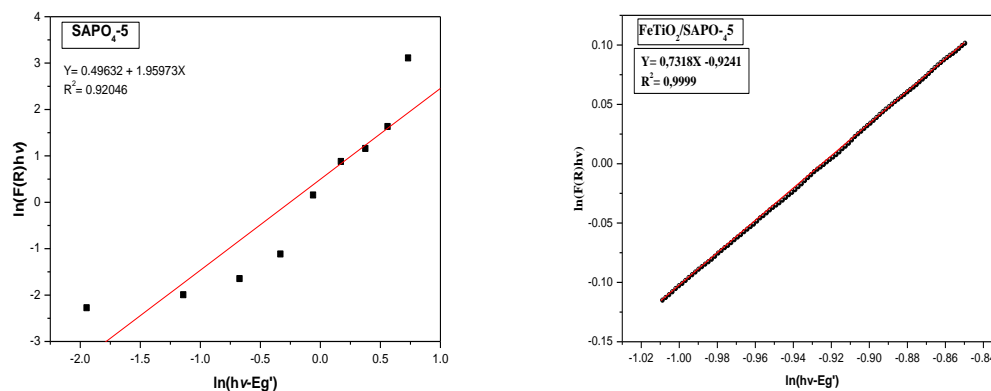


Figure III.9 : Détermination du coefficient n pour les catalyseurs imprégnés.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

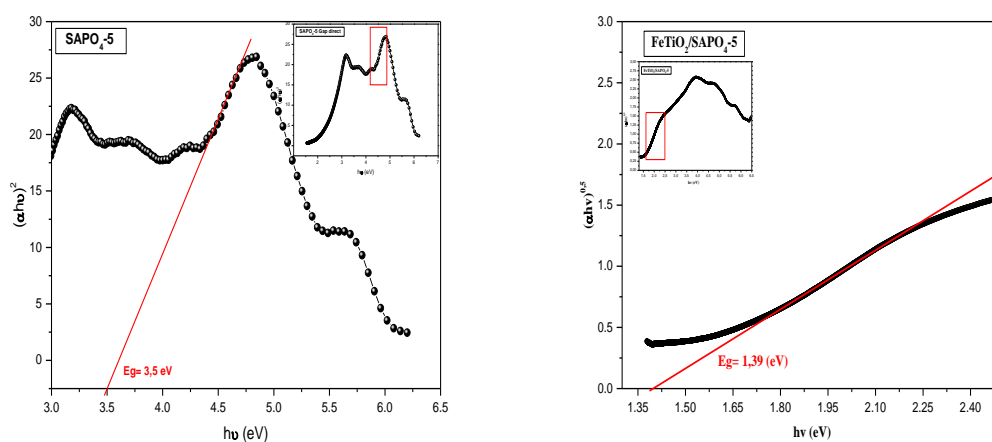


Figure III.101 : Détermination de l'énergie du gap E_g des catalyseurs imprégnés.

Tableau III.3: Valeurs de l'énergie du gap intermédiaire E_g' , du coefficient n et de l'énergie du gap E_g des catalyseurs imprégnés.

Catalyseur	E_g' (eV)	n	E_g (eV)
SAPO₄₋₅	5	1,95	3,5
FeTiSAPO₄₋₅	1,62	0,73	1,39

L'analyse des spectres et les valeurs des paramètres montrent que le SAPO₄₋₅ présente un gap direct alors que FeTiSAPO₄₋₅ est un gap indirect. Les valeurs des gaps des différents matériaux sont inférieures à celle de AlPO₄₋₅ (valeur théorique : $E_g = 5,5$ eV) [10]. Ces résultats suggèrent l'existence de bandes d'énergie dans le gap de AlPO₄₋₅ dues aux dopants et/ou à des impuretés. Les valeurs du gap des catalyseurs imprégnés à l'oxyde mixte de fer et titane sont les plus faibles, ce qui suggère une meilleure efficacité photocatalytique sous rayonnement visible.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSION

Références bibliographiques :

- [1] S. Quick, ICDD Grant-in-Aid, (1991)10.
- [2] I. Ganesh et al. "Preparation and characterization of Fe-doped TiO₂ powders for solar light response and photocatalytic applications," p. 21, 2012.
- [3] B.Inceesungvorn and S. Phanichphant, "Highly Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity of Fe-doped TiO₂ Nanoparticles," May 2014
- [4] M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, E.P.Meagher, *Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys., Kristallchem.*, 136 (1972) 273
- [5] H.Hentit, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2008.
- [6] R. Lopez, R.Gomez, *J Sol-Gel Technol*, 61 (2012) 1
- [7] M. Hartmann, L. Kevan, *Res. Chem. Intermed.* 28 (2002) 625
- [8] J. Tauc, A. Menth, States in the gap, *J. Non-Cryst. Solids* 8–10 (1972) 569
- [9]N. Sangiorgi, L. Aversa, R. Tatti, R. Verucchi, and A. Sanson, *Opt. Mater. (Amst)*, 64 (2017)18
- [10] K. Persson, Materials Data on AlPO₄ (SG:82) by Materials Project, United States. (2014).

CONCLUSIOIN GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était de préparer des catalyseurs à base d'oxyde mixte de fer et de titane supporté sur un tamis moléculaire microporeux de type silicoaluminophosphate (SAPO₄₋₅), puis les caractériser par DRX, MEB et UV-Visible.

Le support préparé SAPO₄₋₅ a été imprégné par l'oxyde mixte de fer et de titane à un seul taux d'imprégnation mais différent taux de fer et de titane.

La caractérisation d'un seul catalyseur, le 50%Fe-50%Ti/SAPO₄₋₅, a pu être faite faite par différentes techniques à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS).

L'étude structurale par DRX a montré que les catalyseurs préparés présentes deux phases bien distinctes, l'une correspond au support qui est le SAPO₄₋₅ (AFI) et la deuxième est la phase anatase du dioxyde de Titane dopé au Fer. Ces phases présentent une bonne cristallinité et l'imprégnation à un effet sur la position des pics des deux phases traduisant une légère modification des paramètres de maille.

La microscopie électronique à balayage nous a permis de vérifier la bonne cristallinité du SAPO₄₋₅ qui paraît hétérogène et montre que lors du processus de cristallisation, la germination l'emporte sur la croissance. Le dépôt du l'oxyde mixte de fer et titane, sur le support, n'a pas pu être vérifié sur les clichés obtenus.

L'étude spectroscopique par réflexion diffuse dans le domaine de l'UV-Visible nous a permis de vérifier les propriétés semi-conductrices des catalyseurs. Deux absorptions sont obtenues, l'une dans l'ultraviolet correspondant à des transferts de charges (entre ligands et cations) et la deuxième, dans le domaine du visible, due aux transitions intra-atomiques de type d-d. Une méthode graphique a été employée pour la détermination du seuil d'absorption (gap optique) et a permis de démontrer que le seuil d'absorption, du catalyseur à base d'oxyde mixte du fer et titane, se situe dans le domaine du visible. Ceci pourrait être très intéressant pour des applications dans les procédés photocatalytiques sous lumière solaire.

Dans ce travail, les différentes techniques de caractérisation employées ont permis de ressortir les propriétés de ce nouveau catalyseurs préparé. Sa structure, morphologie et ses propriété optiques nous permettent de le proposer comme catalyseurs dans différentes réactions telle que la photoréduction de l'eau pour la production de l'hydrogène et la photodégradation des polluents organiques en milieu aqueux.

ملخص :

أحد التحديات الرئيسية للبحث في مجال المواد الصغيرة التي يسهل اختراقها هو اكتشاف مراحل جديدة ذات خصائص مثيرة للاهتمام في المجالات المفيدة للبيئة ، مثل الحفز والتحفيز الضوئي ، ومكافحة تلوث الغلاف الجوي ، وإزالة تلوث الهواء ومعالجة المياه. يركز هذا العمل على دراسة طور AFI من ألومينو فوسفات مشرب بأكسيد مختلط من الحديد والتيتانيوم لتقدير قدرات التحفيز الضوئي هذه. للقيام بذلك ، يتم استخدام ثلاث تقنيات توصيف لتحليل المواد الصلبة المركبة ، وهي حيود الأشعة السينية ، والمسح المجهر الإلكتروني والتحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية في الانعكاس المنتشر (DRS) ، وقد سمحت تقنيات التوصيف المختلفة المستخدمة بإبراز خصائص هذه المحفزات الجديدة المعدة.

الكلمات المفتاحية: أكاسيد مختلطة ، منخل جزيئي ، حيود الأشعة السينية ، SEM ، UV-Vis DRS

Abstract:

One of the main challenges of research in the field of microporous materials is the discovery of new phases with interesting properties in fields beneficial to the environment, such as catalysis and photocatalysis, air pollution control, air depollution and water treatment. This work focuses on the study of an AFI phase of aluminophosphate impregnated with mixed iron and titanium oxide in order to estimate its photocatalytic capacities. For this purpose, three characterization techniques are used to analyze the synthesized solids, namely, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and UV-visible diffuse reflection spectroscopy (DRS), the different characterization techniques used have allowed to highlight the properties of this new catalyst prepared.

Keywords: Mixed oxides, molecular sieve, X-ray diffraction, SEM, UV-Vis DRS

Résumé :

L'un des principaux enjeux de la recherche dans le domaine des matériaux microporeux est la découverte de nouvelles phases aux propriétés intéressantes dans des domaines bénéfiques pour l'environnement, tels que la catalyse et la photocatalyse, la lutte contre la pollution atmosphérique, la dépollution de l'air et le traitement des eaux. Ce travail se focalise sur l'étude d'une phase AFI d'aluminophosphate imprégné a l'oxydes mixte de fer et de titane dans le but d'estimer ses capacités photocatalytiques. Pour ce faire, trois techniques de caractérisation sont employées pour analyser les solides synthétisés, à savoir, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS), les différentes techniques de caractérisation employées ont permis de ressortir les propriétés de ce nouveau catalyseurs préparé.

Mots Clés : Oxydes mixtes, tamis moléculaire, diffraction X, MEB, UV-Vis DRS