

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Saad Dahlab, Blida 1

Laboratoire de recherche physico-chimique moléculaire et macromoléculaire



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Fin d'Etudes en vue de l'obtention du Diplôme de Master en Chimie

Appliquée

Présenté par :

BERDJA Sonia

et

M^{lle} ZEMOURIT Manel

**Préparation et caractérisations de photo-catalyseur pour la
production d'hydrogène à partir de l'eau.**

Soutenu le 14/09/2021, devant le jury composé de :

Mr F. CHAFAA	M.C.B	U.S.D.B 1	Président
Mr A. BELAFRIEKH	M.C.B	U.S.D.B 1	Examineur
Mr A. BOULAHOUACHE	M.A.A	U.S.D.B 1	Directeur du mémoire
Mme N. SALHI	Professeur	U.S.D.B 1	Co- Directrice du mémoire

Ce travail a été réalisé en même temps au laboratoire de recherches LCPMM du département de chimie de la Faculté des sciences et au laboratoire du pavillon 5 de l'Université Blida 1 sous la direction de Madame N.Salhi et Monsieur A.Boulahouache.

Nous adressons nôtres particulières reconnaissances envers Madame Kassmi pour nous avoir ouvert les portes de son laboratoire et d'avoir mis à notre disposition le matériel nécessaire, nous la remercions également pour sa gentillesse et sa bonne humeur.

Nous tenons à remercier Madame N.Salhi enseignante à l'Université Blida 1 pour avoir accepté de guidé notre travail et de nous avoir fait confiance, nous la remercions également pour sa patience, son aide précieuse dans l'accomplissement de ce projet, merci Madame d'avoir permis notre développements personnelle en nous poussant a allez toujours plus loin et de nous avoir appris à atteindre nos objectifs par nous-même.

Nous tenons à exprimer nos plus sincère reconnaissances a Monsieur A.Boulahouache engeignant à l'Université Blida 1 pour avoir partagé avec nous son savoir-faire et ses connaissances scientifique, son aide mais aussi pour son écoute et ses nombreux conseils précieux et enrichissants.

Nous aimerions remercier Monsieur F.Chafaa enseignant à l'Université Blida 1 d'avoir accepté de présider ce jury.

Nous remercions également Monsieur A.Belafriekh Docteur à l'Université Blida 1 pour nous faire honneur en acceptant de se joindre au jury comme examinateur.

*Nos chaleureux remerciement pour Madame **K.Hamza** responsable du master spécialité Chimie Appliquée.*

*Un grand merci à Monsieur **M.Kars** pour son aide précieuse, sa disponibilité et sa gentillesse.*

*Nous remercions également les ingénieurs de laboratoire **LCPMM** pour leurs disponibilités et leurs professionnalismes.*

*Nos sincère remerciement au centre de recherches **CRAPC**, **FUNDAPL** et **CDTA** pour nous avoir permis d'effectuer certaines oanalyses physico-chimiques.*

*Nous remercions sincèrement **M.Benlembarek** doctorante à l'Université de Babezouar de nous avoir donné de son temps et aidé avec ses nombreux conseils et encouragements.*

Un grand merci à nos familles respectives d'avoir été là dans les moments difficiles, de nous avoir encouragé et poussé a allez de l'avant pour que nous puissions atteindre notre bute.

Merci à nos amis pour leurs présences, leurs solidarités et pour tous les bons moments que nous avons partagé.

DÉDICACE

*Je dédie ce travail à mes chers « **parents** » pour leurs encouragements et leur accompagnement tout au long de mes études. Je ne les remercierai jamais assez pour leurs sacrifices et tout ce dont ils m'ont offerts, et sans qui rien de tout cela n'aurait pu être accompli. Je vous aime de tout mon cœur*

*A mon cher frère « **Nazim** » qui a toujours été là pour moi*

*A mon amie « **Chahinez** » que j'aime beaucoup*

*A ma chère amie et binôme « **Sonia** »*

A tous mes collègues et amies que j'ai rencontrés durant mon parcours

A toute ma famille.

Manel

Dédicaces

*C'est avec un grand plaisir que je dédie ce travail à ma très chère « **mère** », sans elle je n'aurais jamais pu être ce que je suis aujourd'hui. Je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu as fait pour moi. Que dieu te protège et puisse te donner santé ainsi qu'une longue vie pleine de bonheur et de joie.*

*A mon très cher « **père** » que j'aurai voulu qu'il soit présent en ce moment de réussite. Que dieu t'accueille dans son vaste paradis.*

*A ma très chère « **sœur** » qui m'a toujours soutenue et encouragée tout au long de ma carrière.*

*A mes deux copines « **Manel** » « **chahinez** », à toute ma famille, mes collègues sans oublier tous ceux qui m'ont aidés à accomplir ce travail.*

Sonia

Résumé

Ce manuscrit de mémoire de master porte sur la synthèse d'un oxyde mixte à structure définie type pérovskites ABO_3 à base de Lanthane et de Fer par la méthode sol-gel en utilisant l'acide propionique comme solvant. Le matériau obtenu a été calciné à différentes températures 750°C et 850°C avec une montée de $3^\circ/\text{min}$.

La pérovskite obtenue LaFeO_3 a été caractérisée par différentes techniques physiques telles que la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie UV-visible, la fluorescence des rayons X (XRF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la surface spécifique. La tailles moyennes des particules a été évaluée par la loi empirique de Debye -Sherrer.

L'analyse DRX a mis clairement en évidence l'existence d'une phase pure sans la présence d'autres phases oxydes dès 750°C . Le spectre IR a révélé l'existence de bandes de vibrations d'élongations caractéristiques des liaison **M-O-M** (La-O-Fe ; La-O ; Fe-O). La spectroscopie UV-visible a montré que la pérovskite LaFeO_3 absorbe dans le domaine visible avec un gap énergétique de 2.07eV . La microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence une surface de morphologie poreuse et irrégulière avec des tailles de particules hétérogènes. Une diminution peu sensible de la taille moyenne des particules de LaFeO_3 est observée entre 750 et 850°C . En effet, elle passe de 18.01nm à 15.91nm . Quelle que soit la température de calcination, la surface spécifique n'excède pas $60\text{ m}^2/\text{g}_{\text{cata}}$; valeur appréciable pour une application photo-catalytique. La pérovskite a été testée avec succès dans la réaction de réduction de l'eau sous irradiation visible pour la production d'hydrogène. Les meilleurs rendements en hydrogène sont obtenus en milieu basique à $\text{pH}=12$ pour une masse de photo-catalyseur de 100mg . La présence de piègeurs de trous semble favoriser la production d'hydrogène.

Mots clés : Pérovskite, Sol-gel, Photo-catalyseur, Production d'hydrogène.

Abstract

This manuscript deals with the synthesis of a mixed oxide with a defined structure such as perovskites ABO_3 based on lanthanum and iron by the sol-gel method using propionic acid as solvent. The material obtained was calcined at different temperatures 750°C and 850°C with a rise of $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

The obtained perovskite LaFeO_3 was characterized by different physical techniques such as Fourier Transformer Infrared spectroscopy (FTIR), UV-visible spectroscopy, X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), microscopy scanning electron (SEM) and specific surface area. The average particle sizes were evaluated by the empirical Debye-Scherrer law.

The XRD analysis clearly demonstrated the existence of a pure phase without the presence of other oxide phases from 750°C . The IR spectrum revealed the existence of characteristic elongation vibration bands of M-O-M bonds (La-O-Fe; La-O; Fe-O). UV-visible spectroscopy has shown that LaFeO_3 perovskite absorbs in the visible range with an energy gap of 2.07eV . The scanning electron microscopy made it possible to highlight a surface of porous and irregular morphology with heterogeneous particle sizes. A slight decrease in the average particle size of LaFeO_3 is observed in the temperature range of 750 and 850°C . Indeed, it goes from 18.01nm to 15.91nm . Whatever the calcination temperature, the specific surface does not exceed $60\text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$; appreciable value for a photo-catalytic application. The LaFeO_3 perovskite was successfully tested in the water reduction reaction under visible irradiation for hydrogen production. The best hydrogen production takes place in a basic medium with a mass of 100 mg of photo-catalyst. The presence of hole trappers appears to promote hydrogen production.

Keywords : Perovskite, Sol-gel, Photo-catalyst, Hydrogen production.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. L'hydrogène comme énergie du future	3
---	---

I.1. Introduction.....	3
------------------------	---

I.2. Les caractéristiques de l'hydrogène.....	3
---	---

I.3. Domaines d'applications	4
------------------------------------	---

II. Production d'hydrogène	4
---	---

II.1. Production d'hydrogène par photo-réduction de l'eau	5
---	---

II.1.1. Introduction	5
----------------------------	---

II.1.2. Principe de la photocatalyse dans la réduction de l'eau.....	6
--	---

III. Photo-catalyseurs pour la photo-réduction de l'eau	7
--	---

III.1. Photo-catalyseurs de type ABX_3	8
--	---

III.1.1. Structure cristalline des pérovskites	9
--	---

III.1.2. Facteur de tolérance de Goldschmidt.....	12
---	----

III.1.3.1. Propriétés électriques	12
---	----

III.1.3.2. Propriétés catalytiques	12
--	----

III.1.4. Applications des pérovskites	13
---	----

Objectif de travail

Chapitre 2 : PREPARATION ET CARACTRISATION

I. Introduction	14
------------------------------	----

II.1. Préparation des pérovskites	14
--	----

II.1.1. Introduction	14
----------------------------	----

II.1.2. Réaction à l'état solide	14
--	----

II.1.2.1. Méthode céramique	14
II.1.3. Réaction à l'état liquide	15
II.1.3.1. Synthèse par voie de co-précipitation	15
II.1.3.2. Synthèse par voie sol gel	16
II.1.4. Préparation de la pérovskite LaFeO_3	16
II.1.4.1. Calcul des sels précurseurs	17
II.2. Caractérisations de LaFeO_3	20
II.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	20
II.2.1.1. Conclusion	20
II.2.2. Spectroscopie UV-visible	20
II.2.2.1. Conclusion	22
II.2.3. La Fluorescence des rayons X	23
II.2.4. Diffraction des rayons X	23
II.2.4.1. Conclusion	24
II.2.5. Calcul de la taille des cristallites de LaFeO_3	25
II.2.5.1. Conclusion	27
II.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
II.2.6.1. Conclusion	28
II.2.7. Calcul de la surface spécifique	28
II.2.7.1. Conclusion	29
Chapitre III : LA PHOTOCATALYSE	
I. Photo-réduction de l'eau	30
I.1. Paramètres influençant la photo-réduction	30
I.1.1. Influence du pH	30
I.1.2. Influence de la masse du catalyseur	30

I.1.3. Influence de la température	30
I.1.4. Influence de la lumière	30
I.1.5. Influence de la surface spécifique	31
I.2. Activité photo-catalytique	31
I.2.1. Dispositif expérimentale	31
I.2.2. Effet du pH	32
I.2.2.1. Conclusion	33
I.2.3. Effet de la masse	33
I.2.3.1. Conclusion	34
I.2.4. Effet de capteur de trous	34
I.2.4.1. Conclusion	36
I.3. Conclusion	36

Conclusion générale

Perspectives

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure 1 : L'élément Hydrogène dans le tableau périodique.....	3
Figure 2 : Les diverses applications de l'hydrogène.....	4
Figure 3 : Distribution de la production d'hydrogène en Algérie.....	5
Figure 4 : Interaction entre lumière et semi-conducteur et bandes énergétiques d'un semi-conducteur.....	6
Figure 5 : Principe de la photo-réduction de l'eau pour la production d'hydrogène.....	7
Figure 6 : Pérovskite CaTiO_3 à l'état naturel.....	9
Figure 7 : Structure d'une pérovskite ABO_3 cubique idéale.....	9
Figure 8 : Structure d'une pérovskite ABO_3 cubique idéale.....	11

Chapitre II : Préparation et caractérisation

Figure 1 : Récapitulatif des étapes du procédé de synthèse par voie de co-précipitation.....	15
Figure 2 : Schéma récapitulatif des étapes du procédé de synthèse sol-gel.....	16
Figure 3 : Protocole opératoire de la préparation de la pérovskite LaFeO_3	19
Figure 4 : Spectre IFTR de la pérovskite LaFeO_3	20
Figure 5 : phénomène d'absorption de la lumière.....	21
Figure 6 : Spectre UV-visible de la pérovskite LaFeO_3	21
Figure 7 : L'énergie de gap résultante du tracé de T_{auc}	22
Figure 8 : Spectre DRX de la structure La-Fe-O.....	24
Figure 9 : Agrandissement du pic le plus intense à la position $2\theta=32.09$ et la température 750°C	25
Figure 10 : Agrandissement du pic le plus intense à la position $2\theta=32.30$ et $T= 850^\circ\text{C}$	26
Figure 11 : Clichés MEB de la structure pérovskite LaFeO_3	27

Chapitre III : La photocatalyse

Figure 1 : Montage expérimental utilisé pour la photo-réduction de l'eau en hydrogène.....31

Figure 2 : Volume d'hydrogène produit par la décomposition de l'eau en fonction du temps à dans deux milieux ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$) (pH=7 et 12) en l'absence de capteurs de trous.....32

Figure 3 : Volume d'hydrogène produit par la décomposition de l'eau en fonction du temps à dans deux milieux ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$) (pH=7 et 12) en l'absence de capteurs de trous.....34

Figure 4 : Evolution de la production d'hydrogène par décomposition de l'eau en présence de capteurs de trous : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et Na_2SO_335

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau 1 : Quelques exemples de pérovskite.....	8
Tableau 2 : Les différents types de structure cristalline des pérovskites.....	10
Tableau 3 : les différentes symétries en fonction du facteur de tolérance de Goldschmidt...11	
Tableau 4 : Quelques propriétés des oxydes type pérovskite.....	12

Chapitre II : Préparation et caractérisation

Tableau 1 : Propriétés physiques et chimiques des sels précurseurs utilisés dans la préparation de la pérovskite LaFeO ₃	17
Tableau 2 : Pourcentage théoriques et expérimentaux des éléments constituant la structure pérovskite.....	23
Tableau 3 : Phase cristalline de l'échantillon La-Fe-O.....	24
Tableau 4 : Taille des cristallites de La-Fe-O.....	26
Tableau 5 : La surface spécifique du matériau LaFeO ₃ à différentes températures de calcination par la méthode sol-gel.....	28

Chapitre III : La photocatalyse

Tableau 1 : Quantités d'hydrogène obtenu en milieux neutre et basique.....	32
Tableau 2 : Quantités d'hydrogène produit en fonction de la masse du photo-catalyseur.....	33
Tableau 3 : Quantité d'hydrogène obtenu en présence des deux capteurs de trous : Na ₂ S ₂ O ₃ et Na ₂ SO ₃	35

Liste des abréviations

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

DRX : Diffraction des rayons X.

e^- : Electron.

E_g : Energie de Gap.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

h^+ : Trou.

H^+ : Proton.

$h\nu$: Photon.

JCPDS : Joint Commette on Powder Diffraction Standards.

La-Fe-O 750°C : Pérovskite $LaFeO_3$ préparée par le procédé sol-gel et calciné à 750°C.

La-Fe-O 850°C : Pérovskite $LaFeO_3$ préparée par le procédé sol-gel et calciné à 850°C.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

rpm : Rotations par minute.

SC : Semi-conducteur.

T_c : Température de calcination.

t_G : Facteur de tolérance de Goldschmidt.

UV-visible : Spectroscopie d'absorption ULTRA VIOLET-visible.

XRF : Fluorescence des rayons X.

Introduction

Introduction générale

Introduction générale

L'énergie est essentielle à la survie de l'humanité, sa production et son utilisation cause des problèmes de pollution dans l'environnement. Actuellement, les énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz) sont les plus utilisées. Elles ne sont non seulement pas durables mais causent aussi de nombreux problèmes écologiques tels que l'émissions de gaz à effet de serre. Cette dernière crée un trou dans la couche d'ozone ce qui engendre l'effet de serre et le réchauffement climatique.

Pour remédier à ce problème, de nouvelles sources d'énergies sont de plus en plus exploitées. Parmi elles, nous citons les énergies renouvelables car elles constituent une source énergétique propre et inépuisable contrairement aux énergies d'origine fossile (gaz naturel et charbon) mais aussi une solution pour lutter contre les problèmes environnementaux.

Les sources d'énergies renouvelables sont multiples parmi elles : les énergies issues du solaire. Cette source d'énergie propre est utilisée pour la production d'hydrogène qui pourrait être une excellente alternative pour le remplacement des énergies fossiles actuelles (gaz naturel et charbon). Actuellement, l'hydrogène qui constitue un vecteur énergétique propre est utilisé dans les piles à combustibles et dans certains transports.

Il existe plusieurs méthodes pour produire de l'hydrogène. 5% de l'hydrogène produit est obtenu par photo électrolyse. Cette dernière, représente l'une des méthodes les plus prometteuses. Elle consiste à décomposer l'eau en oxygène et en hydrogène en utilisant l'énergie solaire en présence d'un catalyseur introduit dans une solution aqueuse. C'est une technologie intéressante étant donné qu'elle utilise directement l'énergie solaire. Cependant, ce processus est limité et mérite d'être amélioré à cause de son faible rendement. D'énormes progrès continuent de se focaliser sur le développement de photo-catalyseurs performants et efficaces pour la photo-réduction de l'eau.

La photocatalyse nécessite l'utilisation de matériaux oxydes simples (TiO_2 , ZnO , MgO , WO_3 ...) ou mixtes telles que les pérovskites ABO_3 , spinelles AB_2O_4 et les pyrochlores AB_2O_7 .

Les pérovskites sont des composés inorganiques avec une structure cristalline de type ABX_3 constituées de deux cations métalliques A et B possédant différentes tailles et X est un anion, généralement un oxygène ou un halogène. Il existe deux types de pérovskites : pérovskite simple où un seul type de cations occupe à la fois les sites A et B (CaTiO_3 , BaTiO_3 , KNbO_3 , PbTiO_3 , NaTaO_3 ...) et pérovskite complexe où différents types de cations occupent l'un et/ou les deux sites A ou B ($\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$...).

Introduction générale

La structure des pérovskites a suscité un grand intérêt dans de nombreuses applications en raison de leurs diverses propriétés intéressantes : électrique, conductrice et catalytique. Ces dernières sont associées à leurs structures qui est idéalement cubique mais qui peut souvent subir des distorsions conduisant à des symétries inférieures telles que : orthorhombique, tétragonale et rhomboédrique.

La méthode de synthèse constitue un paramètre important pour obtenir des structures cristallines très recherchées en catalyse. Parmi les méthodes de synthèse les moins coûteuses concernant les réactifs et les techniques utilisées, nous citons :

- Synthèse à l'état solide : cette technique exige des températures élevées comme la méthode céramique.
- Synthèse à l'état liquide : cette méthode elle nécessite des températures basses telles que la méthode sol-gel et la co-précipitation.

Le but de notre travail porte sur la production d'hydrogène par photo-dégradation de l'eau sur des systèmes catalytiques types pérovskites élaborés par la méthode sol-gel.

Ce manuscrit est présenté comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous exposerons un état de l'art concernant l'hydrogène, ses caractéristiques, sa production et son domaine. Nous décrirons également le principe de la photo-réduction de l'eau et des généralités sur les pérovskites : structures, propriétés et domaines d'applications.
- Le second chapitre exposera la méthode de préparation du photo-catalyseur type pérovskite et les différentes méthodes physiques d'analyses telles que : IR, UV-visible, DRX, MEB, XRF. Taille des particules et surfaces BET.
- Dans ce chapitre, nous exposerons le dispositif expérimental relatif à la photo-dégradation de l'eau ainsi que les rendements en hydrogène obtenu.
- Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I
Etude bibliographique

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. L'hydrogène comme énergie du futur

I.1. Introduction

Au cours des dernières années et à l'heure des préoccupations environnementales, l'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique potentiel du futur. Son rôle est comparable à celui de l'électricité [1]. C'est un carburant de substitution très attractif et propre contrairement au charbon, au gaz et au pétrole [2].

L'Islande est l'un des pays qui est à la pointe de la recherche dans le domaine des carburants alternatifs renouvelables et non polluants. Elle s'est fixée comme objectif d'ici 2030, la conversion totale des énergies fossiles par des carburants à base d'hydrogène dans la production d'électricité et dans les secteurs du transport et de la pêche [3].

I.2. Caractéristiques de l'hydrogène

L'hydrogène moléculaire est l'élément chimique le plus léger qui possède une masse volumique de 0.09g/l [4]. Il est incolore, inodore, non toxique et très inflammable. C'est un composant très abondant et représente 90% de l'univers. Il n'existe pas à l'état naturel, il doit donc être synthétisé [5] [6].

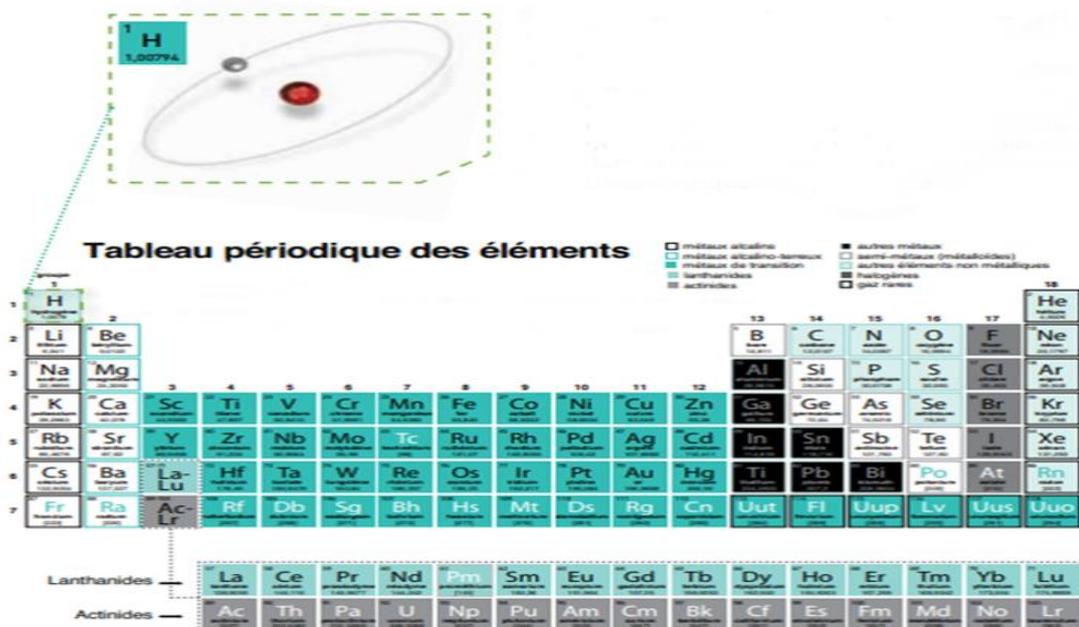


Figure 1 : L'élément Hydrogène dans le tableau périodique.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I.3. Domaines d'applications de l'hydrogène

L'hydrogène en tant que vecteur énergétique est utilisé dans de multiples applications:

- **Application industrielle** : l'hydrogène est utilisé dans la synthèse d'ammoniac ; réactif de base pour l'industrie des engrais, des explosifs et des résines. Il est également utilisé dans le raffinage des produits pétroliers, dans la synthèse du méthanol CH_3OH à partir de CO et H_2 et dans la synthèse de matières plastiques et l'industrie du verre [7].
- **Application aérospatiale**: Il sert de carburant pour les fusées du fait de sa grande légèreté ; critère de base le plus important d'un lanceur spatial.
- **Production de l'électricité** : Il permet d'alimenter les véhicules possédant des moteurs électriques. En effet, l'hydrogène associé à une pile à combustible régénère l'autonomie des véhicules électriques [8] [9].

La figure 2 illustre les principaux domaines d'applications de l'hydrogène.

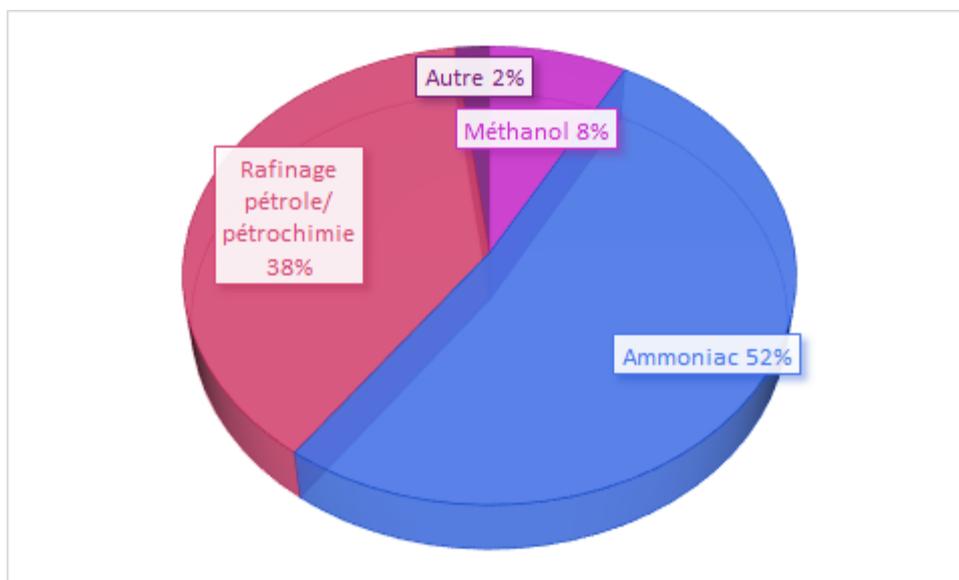


Figure 2 : Les diverses applications de l'hydrogène.

II. Production d'hydrogène

En Algérie l'hydrogène est produit principalement (96%) à partir des matières premières, telles que le gaz naturel, le charbon et le pétrole. Il est également produit à partir de l'électricité mais avec un faible pourcentage.

Le graphique suivant représente la distribution de la production d'hydrogène à partir des matières premières.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

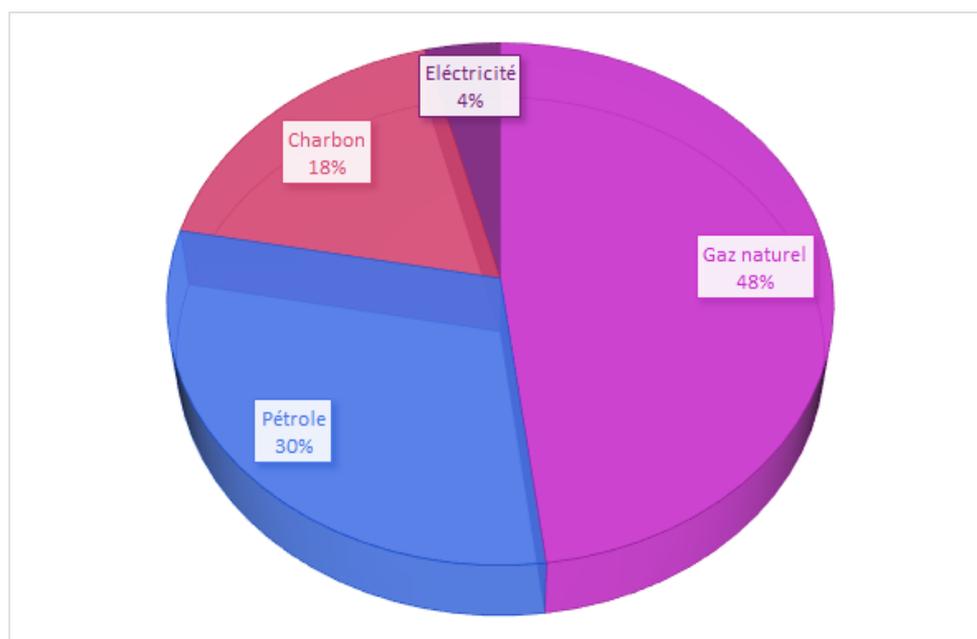


Figure 3 : Distribution de la production d'hydrogène en Algérie.

Les principaux procédés de production d'hydrogène à l'échelle mondiale sont :

- Le vaporeformage de gaz naturel.
- L'Oxydation partielle des huiles lourdes.
- La gazéification du charbon.
- L'Electrolyse de l'eau [10][11].

II.1 Production d'hydrogène par photo-réduction de l'eau

II.1.1 Introduction

La photocatalyse est un phénomène qui a été découvert en 1969 par Fujishima et qui est devenu ces dernières années un procédé très courant [12][13], Ce procédé consiste à produire de l'hydrogène à partir de l'eau sous l'effet d'un rayonnement de la lumière et en présence de matériaux semi-conducteurs comme catalyseurs [14]. Cette technique permet de générer une énergie propre et renouvelable qui pourrait d'une part, subvenir aux besoins énergétiques mondiaux et d'autre part, résoudre la problématique énergétique actuelle [15].

La photocatalyse présente de nombreux avantages tels qu'un faible coût, nécessite peu d'énergie, réduit les rejets secondaires et ne demande pas de coproduits [16].

Chapitre 1 : Etude bibliographique

II.1.2 Principe de la photocatalyse dans la réduction de l'eau

La photocatalyse est un procédé de catalyse hétérogène, il consiste en l'excitation un matériau semi-conducteur par absorption de photons d'énergie équivalente ou supérieure à la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), ce qui engendre le déplacement des électrons excités de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) [16][17]. Ce déplacement va générer la formation de trous (h^+) sur la bande de valence (Fig. 4).

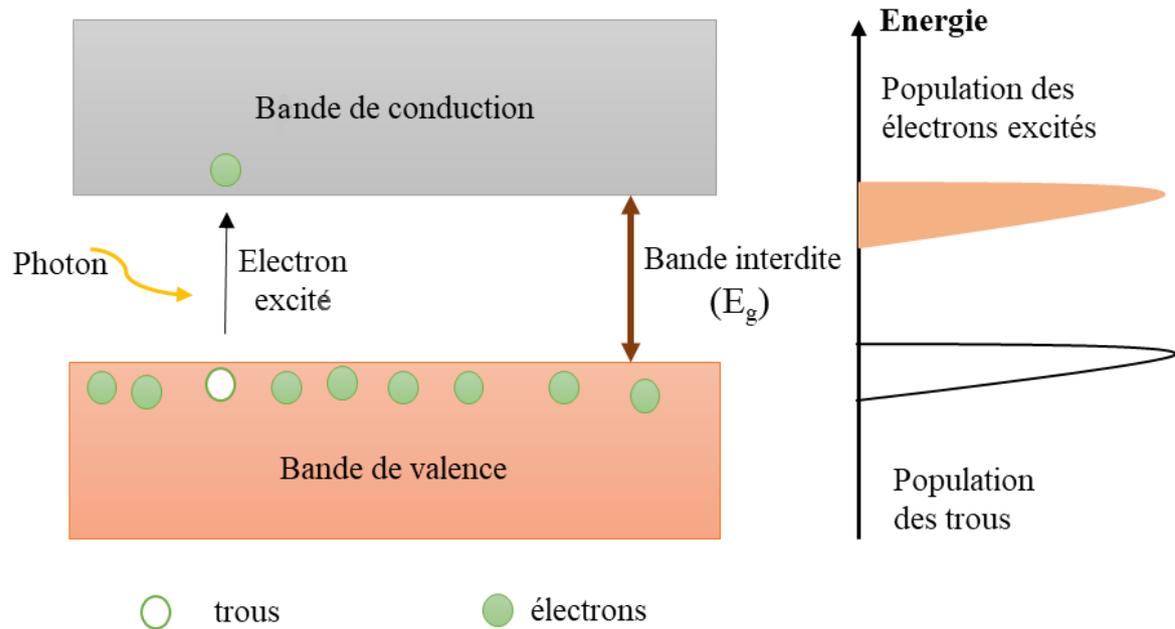
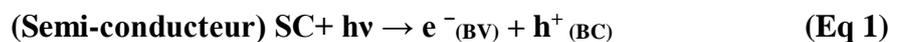


Figure 4 : Interaction entre lumière et semi-conducteur et bandes énergétiques d'un semi-conducteur.

L'équation 1 illustre l'excitation des électrons et la naissance des trous.



La naissance de la paire électron/trou (e/h^+) à la surface du catalyseur est responsable de réactions d'oxydo-réduction de l'eau, il en résultera la formation de quatre protons H^+ et une molécule d'oxygène O_2 [18] [19] (Eq 2)



Les électrons, quant à eux, vont participer à des réactions de réductions avec les protons H^+ au niveau de la bande de conduction pour former des molécules d'hydrogènes (Eq 3)

Chapitre 1 : Etude bibliographique



La réaction photocatalytique se fait selon l'équation globale (Eq 4). La figure 5 illustre le principe de la photo-réduction de l'eau en présence d'un catalyseur semi-conducteur.

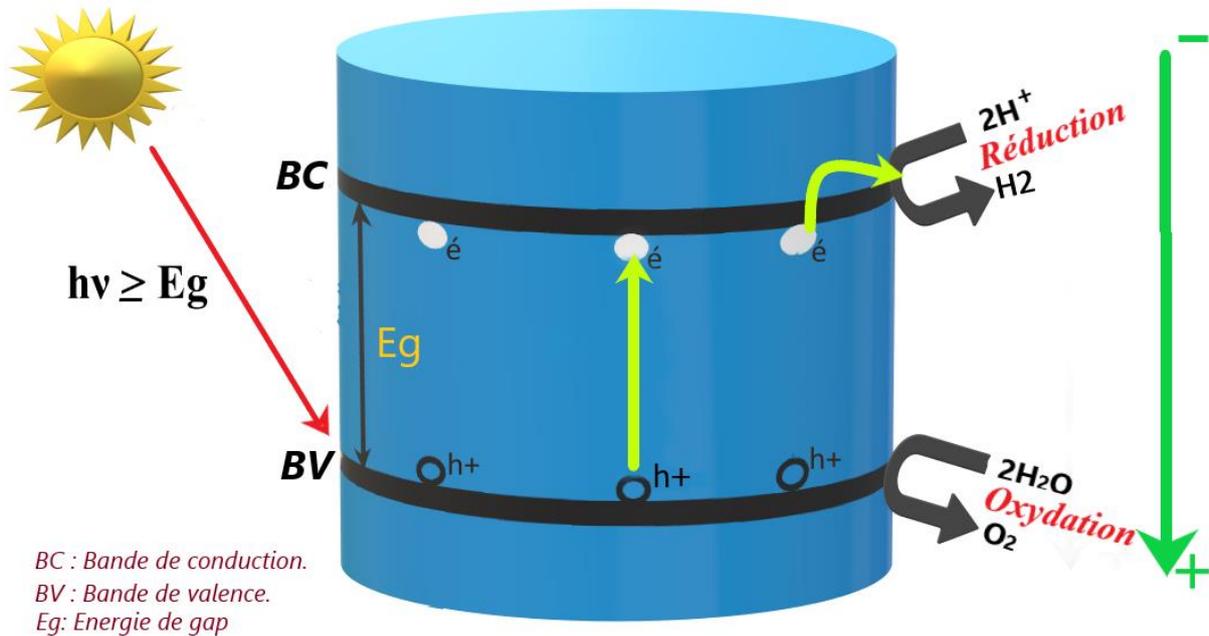


Figure 5 : Principe de la photo-réduction de l'eau pour la production d'hydrogène.

III. Photocatalyseurs pour la photo-réduction de l'eau

Les oxydes à base d'éléments de transition sont les semi-conducteurs les plus généralement utilisés en photo-réduction de l'eau. L'oxyde de Titane TiO_2 fut le premier matériau photocatalytique à être utilisé pour la synthèse de l'hydrogène via l'eau sous irradiations UV. [20]

Les oxydes mixtes à structure définie telles que les spinelles AB_2O_4 (NiAl_2O_4) [21], les pyrochlores $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) [22], et les pérovskites ABO_3 (LaNiO_3 , SrTiO_3 et KTaO_3) [23], ont montré leur efficacité comme systèmes photocatalytiques pour la production de l'hydrogène. En effet, ils possèdent des propriétés physiques très remarquables telles qu'une bonne conductivité électrique.

Rappelons que les oxydes mixtes sont des composés inorganiques constitués de deux cations métalliques de tailles différentes.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

- ✚ Les spinelles de formule générale AB_2O_4 . Les éléments A et B sont généralement des métaux de transitions ($MgAl_2O_4$, $NiCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $ZnFe_2O_4$).
- ✚ Les pérovskites de formule générale ABO_3 où la taille du cation A est plus grande que celle du cation B ($LaNiO_3$, $BaTiO_3$, $BiFeO_3$, $LaFeO_3$).
- ✚ Les pyrochlores de formule générale $A_2B_2O_7$ avec A et B des métaux ($La_2Zr_2O_7$, $Bi_2Ru_2O_7$) [24] [25].

III.1. Photocatalyseurs de type ABX_3

Le terme pérovskite désigne, un ensemble de composés possédant le même arrangement atomique type ABX_3 où l'atome A représente le plus grand cation (Ca, Sr, Ba, La, Bi...), l'atome B, le plus petit (Fe, Mn, Co, Ta, Mo...) et X représente l'anion [26][27]. Ce dernier peut être un oxygène, fluorure et dans quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure [24][28].

Deux types de pérovskites existent :

- **Les pérovskites simples** : Où A et B sont des sites occupés par un seul type de cation, comme $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $AlFeO_3$, $KNbO_3$...
- **Les pérovskites complexes** : les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, $Pb(Mg_{0.4}Nb_{0.6})O_3$, $(La_{0.8}Sr_{0.2})CoO_3$... [29].

Le tableau 1 illustre quelques exemples de pérovskites.

Tableau 1 : Quelques exemples de pérovskites [14].

Pérovskite à base de Silicium	Pérovskite à base de Fer	Pérovskite à base de Bismuthe	Pérovskite à base de Titane
$MgSiO_3$	$LaFeO_3$	$NaBiO_3$	$CaTiO_3$
$CaSiO_3$	$BiFeO_3$	$AgBiO_3$	$SrTiO_3$
	$AlFeO_3$	$KBiO_3$	$BaTiO_3$
	$PrFeO_3$	$LiBiO_3$	$PbTiO_3$
	$GaFeO_3$		$FeTiO_3$

Chapitre 1 : Etude bibliographique

III.1.1. Structure cristalline des pérovskites

La pérovskite désigne à l'origine le minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 . Elle a été décrite la première fois en 1839 par Gustav Rose et nommée en hommage au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski [30]. Actuellement, le terme pérovskite est utilisé pour décrire les composés possédant la même formule que celle de CaTiO_3 [31].

La figure 6 illustre la structure du minéral type CaTiO_3 .



Figure 6 : Pérovskite CaTiO_3 à l'état naturel.

La pérovskite cubique est considérée comme une structure idéale [32]. La coordinence des cations B est de 6 et forment avec les anions X, des octaèdres BX_6 [33]. Ces derniers se touchent en leurs sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres [34]. Les cations A possédant une coordinence de 12 sont situés dans les volumes vacants formés par les octaèdres [35]. La figure 7 illustre la structure cubique d'une pérovskite idéale.

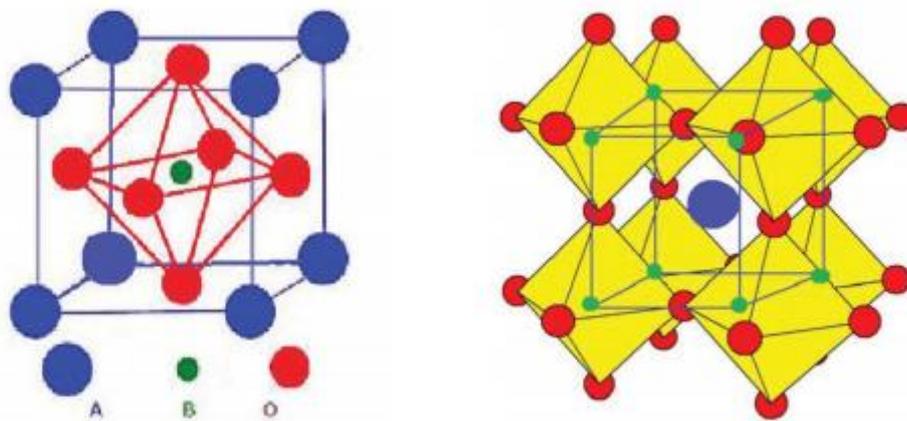
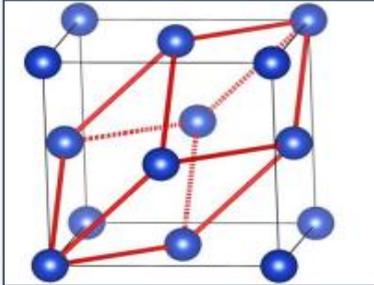
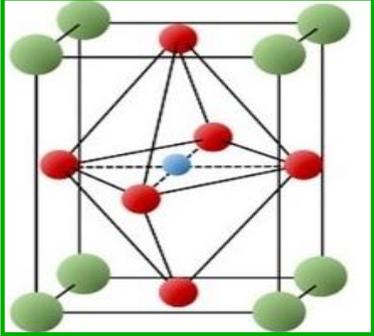
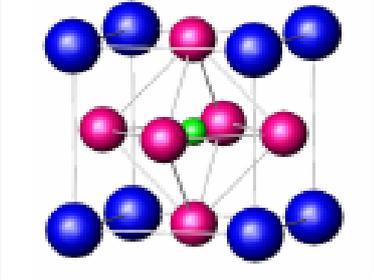
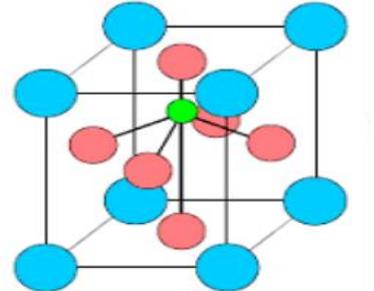


Figure 7 : Structure d'une pérovskite ABO_3 cubique idéale [36].

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Le tableau 2 représente les différents types de structure cristalline des pérovskites

Tableau 2 : Les différents types de structure cristalline des pérovskites [37][36][38].

Symétrie	Pérovskite	Symétrie dans l'espace
Rhomboédrique	LaAlO_3 , BiFeO_3 , LaNiO_3	
Orthorhombique	GdFeO_3 , LaFeO_3 , CaTiO_3	
Cubique	SrTiO_3 , BaZrO_3 , KFeO_3	
Tétraгонаle	BaTiO_3 , PbSnO_3 , BiAlO_3	

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Il est admis dans la littérature que l'augmentation de la température affecte la symétrie de certains oxydes mixtes et en particulier les pérovskites et les transitions de phases sont alors réversibles [39].

La figure suivante représente les différentes transformations de phases des pérovskites en fonction de la température.

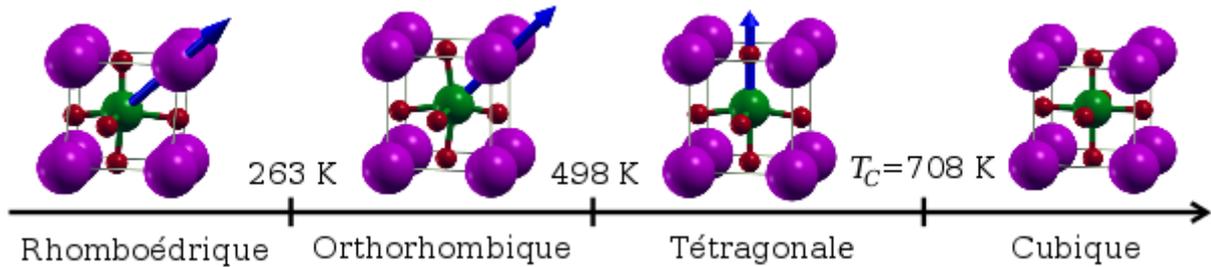


Figure 8 : Les différentes transformations de phases des pérovskites en fonction de la température [40].

III.1.2. Facteur de tolérance de Goldschmidt

La stabilité de la structure des pérovskites est déterminée par un facteur appelé facteur de tolérance établi par Goldschmidt en 1926 [41] et représenté par la relation suivante :

$$t_G = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

Les paramètres r_A , r_B et r_O représentent respectivement, les rayons moyens des ions A et B et O de la pérovskite [42]. Le tableau 3 illustre les différentes symétries en fonction du facteur de tolérance de Goldschmidt.

Tableau 3 : les différentes symétries en fonction du facteur de tolérance de Goldschmidt [43].

t_G	Symétrie observée
$0,85 < t_G < 0,9$	Orthorhombique
$0,9 < t_G < 1$	Rhomboédrique
$t_G = 1$	Cubique
$t_G > 1$	Tétragonale

Chapitre 1 : Etude bibliographique

III.1.3 Propriétés des pérovskites

III.1.3.1 Propriétés électriques

Généralement les pérovskites de type ABO_3 possèdent des propriétés électriques. Ces dernières dépendent de la configuration électronique des ions et du nombre d'électrons de la couche de valence (d) d'ions des sites B.

Parmi les pérovskites qui possèdent un caractère conducteur, nous citons à titre d'exemples : $LaNiO_3$, $LaAlO_3$, $LaCrO_3$, $LaFeO_3$, $LaMnO_3$, $BaTiO_3$, $BiFeO_3$ et $SrRuO_3$ [44] comme l'illustre le tableau 4.

Tableau 4 : Quelques propriétés des oxydes type pérovskite [44][43].

Pérovskite	Propriétés typiques
$LaNiO_3$	Conductivité électrique, supraconductrice
$LaAlO_3$	Diélectrique, supraconductrice, ferroélectrique, optique magnétique, électronique
$LaCrO_3$	Conductivité électrique, magnétique, optique
$LaFeO_3$	Magnétique, électrique, ferroélectrique
$LaMnO_3$	Ferroélectrique, magnétique, optique
$BaTiO_3$	Ferroélectrique, piézoélectrique, pyroélectrique
$SrRuO_3$	Electronique, magnétique, optique
$BiFeO_3$	Magnétique, électronique, ferroélectrique

III.1.3.2 Propriétés catalytiques

En raison de la simplicité de la structure et de la flexibilité de la composition, les pérovskites ont récemment attiré l'attention générale pour l'application dans le fractionnement solaire de l'eau [45].

L'activité catalytique dépend donc des éléments qui constituent la structure de la pérovskite, par exemple la pérovskite $SrTiO_3$ a montré une excellente activité catalytique. L'origine de ces propriétés réside dans la structure cristalline des pérovskites [14].

Les propriétés catalytiques accélèrent la réaction chimique utilisé dans la pile à combustible qui est considéré comme une alternative énergétique des plus prometteuses grâce à son efficacité sur le plan environnementale [46].

Chapitre 1 : Etude bibliographique

III.1.4 Application des pérovskites

Les matériaux pérovskites sont utilisés dans plusieurs domaines pour la stabilité de leur structure et leurs diverses propriétés. En effet, ils sont utilisés dans une variété de dispositifs dans le domaine de l'électronique moderne tels que : les capteurs phonographiques, les jauges de contrainte, les équipements à ultrasons, les condensateurs, les cellules photovoltaïques, les piles à combustible ... [44]. Ils sont également utilisés dans la technologie des communications sans fil, telle que dans les téléphones portables et écrans plasma [47] [48]. Les pérovskites sont également utilisées dans le domaine de la photocatalyse et appliquées dans le traitement de l'air, de l'eau, dans la production d'hydrogène, en chimie fine, l'utilisation du rayonnement solaire, la décontamination et les nettoyants de matériaux automobiles.

Il est également rapporté dans la littérature que le matériau à base de ferrite LaFeO_3 est très efficace dans diverses applications telles que les piles à combustibles, les carburants, et les capteurs de gaz [49].

Objectif du travail

L'objectif de notre travail est de synthétiser un matériau à structure définie type pérovskite par le procédé sol-gel, et de le calciner à 750°C et 850°C . Ainsi que sa caractérisation par différentes méthodes (DRX, UV-visible, IRTF, MEB, XRF, la taille moyenne des particules et la surface spécifique), afin de tester son activité catalytique et sa capacité à produire de l'hydrogène.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Références bibliographiques

- [1] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, and W. I. F. David, “Hydrogen energy,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 365, no. 1853, 2007, pp. 1043–1056, doi: 10.1098/rsta.2006.1965.
- [2] P. Hollmuller, B. Lachal, F. Romerio, W. Weber, and J. Zraggen, “L’hydrogène, future vecteur énergétique ? Actes de la 15 Journée du Cuepe Colloque du cycle de formation du Cuepe” 2005.
- [3] G. Krajačić, R. Martins, A. Busuttil, N. Duić, and M. da Graça Carvalho, “Hydrogen as an energy vector in the islands’ energy supply,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 4, 2008, pp. 1091–1103, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.12.025.
- [4] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, and N. P. Brandon, “Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future,” *Energy Policy*, vol. 36, no. 12, pp. 4356–4362, 2008, doi: 10.1016/j.enpol.2008.09.036.
- [5] G. Klotz, “L’hydrogène, un vecteur d’énergie,” *la Rech. a l’industrie CEA*, vol. 12, 2013, pp. 1–28.
- [6] J.-L. Durville, J.-M. N. Gazeau, “Filière hydrogène-énergie,” no. N° 010177-01, 2015.
- [7] “Les multiples utilisations de l’hydrogène,” *planete énergie*. <https://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/les-multiples-utilisations-de-l-hydrogene>.
- [8] “Hydrogène énergie,” *Connaissance des énergies*, 2015. <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/hydrogene-energie>.
- [9] L. L.- JP. Mesguen, “Applications de l’hydrogène,” *Air Liquide*, 2021. <https://energies.airliquide.com/fr/mediatheque-planete-hydrogene/applications-lhydrogene>.
- [10] A. Sameur and A. Raoueché, “Les Perspectives de l’ utilisation de l’ hydrogène dans le transport en Algérie Recherche et Développement” ,2007, pp. 23–25.
- [11] R. B. A. Khellaf, “Estimation de la Production de l’ Hydrogène Solaire au Sud Algérien” , 2003, pp. 73–77.
- [12] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, “TiO₂ Photocatalysis : A Historical Overview and Future Prospects,” vol. 44, no. 12, 2006, pp. 8269–8285.
- [13] P. Streamer, D. Immobilized, L. Jie, and W. Huijuan, “TiO₂ Photocatalysis : A Historical Overview and Future Prospects,” 2005, doi: 10.1143/JJAP.44.8269.
- [14] P. Kanhere and Z. Chen, “A review on visible light active perovskite-based photocatalysts,” *Molecules*, vol. 19, no. 12, 2014, pp. 19995–20022, doi:

Chapitre 1 : Etude bibliographique

10.3390/molecules191219995.

- [15] T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets, and D. G. Nocera, "Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds", 2010 pp. 6474–6502.
- [16] G. Vincent, "soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique : application aux COVs," Thèse de doctorat génie des procédés, 2008. Université de Lorraine.
- [17] G. P. Atheba, "Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé, 2018.
- [18] B. Abdelmadjid, "Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (Type : α -Fe₂O₃) aux propriétés photocatalytiques," p. 83, 2017. Available: <https://bu.umc.edu.dz/theses/physique/BAZ7156.pdf>.
- [19] K. Maeda, "Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments," "Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., vol. 12, no. 4, pp. 237–268, 2011, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001.
- [20] G. N. Schrauzer and T. D. Guth, "Photolysis of Water and Photoreduction of Nitrogen on Titanium Dioxide¹," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 22, pp. 7189–7193, 1977, doi: 10.1021/ja00464a015.
- [21] I. Sebai, N. Salhi, G. Rekhila, and M. Trari, "ScienceDirect Visible light induced H₂ evolution on the spinel NiAl₂O₄ prepared by nitrate route," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 43, pp. 26652–26658, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.092.
- [22] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, and H. Arakawa, "Stoichiometric water splitting into H₂ and O₂ using a mixture of two different photocatalysts and an IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator under visible light irradiation," *Chem. Commun.*, vol. 1, no. 23, pp. 2416–2417, 2001, doi: 10.1039/b107673f.
- [23] A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 253–278, 2009, doi: 10.1039/b800489g.
- [24] M. Lebid, "Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium" Thèse doctorat chimie des matériaux, 2016. Université Mohamed Khi der Biskra.
- [25] A.Ksouri, S.Kaddour, "Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes BaBi_{1-x}Fe_xO₃". Mémoire de master chimie des matériaux, 2020. Université Mohamed

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Khider de Biskra.

- [26] Mickaël Allain, “Croissance et études de films minces et de nanostructures d’oxydes pérovskites réalisées par dépôt laser pulse,” no. Umr 8635, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01257641/document>.
- [27] R.Aziz, “Synthèse et caractérisation des catalyseurs de type pérovskite supporté sur silice”. Mémoire de master chimie de l'environnement, 2017. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.
- [28] E.J.Baran, “Materials, Structural chemistry and physicochemical properties of perovskite-like,” *Catal. Today*, vol. 8, 1990, pp. 133–151.
- [29] J. Lelievre, “Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(A, A')(B)O$ et $(A, A')(B, B')O$. Thèse de doctorat, 2018. Université de Limoges.
- [30] E. Abdul and R. Assirey, “Perovskite synthesis , properties and their related biochemical and industrial application,” *Saudi Pharm. J.*, vol. 27, no. 6, 2019, pp. 817–829, doi: 10.1016/j.jsps.2019.05.003.
- [31] M. S. Mahboub, “Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5-\sigma}$ ($\sigma=0, 0.5$),” Thèse doctorat en physique, 2012 Université Mentouri-Constantine.
- [32] N. Das and S. Kandimalla, “Application of perovskites towards remediation of environmental pollutants: an overview: A review on remediation of environmental pollutants using perovskites,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 7, 2017, pp. 1559–1572, doi: 10.1007/s13762-016-1233-7.
- [33] F. Marlec, “Nouveaux matériaux pérovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide $(SrTaO)(LaTiO)$,” Thèse doctorat, 2018. Université Rennes 1.
- [34] G. Tesquet, “Etude de la réaction de Guerbet, à partir de bioéthanol, sur des oxydes mixtes de type pérovskite”. Thèse doctorat science de la matière, 2013. Université de Lille 1.
- [35] C. D. Chandler, C. Roger, and M. J. Hampden-smith, “Chemical Aspects of Solution Routes to Perovskite-Phase Mixed-Metal Oxides from Metal-Organic Precursors,” *Chem. Rev.*, vol. 93, 1993, pp. 1205–1241.
- [36] P. Singh and R. Prasad, “Catalysis Reviews : Science and Engineering Preparation and Application of Perovskite Catalysts for Diesel Soot Emissions Control : An Overview,” no. April, 2014, doi: 10.1134/S2070050414020093.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

- [37] M. Baazaoui, "Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskites. Thèse doctorat matériaux, 2018. Université de Grenoble.
- [38] G. Zhu, *Perovskite Materials, Synthesis, Characterisation, Properties and Applications*, 2016.
- [39] O. Ben Mya, *Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$* Thèse Doctorat en sciences, 2015. Université Mohamed Khider – Biskra.
- [40] P. Hirel, A. F. Mark, W. Sigle, M. Mrovec, and C. Els, "Theoretical and experimental study of the core structure and mobility of dislocations and their influence on the ferroelectric polarization in perovskite KNbO_3 ," vol. 214101, 2015, pp. 1–12, doi: 10.1103/PhysRevB.92.214101.
- [41] B. L. E. V. Asseur, "Effet des cations A et B dans la structure pérovskite ABO_3 sur la catalyse de l'oxydation du méthanol Résumé," 2009.
- [42] A. Benaïcha, "Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ". Thèse doctorat chimie moléculaire, 2018. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [43] B. Chahrazed and G. Rachda, "Préparations et caractérisations d'oxydes à structure définie type pérovskites à base de lanthane". Mémoire de master chimie appliquée, 2020. Université Saad Dahleb Blida 1.
- [44] N. Ramadass and M. Science, "ABO_a-Type Oxides -- Their Structure and Properties -- A Bird's Eye View," vol. 36, 1978, pp. 231–239.
- [45] Y. Huang et al., "The application of perovskite materials in solar water splitting The application of perovskite materials in solar water splitting," 2020, doi: 10.1088/1674-4926/41/1/011701.
- [46] S. Salmi, S. Benchaabane, "Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite LaFeO_3 ". Master en chimie des matériaux, 2019. Université Mohamed Boudiaf - M'sila.
- [47] N. N. Ahmad Sayyadi-Shahraki, Ehsan Taheri-Nassaj, Hassan Sharifi, Justin Gonzales, Taras Kolodiaznyi, "Origin of dielectric loss in $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ microwave ceramics". University of Shahrekord, Iran.
- [48] S. Said and F. Boukhtachi, "Préparation et caractérisations de matériaux oxydes type pérovskites à base de nickel d'alcalino-terreux" Mémoire de master chimie appliquée, 2020. Université Saad Dahlab Blida 1.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

- [49] W. Azouzi, W. Sigle, H. Labrim, and M. Benaissa, "Materials Science in Semiconductor Processing Sol-gel synthesis of nanoporous LaFeO₃ powders for solar applications," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 104, March, 2019, p. 104682.

Chapitre II
Préparation et caractérisation

I. Introduction

Dans la première partie de ce travail, la pérovskite LaFeO_3 à base de terre rare et d'élément de transition a été préparée par voie sol-gel à partir de nitrates de lanthane et de fer.

La seconde partie de ce chapitre porte sur les différentes techniques d'analyses utilisées pour caractériser le matériau synthétisé telles que : la spectroscopie de fluorescence X (FX), la spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-visible, la diffraction des rayons X (DRX), le calcul de la taille des particules selon la formule empirique de Debye-Scherrer, la microscopie électronique à balayage (MEB) et le calcul de la surface spécifique.

II.1. Préparation des pérovskites

II.1.1 Introduction

Le choix de la méthode de préparation d'un matériau catalytique repose sur les propriétés recherchées telles que l'activité catalytique, la structure, la texture et la morphologie du matériau. Deux types de synthèse de pérovskites peuvent être utilisées, soit la synthèse à l'état solide ou à l'état liquide.

La méthode céramique qui est une synthèse à l'état solide se produit à des températures élevées généralement supérieures à 1000°C en utilisant des substances sous forme de phases oxydes [1].

A l'inverse, la synthèse à l'état liquide se fait à des températures plus faibles tels que les procédés par voie sol-gel et par voie de co-précipitation [2][3].

II.1.2 Réaction à l'état solide

II.1.2.1. Méthode céramique

La synthèse des pérovskites par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées notamment dans l'industrie[4]. Le principe de cette méthode repose sur le traitement thermique de deux ou plusieurs substances (des oxydes et/ou des carbonates) sous forme de poudres qui sont soigneusement mélangées par broyage dans un mortier.

La poudre résultante est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à obtention d'une seule phase. Généralement, les températures avoisinent 1000°C . L'avantage de cette technique, c'est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite

aucune préparation antérieure des précurseurs [5]. Néanmoins, cette méthode présente quelques inconvénients tels que [6].

- Les températures élevées nécessitent une énergie plus grande.
- L'obtention d'un produit final de composition hétérogène.
- Les hautes températures de calcinations conduisent à des surfaces spécifiques très faibles[7].

II.1.3 Réaction à l'état liquide

II.1.3.1 Synthèse par voie de co-précipitation

La synthèse des pérovskites par voie de co-précipitation consiste à entraîner par un précipité la dissolution des sels précurseurs dans une solution aqueuse. Dans cette méthode, un précipitant adéquat est ajouté pour précipiter les sels précurseurs [8]. L'agent précipitant peut être NaOH ou KOH. Après l'étape de filtration et séchage, s'ensuit l'étape de broyage pour diminuer la taille des grains. Le produit subit ensuite une calcination afin d'obtenir la phase pure de la pérovskite [9]. Les températures utilisées varient généralement entre 700°C et 900°C. Ce processus permet d'obtenir des composés relativement homogènes [10]. La figure suivante illustre les différentes étapes du procédé de la synthèse via la méthode de co-précipitation.

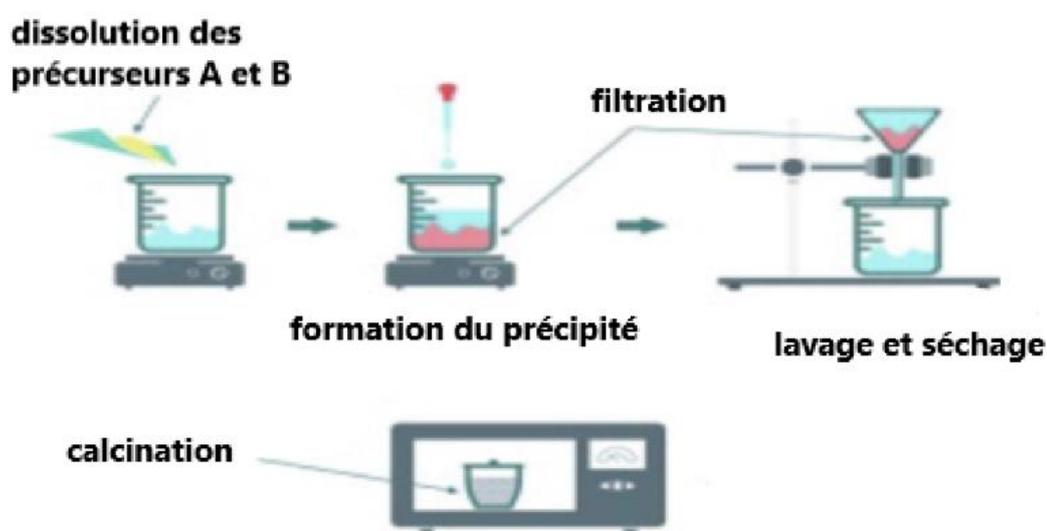


Figure 1 : Récapitulatif des étapes du procédé de synthèse par voie de co-précipitation.

II.1.3.2. Synthèse par voie sol gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce. Elle a connu un grand essor ces deux dernières décennies. En effet, cette méthode permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes [11]. Le système passe de l'état liquide « sol » à l'état solide « gel » [12]. La solution progresse vers un gel par différentes étapes et ce dernier subit un traitement thermique afin d'obtenir le matériau final. Ce procédé permet d'obtenir des poudres pures et homogènes à des températures de calcination relativement très basses [13].

Elle s'effectue par dissolution des sels précurseurs (des nitrates, des chlorures et/ou des sulfates) dans un acide organique. Les deux solutions sont ensuite mélangées et le mélange ainsi obtenu est évaporé. Un gel se forme puis subit alors un traitement thermique.

Cette technique peut être utilisée dans plusieurs domaines comme l'encapsulation, l'élaboration de matériaux hyper-poreux mais aussi dans la réalisation de dépôts de couches minces [14]. Les étapes de la synthèse par voie de Sol-Gel sont représentées dans la figure suivante.

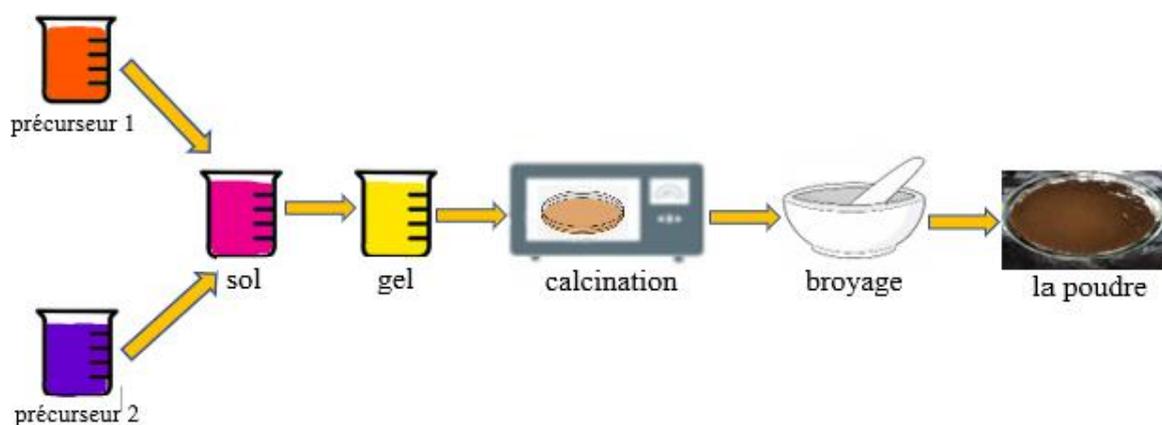


Figure 2 : Schéma récapitulatif des étapes du procédé de synthèse sol-gel.

II.1.4 Préparation de la pérovskite LaFeO_3

La méthode sol-gel a été retenue dans le présent travail pour la synthèse d'une pérovskite à base de fer et de lanthane LaFeO_3 .

Le tableau suivant représente les propriétés physiques et chimiques des sels précurseurs utilisés dans la préparation de la pérovskite LaFeO_3 .

Chapitre II : Préparation et caractérisation

Tableau 1 : Propriétés physiques et chimiques des sels précurseurs utilisés dans la préparation de la pérovskite LaFeO₃.

Sels précurseurs	Formule chimique	Pureté	Masse Molaire g/mol	Etat physique	Point de fusion °C	Toxicité
Nitrate de lanthane	La(NO ₃) ₃ .XH ₂ O	99.9%	324.91	Solide incolore	69.9	Comburant
Nitrate de fer	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	98%	403.95	Solide violet clair	47.2	Irritant

II.1.4.1 Calcul de la masse des sels précurseurs

Pour obtenir une masse de 15g de LaFeO₃, nous avons calculé la masse des sels précurseurs utilisés :



$$M_{\text{LaFeO}_3} = M(\text{La}) + M(\text{Fe}) + 3M(\text{O})$$

$$M_{\text{LaFeO}_3} = 138.905 + 55.85 + 3 \cdot (15.999)$$

$$M_{\text{LaFeO}_3} = 242.75 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{LaFeO}_3} = \frac{m}{M} = \frac{15}{242.753} = \mathbf{0.0618 \text{ mol}}$$

Nitrate de fer Fe (NO₃)₃.9H₂O

$$M_{\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = M(\text{Fe}) + 3M(\text{N}) + 18M(\text{O}) + 18M(\text{H})$$

$$M_{\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 55.85 + 3(14.0067) + 18(15.999) + 18(1.0079)$$

$$M_{\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 403.994 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \cdot n = 403.994 \cdot 0.0618$$

$$m_{\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = \mathbf{24.67 \text{ g}}$$

Chapitre II : Préparation et caractérisation

Nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$$M_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = M(\text{La}) + 3M(\text{N}) + 9M(\text{O})$$

$$M_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = 138.905 + 3(14.006) + 9(15.999)$$

$$M_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = 324.91 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} * n = 324.91 * 0.0618$$

$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = \mathbf{20.08 \text{ g}}$$

Comme le flacon des nitrates de lanthane ne comportait pas la composition exacte de la structure en eau, nous avons considéré la présence de 10% en eau de structure :

$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3} + 10\% m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3}$$

$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = 20.08 + \frac{10 * 20.08}{100}$$

$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = \mathbf{22.09 \text{ g}}$$

Les sels précurseurs $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ont été préalablement séchés à l'étuve thermostatée à 40°C et 60°C respectivement pendant toute une nuit. Dans un premier temps, les nitrates qui ne sont pas solubles à température ambiante ont été séparément dissous à 100°C dans un volume de 20 ml d'acide propionique sous une agitation vigoureuse pendant 5min. Après dissolution totale des sels précurseurs, les solutions obtenues de nitrates de fer et de lanthane ont été mélangées. Le mélange obtenu est appelé « sol ». Afin d'accélérer le processus d'évaporation, nous avons augmenté la température jusqu'à 140°C sous agitation, pour évaporer la totalité de l'acide propionique.

Durant l'étape d'évaporation, un dégagement de vapeurs rousses est observé liées au dégagement des composés NO_x . L'évaporation totale a eu lieu après 30min d'évaporation et la solution se transforme en un gel. Le gel ainsi obtenu de couleur brune est versé dans différents creusets en porcelaine puis calciné dans un four à moufle à 750°C avec une montée en température de 3°C/min suivie d'un pallier de douze heures (12h). L'échantillon obtenu est broyé puis subit un deuxième recuit à une température de 850°C dans les mêmes conditions citées précédemment.

Chapitre II : Préparation et caractérisation

Les étapes de préparation sont récapitulées dans le schéma suivant :

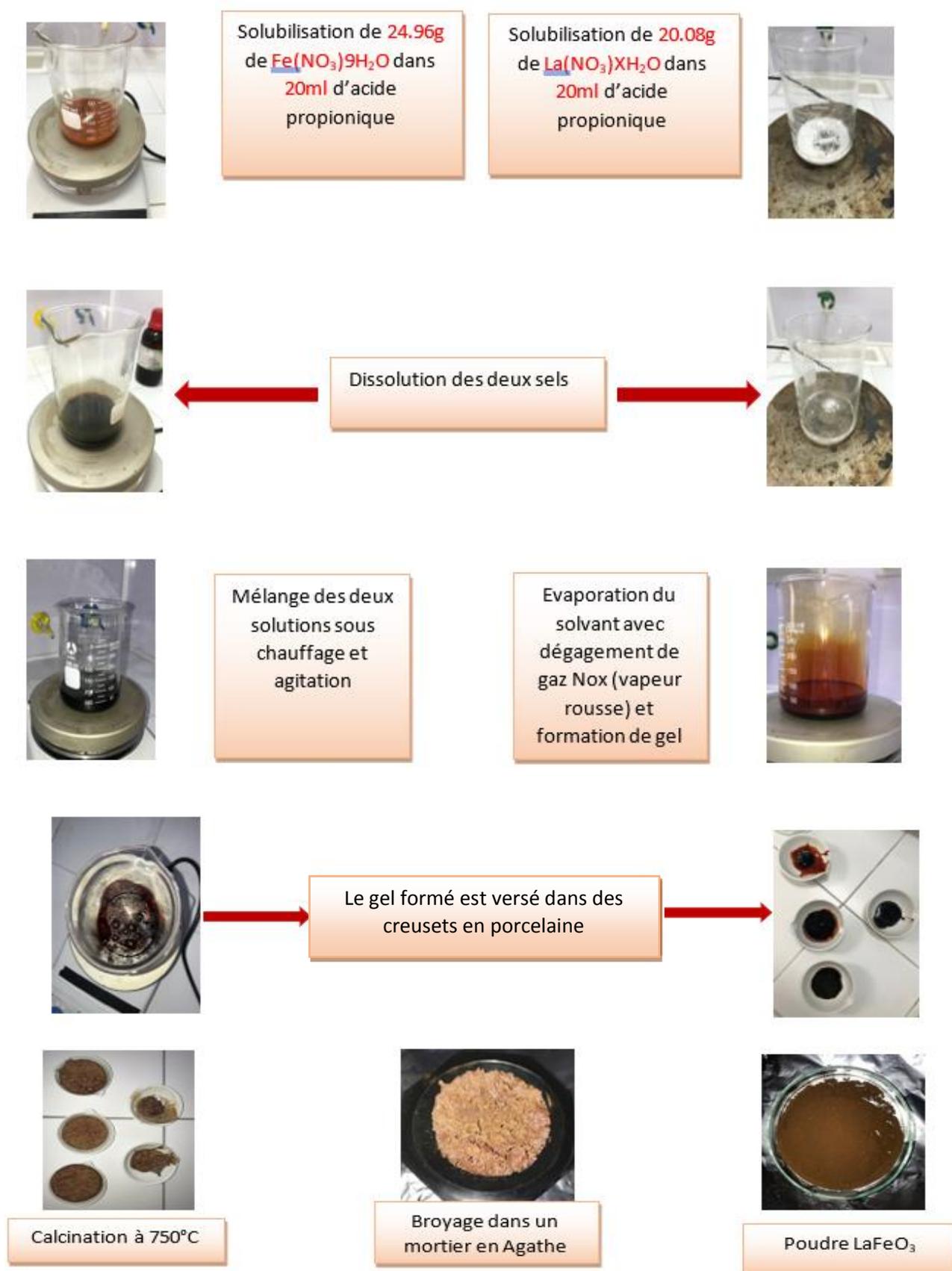


Figure 3 : Protocole opératoire de la préparation de la pérovskite LaFeO₃.

II.2. Caractérisations de LaFeO_3

II.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La pérovskite a été analysée par spectroscopie IR dans un domaine $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ sur un appareil type Perkin Elmer GXFT-IR 2000.

Le spectre IR de la pérovskite LaFeO_3 est représenté dans figure suivante.

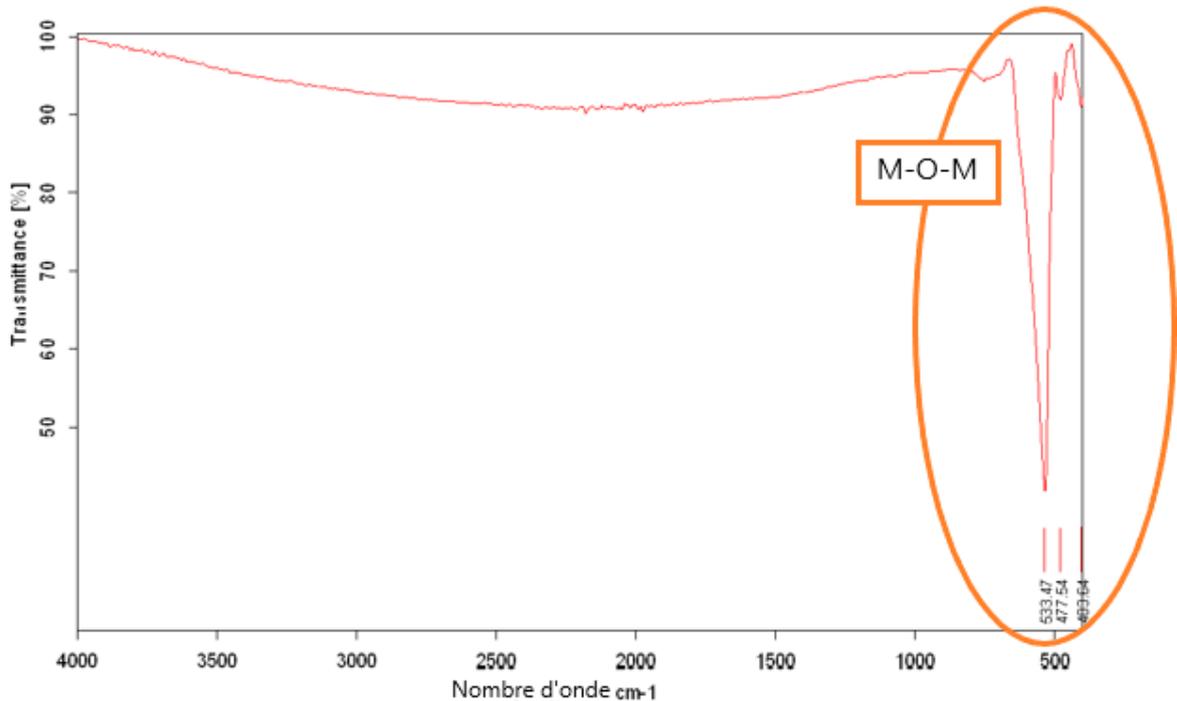


Figure 4 : Spectre IFTR de la pérovskite LaFeO_3 .

Le spectre IR de la pérovskite LaFeO_3 présente des bandes de vibration dans l'intervalle $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Elles sont caractéristiques au mode de vibration d'élongation des liaisons Métal-Oxygène M-O-M (La-O-Fe ; La-O ; Fe-O) confirmant probablement la formation de différents oxydes [15].

II.2.1.1 Conclusion

La spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence l'existence de bandes de vibrations caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons M-O-M.

II.2.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur l'absorption des radiations lumineuses par les molécules à des longueurs d'ondes bien déterminées [16]. L'absorption de l'énergie conduit à un passage des électrons d'un niveau d'énergie fondamentale à un niveau supérieur comme l'illustre la figure 5. Cette méthode nous informe sur le domaine d'absorption du composé analysé [17].

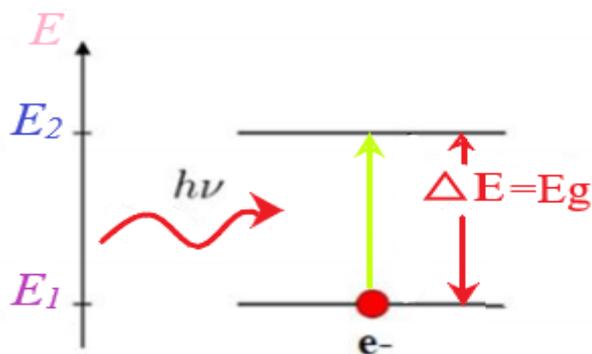


Figure 5 : phénomène d'absorption de la lumière.

L'analyse a été réalisée avec un spectrophotomètre de type JASCO V-650 équipé d'une sphère d'intégration et de BaSO₄ comme référence. Les données ont été collectées dans un domaine de longueur d'onde compris entre 190 et 890 nm.

La figure 6 montre le spectre d'absorbance de la pérovskite LaFeO₃.

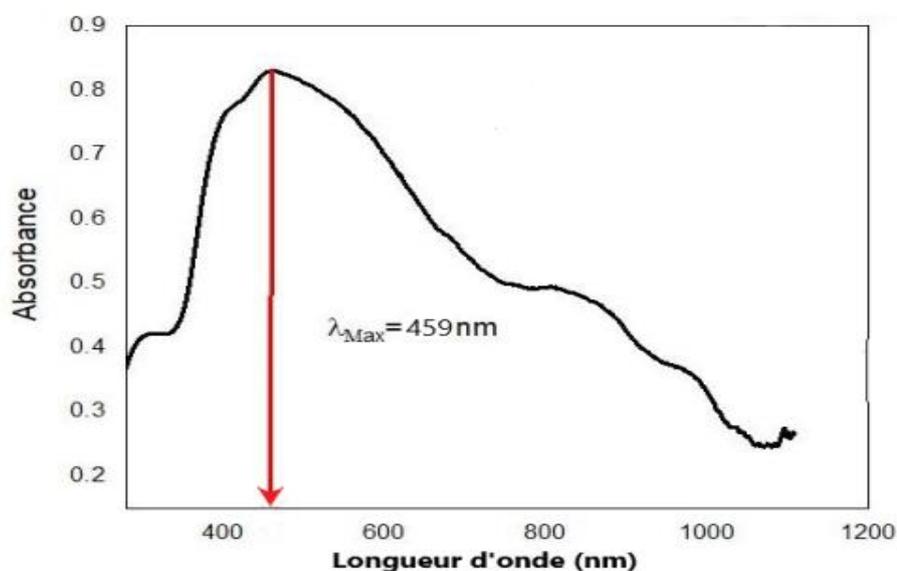


Figure 6 : Spectre UV-visible de la pérovskite LaFeO₃.

Chapitre II : Préparation et caractérisation

La figure 6 montre le spectre d'absorbance de la pérovskite LaFeO_3 qui indique une large bande d'absorption de 400 jusqu'à 800nm avec une longueur d'onde maximale de 459 nm.

L'énergie de la bande interdite a été calculée à partir de la relation de Tauc Plot [18] :

$$\alpha = B (h\nu - E)^n / h\nu$$

α : coefficient d'absorption.

B : une constante (généralement 1 pour les semi-conducteurs).

h : la constante de Planck.

ν : la fréquence d'irradiation.

n : une constante (transition directe : $n = 1/2$; transition indirecte : $n = 2$).

La figure 7 présente l'énergie de gap résultante du tracé de Tauc .

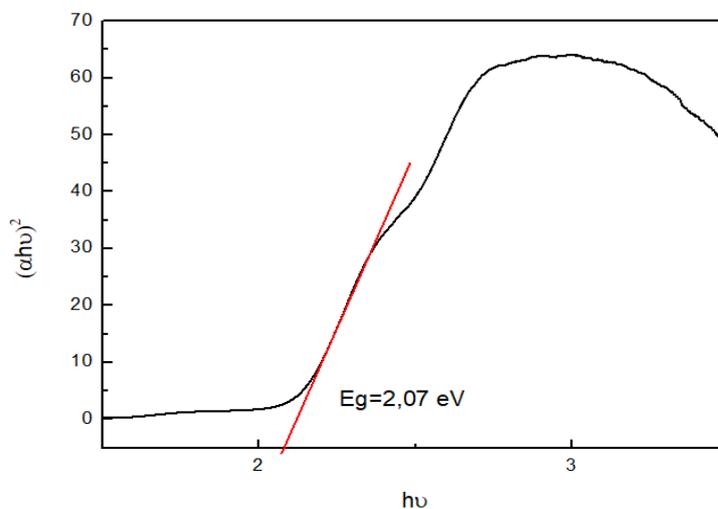


Figure 7 : L'énergie de gap résultante du tracé de Tauc .

L'énergie de la bande interdite a été déterminée à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ avec une valeur de 2.07eV.

II.2.2.1 Conclusion

La pérovskite LaFeO_3 synthétisée est active dans le domaine du visible et possède une énergie de gap avec une valeur de 2,07eV.

II.2.3. La fluorescence des rayons X

La fluorescence des rayons X ou la spectroscopie FRX est une technique qui permet d'identifier et de quantifier la plupart des éléments chimiques présents dans une structure donnée [19]. Cette technique est utilisée pour divers matériaux sous forme de solide ou de liquide [20].

Lorsque l'échantillon est bombardé par un rayonnement émis par une source d'énergie, un ou plusieurs électrons sont éjectés de leurs orbitales atomiques. Des électrons d'une couche électronique supérieure viendront remplacer les électrons éjectés et libéreront à leurs tours, une énergie sous forme d'un rayonnement X [21].

Le tableau suivant regroupe les résultats pourcentages obtenus par spectroscopie de fluorescence X, sur un spectromètre de type Epsilon 3X.

Tableau 2 : Pourcentage théoriques et expérimentaux des éléments constituant la structure pérovskite.

	% Théorique	% Expérimental	%Δ
La	57.20	68.26	11.06
Fe	23.00	31.74	8.74
O	19.80	-	-

La différence entre le pourcentage théorique et expérimentale pour le lanthane est supérieure a 11.06% et pour le fer il est égale à 8.74%.ces écarts importants sont du a l'appareil que nous avons utilisé pour effectuer cette analyse qui ne permet pas de doser l'élément oxygène.

II.2.4. Diffraction des rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. Les analyses DRX ont été effectués sur un diffractomètre de type D2 PHASER-BRÜKER en utilisant le rayonnement de $\text{CuK}\alpha$ avec un angle de balayage de 10° à 80° .

Les raies de diffraction d'un composé caractéristique à chaque structure cristalline, indiquent la nature des phases dans le composé. Cette technique permet aussi de déterminer la taille moyenne des cristallites [14]. Les résultats de l'analyse radio cristallographique de l'oxyde

Chapitre II : Préparation et caractérisation

mixte La-Fe-O calciné respectivement à 750°C et 850°C sont représentés dans la figure 8. Les différentes phases présentes sont confirmées par les données JCPDS.

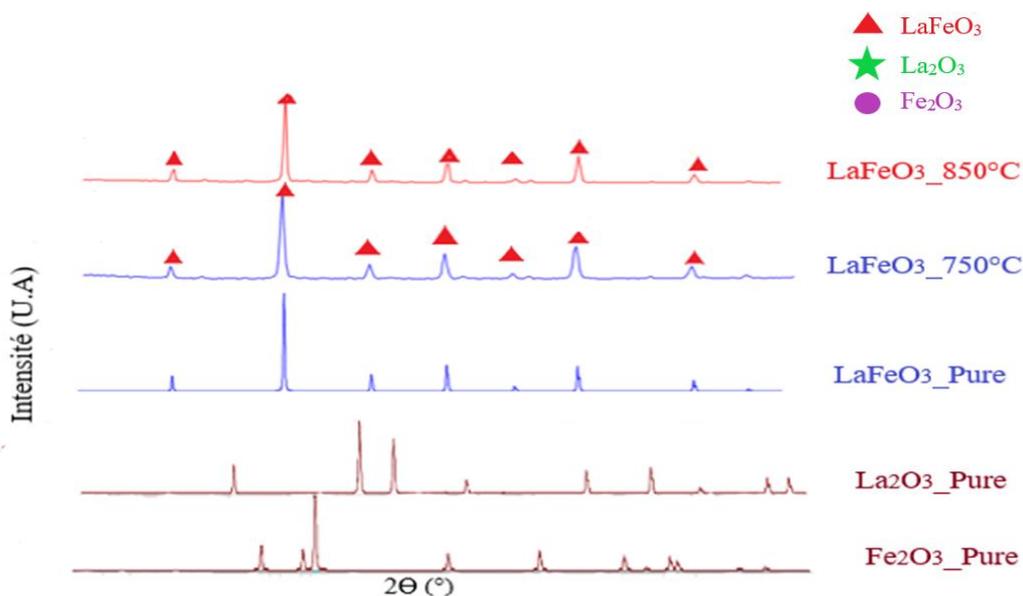


Figure 8 : Spectre DRX de la structure La-Fe-O.

Le tableau 3 représente les valeurs de 2θ des différentes raies observées.

Tableau 3 : Phase cristalline de l'échantillon La-Fe-O.

Phases (Pure)	Valeurs [2 Thêta]	Référence (Fiche JCPDS)
LaFeO ₃	22.5- 39.61- 46.09- 57.28- 67.37	01-075-0541
La ₂ O ₃	-	01-083-1349
Fe ₂ O ₃	-	01-089-0597

Nous remarquons la présence des pics situés respectivement à $2\theta=22.5- 39.61- 46.09- 57.28- 67.37$ qui confirment la présence d'une phase unique LaFeO₃ pure.

II.2.4.1 Conclusion

Les résultats d'analyses du spectre DRX obtenu ont permis de montrer l'existence d'une phase pérovskite LaFeO₃ pure.

II.2.5. Calcul de la taille des cristallites de LaFeO_3

La taille des cristallites des phases présentes dans notre matériau a été calculée à partir du pic le plus intense et ceci a été établi à l'aide du logiciel High Score Plus et qui fonctionne avec la loi de Debye-Scherrer.

Les figures 9 et 10 présentent l'agrandissement du pic le plus intense à 750°C et 850°C.

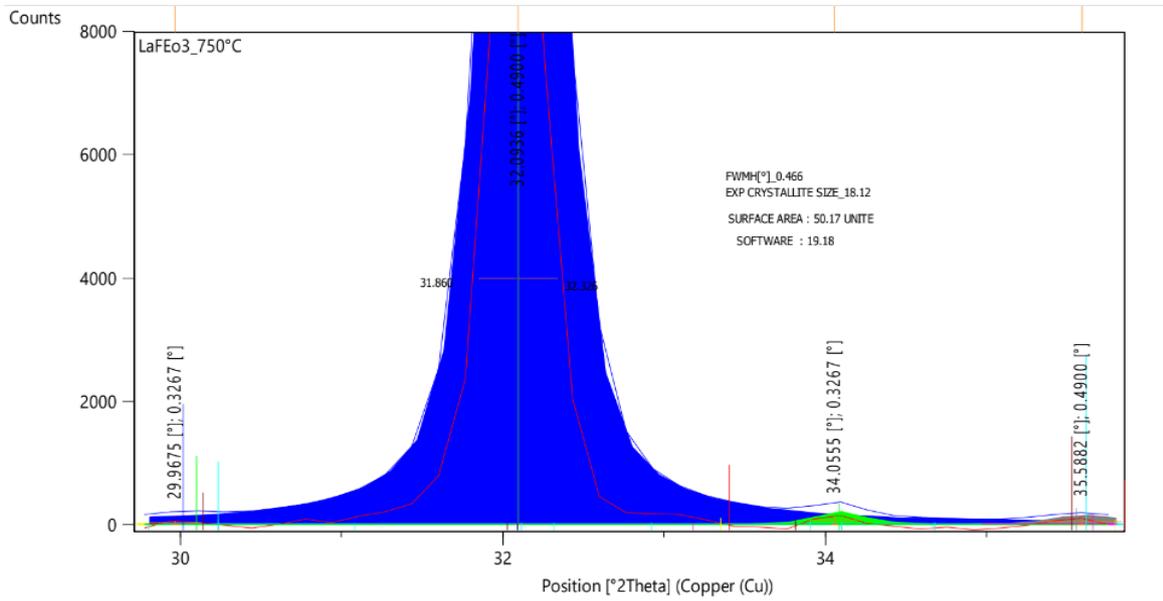


Figure 9 : Agrandissement du pic le plus intense à la position $2\theta=32.09$ et la température 750°C.

Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites par la relation Debye Scherrer suivante[22] :

$$D=0.94\lambda/\beta \cdot \cos\theta$$

λ : Longueur d'onde monochromatique du cuivre 1.54178 Å.

β : La largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.

θ : L'angle de diffraction du pic le plus intense.

$$2\theta = 32.09^\circ \rightarrow 0.279 \text{ rad}$$

$$\cos\theta = 0.99$$

$$B=X_2-X_1=32.326-31.860=8.13 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$$

$$D=0.94 \cdot (1.54178) / 8.13 \cdot 10^{-3} \cdot 0.99$$

$$D=18.01 \text{ nm}$$

Chapitre II : Préparation et caractérisation

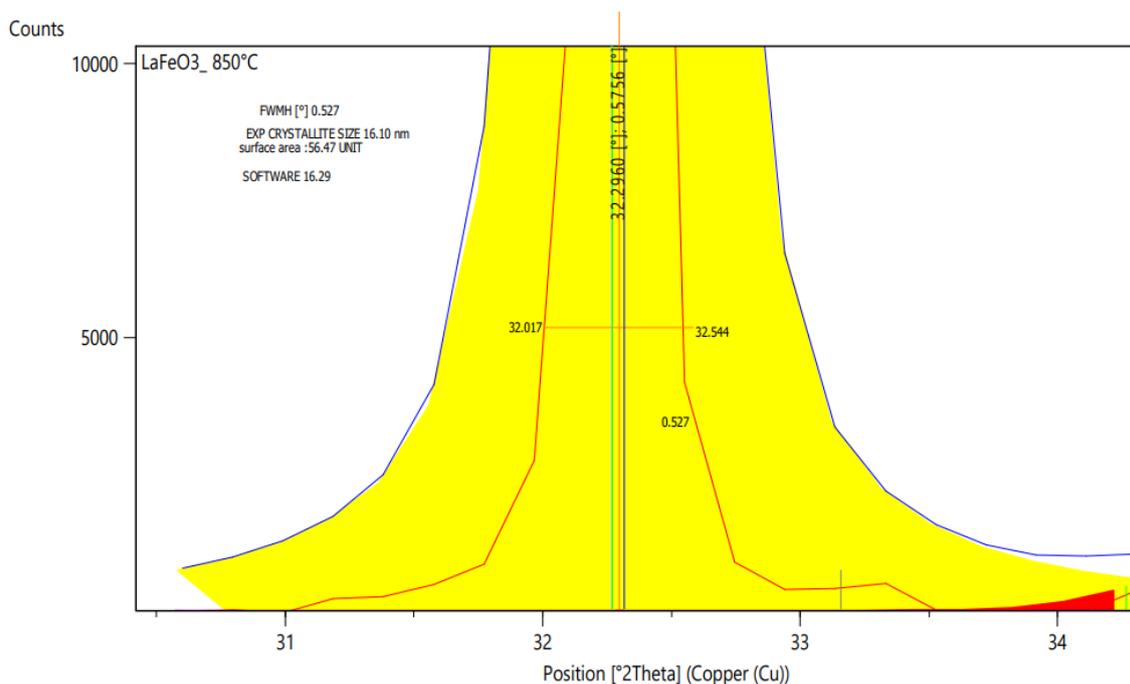


Figure 10 : Agrandissement du pic le plus intense à la position $2\theta=32.30$ et $T= 850^{\circ}\text{C}$.

$$2\theta=32.30^{\circ} \rightarrow 0.281\text{rad}$$

$$\cos \theta = 0.99$$

$$B=X_2-X_1=32.544-32.017=9.20 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$$

$$D=0.94 \cdot (1.54178) / 9.20 \cdot 10^{-3} \cdot 0.99$$

$$D=15.91 \text{ nm}$$

Dans le tableau 4 nous avons comparé les résultats de la taille des cristallites de La-Fe-O calculée selon la relation de Debye Scherrer à celle qui a été donnée par le logiciel High Score Plus.

Tableau 4 : Taille des cristallites de La-Fe-O.

Pérovskites	D/Relation empirique de Debye Scherrer	D/ logiciel High Score Plus	ΔD
La-Fe-O 750°C	18,01 nm	18,12 nm	0.11 nm
La-Fe-O 850°C	15.91 nm	16.10 nm	0.19 nm

Selon la relation empirique la taille des cristallites de La-Fe-O calculé à 750°C et 850°C sont presque identiques à celles données par le logiciel High Score Plus.

II.2.5.1 Conclusion

La taille des cristallites de La-Fe-O calculée respectivement à 750°C et 850°C sont très proches à celles données par le logiciel High Score Plus.

II.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La pérovskite préparée dans le cadre de notre travail a été analysée par la technique de microscopie à balayage basée sur l'interaction du matériau avec un faisceau d'électrons focalisés [7]. Le but de cette technique est d'identifier les différentes propriétés d'un matériau telles que la morphologie et la taille des particules [23][24].

L'analyse a été réalisée avec un appareil de type Joel JSM-6360LV, l'échantillon a été initialement métallisé avec une fine couche de palladium à l'aide d'un métalliseur pour rendre la surface conductrice, nous avons obtenu les clichés suivants :

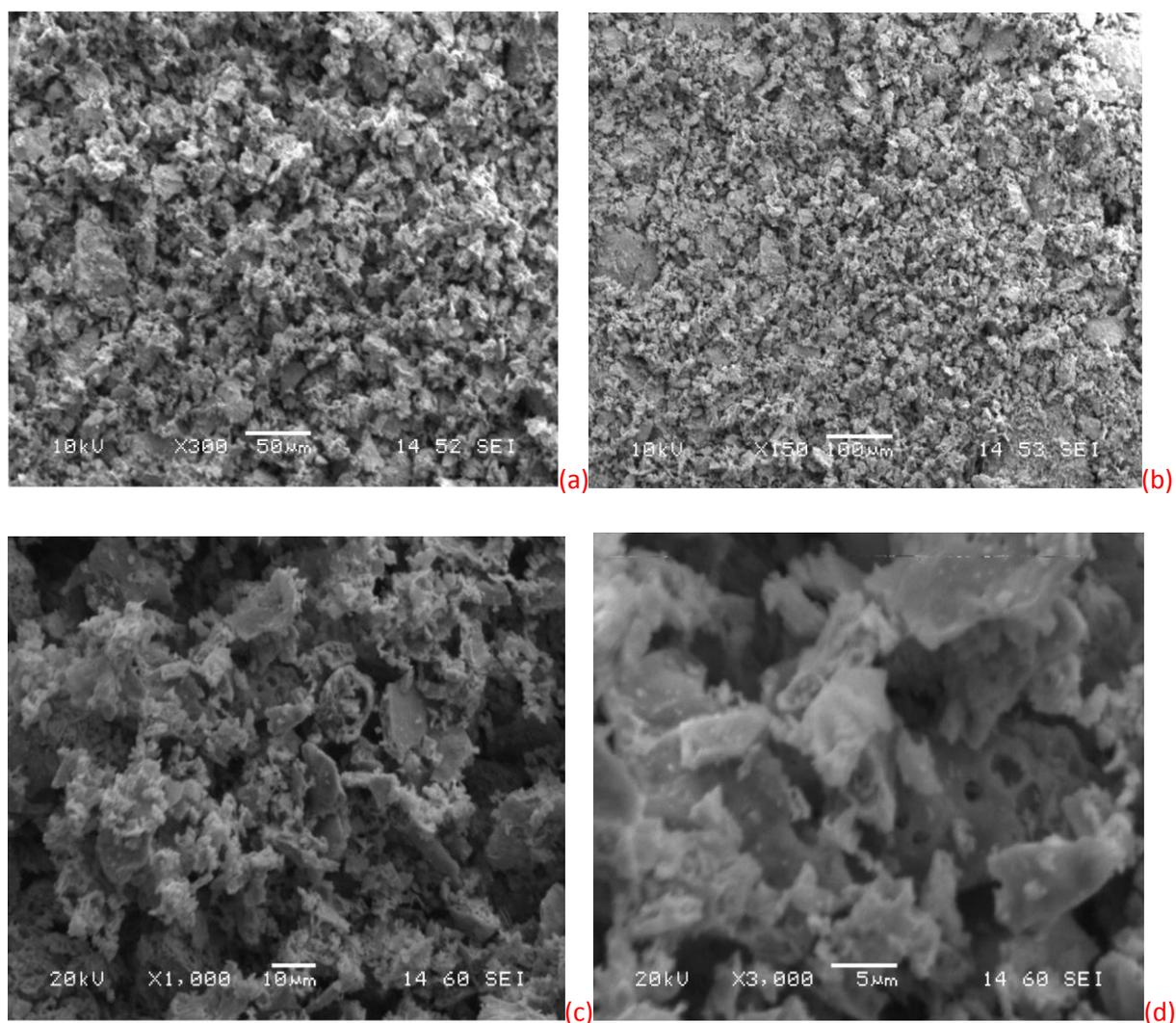


Figure 11 : Clichés MEB de la structure pérovskite LaFeO₃.

Chapitre II : Préparation et caractérisation

D'après les clichés obtenus du catalyseur LaFeO₃-850 effectué avec les grossissements (150, 300, 1000 et 3000), nous retrouvons une morphologie de surface poreuse riche en trous, cette dernière est due au dégagement de gaz CO₂ et NO_x lors de la calcination du gel. Ce résultat est en parfait accord avec les données de la littérature [25].

Les micrographies montrent une surface irrégulière contenant des agglomérats de tailles différentes et une distribution de particules entre 5 et 100µm [26].

II.2.6.1 Conclusion

La microscopie électronique à balayage (MEB) a mis en évidence une surface présentant une morphologie poreuse et irrégulière avec une taille des particules hétérogènes.

II.2.7. Calcul de la surface spécifique

Appelée également aire massique, la surface spécifique aide à augmenter le contrôle de la réactivité d'un matériau, sa connaissance est très importante dans la caractérisation d'une poudre [27]. La surface spécifique de LaFeO₃ à été calculé à partir de l'équation suivante [28].

$$S=6/ \rho_{\text{exp}}*D$$

ρ_{exp} : La masse volumique expérimentale de l'oxyde (6.63g/cm³).

D : la taille moyenne des cristallites.

La surface spécifique calculée pour la pérovskite LaFeO₃ calcinée à 750°C :

$$S= 6/ 6.63*10^6 *18.01*10^{-9}$$

$$S= 50.25 \text{ m}^2/\text{g}$$

La surface spécifique calculée pour la pérovskite LaFeO₃ calcinée à 850°C :

$$S= 6/ 6.63*10^6 *15.91*10^{-9}$$

$$S= 56.88 \text{ m}^2/\text{g}$$

Le tableau suivant englobe les résultats des différentes surfaces spécifiques de la pérovskite LaFeO₃ à 750°C et 850°C :

Chapitre II : Préparation et caractérisation

Tableau 5 : La surface spécifique du matériau LaFeO_3 à différentes températures de calcination par la méthode sol-gel.

Pérovskites	Surface spécifique (m^2/g)
LaFeO_3-500°C	25.8 [29].
LaFeO_3-600°C	22.55 [29].
LaFeO_3-700°C	20.04 [29].
LaFeO_3-750°C	50.25
LaFeO_3-800°C	8.5 [29].
LaFeO_3-850°C	56.88
LaFeO_3-900°C	5.8 [29].

Dans nos conditions opératoires, la surface spécifique de la pérovskite est appréciable. Elle varie peu avec la température de calcination en passant de 50.25 à 56.88 m^2/g . Elles s'écartent néanmoins de celles données par la littérature où une variation de la surface spécifique est enregistrée passant de 25.8 à 5.8 m^2/g lorsque la température de calcination passe de 500°C à 900°C.

II.2.7.1 Conclusion

La surface spécifique de la pérovskite LaFeO_3 est appréciable. Elle varie peu avec la température de calcination.

Références bibliographiques

- [1] D. D. Athayde et al., "Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods," *Ceramics International*, vol. 42, no. 6, 2016, pp. 6555–6571, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.01.130.
- [2] H. Schmidt, "Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 40, no. 2–3, 2006, pp. 115–130, doi: 10.1007/s10971-006-9322-6.
- [3] P. Cousin and R. A. Ross, "Preparation of mixed oxides: a review," *Materials Science and Engineering A*, vol. 130, no. 1, 1990, pp. 119–125, doi: 10.1016/0921-5093(90)90087-J.
- [4] M. Abba, "Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_{1-x}(\frac{1}{3}Mo\frac{2}{3}In\frac{1}{3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$," Thèse doctorat chimie 2013, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [5] M. Lebid, "Etude des propriétés physico chimiques des oxydes a base de Lanthane, Fer et Magnesium." These de Doctorat Chimie des Matériaux 2016, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [6] L. Ben Amor, "Détermination des propriétés diélectriques et piézo-électriques des céramiques : $XPbZrO_3-YPbTiO_3-ZPb(Fe_{1/5},Ni_{1/5},Nb_{3/5})O_3$ " Magister en Chimie 2005, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [7] H. Medjdoul, Z. Ouali, "preparations et caractérisations physico-chimiques de matériaux a structure définie spinelle," mémoire de master 2019, université saad dahleb blida 1.
- [8] A. Kumar, A. Kumar, and V. Krishnan, "Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis," *ACS Catalysis*, vol. 10, no. 17, 2020, pp. 10253–10315, doi: 10.1021/acscatal.0c02947.
- [9] T. khelifi, "Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de $Bi_{1-x}Al_xFeO_3$. Application : capteur d'humidité. Présenté," Mémoire de Master 2017, université mouloud mammeri de tizi-ouzou.
- [10] D. Sellam, "Conversion du methane sur des catalyseurs a base de perovskite," Thèse doctorat chimie 2012, université mouloud mammeri de tizi-ouzou.

Chapitre II : Préparation et caractérisation

- [11] A. Bahmani, “Synthèse , caractérisation et propriétés électriques d ’ oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O,” Thèse doctorat chimie 2012,université des sciences et de la technologie d’oran mohamed boudiaf.
- [12] T. Bibienne, “Alliages Cubiques Centrés Ti-V -X (X = Cr ou Mn) pour le Stockage de l'hydrogene,”thèse doctorat en science de l'énergie et des matériaux 2015, Université du Québec à Trois-Rivières.
- [13] M. Khariief Amel , “Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_xCa_x [(Zr_{1-y}Ti_y)_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$,”Mémoire de Magister 2012, Université Mentouri de Constantine.
- [14] S. Glaswerke, “Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel,” 1939, p. 15, Available: <https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>.
- [15] Z. Chen, T. Fan, Q. Zhang, J. He, H. Fan, and Y. Sun, “Interface engineering : surface hydrophilic regulation of $LaFeO_3$ towards enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution,” Journal of Colloid and Interface Science, vol.536.2018,pp105-111, doi: 10.1016/j.jcis.2018.10.030.
- [16] Y. Moussous and S. Lynda, “Dégradation des polluants organiques par des Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite/ TiO / TiO_2 ,”Mémoire de Master 2016,Université A. MIRA - Bejaia.
- [17] H. Ferjani, “Synthèse, études structurales et caractérisations physico-chimiques de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques basés sur les chlorobismuthates(III) ”,These Doctorat en Chimie 2014, Université de Tunis El-Manar, 2014.
- [18] M. Ismael and M. Wark, “Perovskite-type $LaFeO_3$: Photoelectrochemical properties and photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation,” Catalysts, vol. 9, no. 4, 2019,p.342, doi: 10.3390/catal9040342.
- [19] H. Ben Abdelouahed, “Etude de la fluorescence X : Développement dans Geant4 de nouveaux modèles de sections efficaces pour la simulation PIXE . Applications biologiques et archéologiques,”These de Doctorat en Physique 2010, université de tunis el manar.

Chapitre II : Préparation et caractérisation

- [20] V. Thirion-Merle, “Spectrométrie de fluorescence X,” 2016, Université de Lyon France.
- [21] I. Bayouli, “Application De La Spectrométrie De Fluorescence X À L ’ Analyse in Situ Des Métaux Dans Les Sols Contaminés,”Mémoire de Master 2016, Université du Québec.
- [22] S.Boukhtachi, F.Said, “Préparation et caractérisations de matériaux oxydes type pérovskites à base de nickel d ’ alcalino -terreux ”,Mémoire de Master 2020,Université Saad Dahlab, Blida 1.
- [23] K. Chen, Z. Xue, H. Liu, A. Guo, and Z. Wang, “A temperature-programmed oxidation method for quantitative characterization of the thermal cokes morphology,” *Fuel*, vol. 113, 2013, pp. 274–279, doi: 10.1016/j.fuel.2013.05.067.
- [24] W. Wang, R. Ran, C. Su, Y. Guo, D. Farrusseng, and Z. Shao, “Ammonia-mediated suppression of coke formation in direct-methane solid oxide fuel cells with nickel-based anodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 240, 2013, pp. 232–240, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.014.
- [25] M. Benamira et al., “Hydrogen production on the new hetero-system Pr₂NiO₄/SnO₂ under visible light irradiation,” *International Journal of Hydrogen Energy*, no. 2019,doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.064.
- [26] P. Kanhere and Z. Chen, “A review on visible light active perovskite-based photocatalysts,”*Molecules*,vol,19,no.12,2014,pp.19995–20022,doi: 10.3390/molecules191219995.
- [27] Beckman-Coulte, “Caractérisation des Particules,1999.
<https://www.gazettelabo.fr/archives/pratic/1999/40Beckman.htm>.
- [28] S. Saadi, “Elaboration et Caractérisation des Oxydes CuCrO₂ et CuM₂O₄ (M = Co, Fe, Cr, Mn et Al) Application à la Photoproduction de l’Hydrogène ,”Mémoire de Magister 2005, Université Des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.
- [29] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, “Fabrication of nanocrystalline LaFeO₃ : An efficient sol e gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 22, 2010, pp. 12161–12168, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.029.

Chapitre II
Préparation et caractérisation

I. Photo-réduction de l'eau

I.1 Paramètres influençant la photo-réduction

L'efficacité du processus photo-catalytique de la réduction de l'eau dépend des conditions opératoires et de plusieurs paramètres tels que le pH, la masse du catalyseur, la température, l'intensité de la lumière, la surface spécifique et les capteurs de trous. Parmi les facteurs influençant cette réaction, nous citons :

I.1.1 Influence du pH

La charge de surface d'un photo-catalyseur est généralement définie par la valeur du pH. Il est donc utile d'étudier l'influence de ce facteur car l'efficacité du processus de dégradation photo-catalytique est due à la nature du milieu car chaque photo-catalyseur a un pH qui est favorable à sa réactivité.

I.1.2 Influence de la masse du catalyseur

La variation de la masse du photo-catalyseur influe considérablement sur la vitesse de réaction de photo-dégradation de l'eau. En effet, un bon rendement catalytique ne dépend pas forcément d'une masse élevée de photo-catalyseur et qu'un rendement optimal en hydrogène peut résulter à de faibles quantités du matériau photo-catalytique [1]. Un excès de masse du photo-catalyseur empêche la lumière de se propager convenablement dans le milieu réactionnel et de ce fait, la vitesse de la réaction n'est pas affectée lors d'un dépassement d'un certain seuil de cette masse [2].

I.1.3 Influence de la température

La température optimale dans la réaction de dégradation de l'eau est généralement comprise entre 20 et 80°C. L'augmentation de la température dans cet intervalle active la décomposition photo-catalytique.

I.1.4 Influence de la lumière

La vitesse de réaction de dégradation photo-catalytique dépend forcément de l'intensité de la source lumineuse [3]. Il est bien établi dans la littérature que l'augmentation de l'intensité du rayonnement améliore la dégradation photo-catalytique de l'eau [4]. En effet, l'augmentation du flux lumineux conduit à une forte génération des paires électrons/ trous ce qui conduit à une meilleure réactivité [5].

1.1.5 Influence de la surface spécifique

Une surface spécifique élevée est essentielle pour la productivité photo-catalytique qui est influencée par la taille des particules[6]. L'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille des particules du photo-catalyseur permet également d'accroître l'efficacité de la réaction en photocatalyse [7].

1.2. Activité photo-catalytique

1.2.1 Dispositif expérimental

La pérovskite LaFeO_3 a été examinée dans la réaction de photo-réduction de l'eau à 50°C . L'influence du pH et celle de la masse sur les rendements en hydrogène ont été étudiées. Le dispositif expérimental de la production d'hydrogène est représenté sur la figure 1.

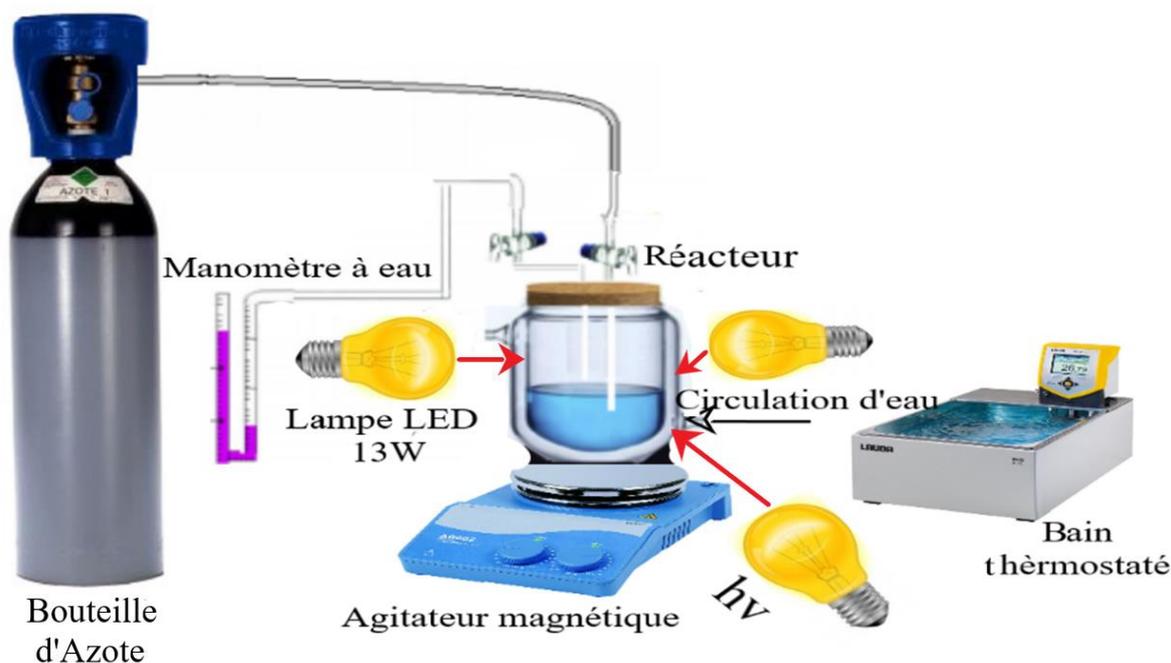


Figure 1 : Montage expérimental utilisé pour la photo-réduction de l'eau en hydrogène.

Dans un réacteur à double parois, une masse x de LaFeO_3 est dispersée dans un volume de 100 mL d'une solution NaOH (0.1M) ou de Na_2SO_4 (0.0033M). Le réacteur est chauffé à 50°C sous agitation magnétique à vitesse constante de 500 tr/mn. La suspension est barbotée par l'azote pendant 30mn. Trois lampes LED (13W) disposées symétriquement autour du réacteur irradient ce dernier avec un flux de 50.33W/m^2 . Le volume d'hydrogène produit est mesuré à l'aide d'un manomètre à eau. En absence de catalyseur, un test à blanc a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires.

1.2.2 Effet du pH

Les tests photo-catalytiques ont été réalisés respectivement à pH=7 (solution de Na₂SO₄, 0.0033M) et pH=12 (solution de NaOH, 0.1M). Pour les deux milieux, neutre et basique, la masse du catalyseur utilisée est de 100mg dans 100ml de solution.

Le tableau suivant ainsi que la figure 2 regroupent les quantités d'hydrogène obtenu en fonction du temps d'irradiation respectivement à pH= 7 et 12 en absence de capteurs de trous.

Tableau 1 : Quantités d'hydrogène obtenu en milieu neutre et basique

Temps(mn)	nH ₂ (μmol)Na ₂ SO ₄	nH ₂ (μmol) NaOH
2	16.54	16.54
4	24.81	41.35
6	33.08	66.16
8	37.22	90.98
10	74.44	128.19
12	111.65	169.55
14	136.46	210.90
16	161.28	268.79
18	186.09	326.69
20	210.90	384.58
22	235.71	425.93
24	260.52	442.48

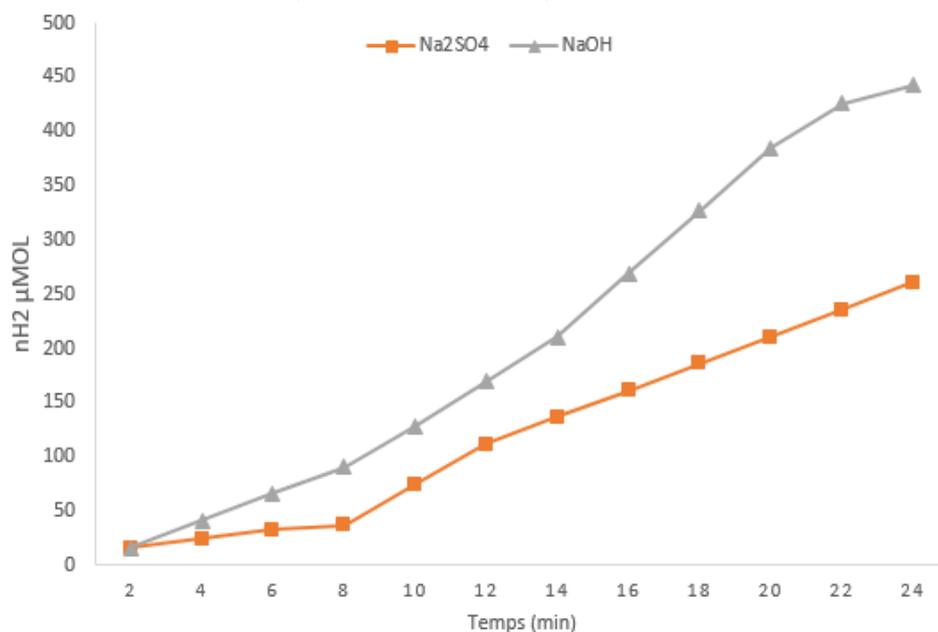


Figure 2 : Volume d'hydrogène produit par la décomposition de l'eau en fonction du temps à dans deux milieux (Na₂SO₄/NaOH) (pH=7 et 12) en l'absence de capteurs de trous.

Chapitre III : La photocatalyse

A pH neutre et basique, on observe une augmentation graduelle en hydrogène pour atteindre respectivement 442.48 et 260.52 μmol après un temps d'exposition au rayonnement lumineux de 24 minutes. Notons toutefois que la quantité d'hydrogène obtenu dans le milieu neutre est faible par rapport à celle obtenue en milieu basique. On remarque une augmentation considérable d'hydrogène allant de 16.54 jusqu'à 442.48 μmol en milieu basique contrairement au milieu neutre qui va de 16.54 jusqu'à 260.52 μmol qui représente presque la moitié de la quantité produite en milieu basique.

1.2.2.1 Conclusion

Le milieu basique semble favoriser la production d'hydrogène.

1.2.3 Effet de la masse

Le tableau 2 et la figure 3 regroupent les quantités d'hydrogène obtenu à pH=12 par photo-réduction de l'eau en fonction du temps à différentes masses du photo-catalyseur.

Tableau 2 : Quantités d'hydrogène produit en fonction de la masse du photo-catalyseur

Temps(mn)	nH₂ (μmol)	nH₂(μmol)	nH₂ (μmol)
	50mg	75mg	100mg
2	16,84	8,27	16,54
4	33,67	57,89	41,35
6	58,92	82,71	66,16
8	58,92	90,98	90,98
10	75,76	99,25	128,19
12	92,59	107,52	169,55
14	92,59	124,06	210,90
16	92,59	140,60	268,79
18	92,59	157,14	326,69
20	92,59	198,49	384,58
22	92,59	239,85	425,93
24	134,68	281,20	442,48

Chapitre III : La photocatalyse

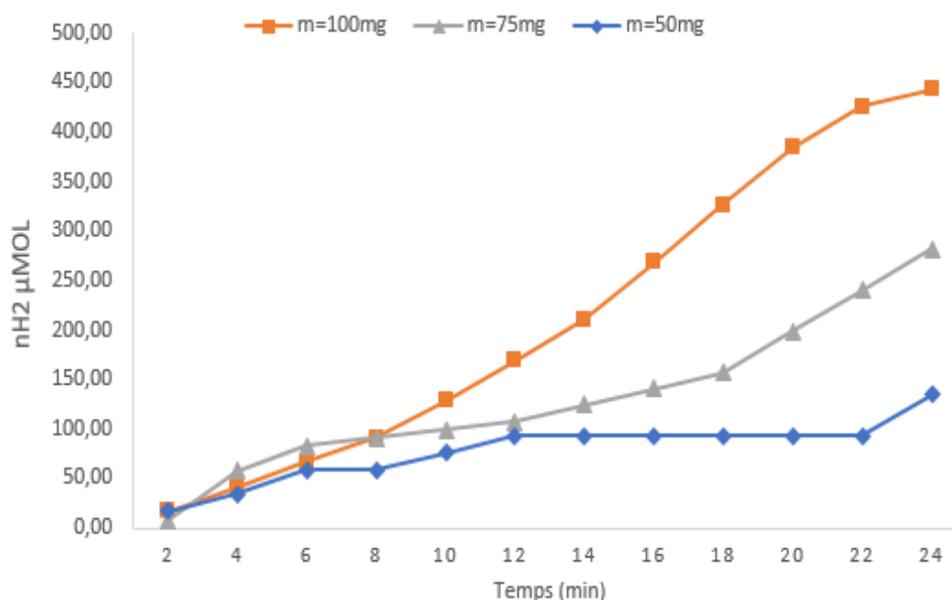


Figure 3 : Variation de la quantité de H₂ produite avec différentes masses (100mg, 75mg et 50mg).

Le rendement en hydrogène varie sensiblement avec la masse du matériau utilisée.

Les plus faibles rendements sont obtenus avec 50mg de catalyseur variant ainsi de 16.84 à 134.68μmol après une durée de test photo-catalytique de 24 minutes. Toutefois, la variation en rendements pour cette masse est peu sensible avec le temps d'irradiation où l'on note la présence d'un palier dans l'intervalle 12-22 minutes où 92,59 μmol d'hydrogène sont produites. Pour une masse de photo-catalyseur de 75mg, le rendement en H₂ augmente de 8.27 jusqu'à 281.20 μmol. Avec une masse de 100mg, nous obtenons une production très élevée en hydrogène avec une quantité atteignant 442.48μmol après 24 minutes de réactivité.

1.2.3.1 Conclusion

La masse du matériau photo-catalytique influe considérablement sur la production d'hydrogène. La quantité d'hydrogène produite par les masses 50mg et 75mg atteint respectivement 135μmol et 281μmol. Avec 100mg, le rendement maximum est bien meilleur et l'augmentation du rendement en fonction du temps est plus prononcée.

1.2.4 Effet de capteur de trous

Le tableau 3 et la figure 4 représentent la quantité d'hydrogène produite en milieu basique (pH=12) en fonction du temps d'irradiation et en présence de Na₂S₂O₃ (0.0125g) et Na₂SO₃ (0.0157g) utilisés comme capteurs de trous.

Chapitre III : La photocatalyse

Quelle que soit la nature de l'espèce réductrice, l'allure des courbes relative aux rendements en hydrogène est similaire.

Tableau 3 : Quantité d'hydrogène obtenu en présence des deux capteurs de trous : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et Na_2SO_3 .

Temps (min)	nH_2 (μmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	nH_2 (μmol) Na_2SO_3
2	33,08	33,08
4	82,71	41,35
6	148,87	78,57
8	215,04	115,79
10	281,2	153,01
12	339,09	190,22
14	421,8	227,44
16	504,51	264,66
18	603,75	301,88
20	703	351,5
22	802,25	401,12
24	901,49	450,75

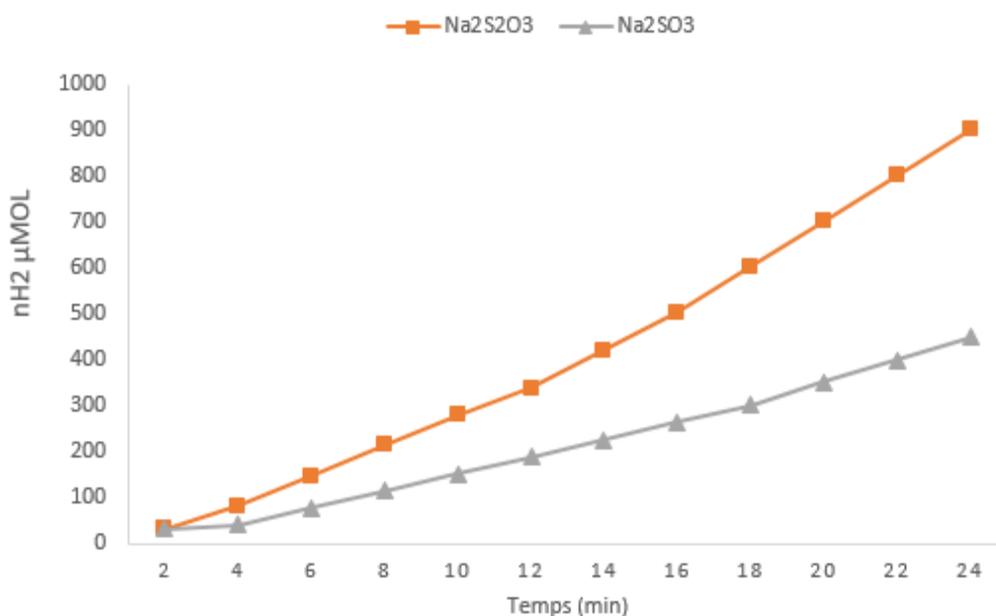


Figure 4 : Evolution de la production d'hydrogène par décomposition de l'eau en présence de capteurs de trous : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et Na_2SO_3 .

Une augmentation progressive en production d'hydrogène est enregistrée en présence des deux espèces réductrices utilisées. En effet, une augmentation de 33.08 μmol à 901.49 μmol et de

Chapitre III : La photocatalyse

33.08 à 450.75 μ mol d'hydrogène produit est enregistrée respectivement en présence de Na₂S₂O₃ et de Na₂SO₃ lorsque le temps de radiation passe de 2 à 24 minutes.

Ces capteurs de trous facilitent la production d'hydrogène en évitant la recombinaison électrons/ trous [7].

Néanmoins, une évolution remarquable en production d'hydrogène qui atteint 901,49 μ mol après une irradiation lumineuse de 24 minutes, est enregistrée en présence du capteur de trous Na₂S₂O₃. Cette valeur représente le double de la quantité d'hydrogène produite dans le cas du capteur de trou (Na₂SO₃).

1.2.4.1 Conclusion

A pH=12, le réducteur Na₂S₂O₃ semble être un milieu réducteur très favorable pour la production d'hydrogène.

1.3 Conclusion

Les meilleurs rendements en hydrogène ont été obtenus en milieu basique (NaOH) à pH=12 avec une masse de 100mg en présence de capteur de trous Na₂S₂O₃ en raison de sa meilleure capacité à réagir avec les trous en empêchant la recombinaison des électrons.

Chapitre III : La photocatalyse

Références bibliographique

- [1] M. A. Al Sawah, D. Richard, C. De Bellefon, J. M. Chovelon, and C. Ferronato, “Dégradation photocatalytique des ions ammonium en présence de TiO₂ dopé,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, no. 5, 2010, pp. 502–507, doi: 10.1016/j.crci.2009.12.004.
- [2] M. E. M. Zekri, “Mise au point d’un reacteur photocatalytique pour la depollution de l’eau”.Thèse doctorat chimie-physique, 2012 Université Paris-Sud.
- [3] M. C. Leu and W. Zhang, “Interactive sketch-based digital prototyping by using the level-set method,” *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE)*, vol. 3, 2007, pp. 257–264, , doi: 10.1115/IMECE200743738.
- [4] N. Djouambi, “Photodégradation catalytique de quelques composés aromatiques en milieu aqueux” .Magister en chimie, 2010. Université Badji Mokhtar-Annaba.
- [5] S. Bouhadoun, “Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse”.Thèse doctorat chimie, 2015. Université Paris-Saclay.
- [6] R. Masson, “Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β -SiC : applications au traitement de l’air”, Thèse doctorat Chimie des matériaux et photocatalyse, 2012. Université de Strasbourg.
- [7] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, “Fabrication of nanocrystalline LaFeO₃: An efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 22, 2010, pp. 12161–12168, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.029.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail effectué dans le cadre de ce mémoire de master repose essentiellement sur la mise au point d'un système photo-catalytique à structure définie type pérovskite ABO_3 à base de fer et de lanthane $LaFeO_3$, actif dans la réaction de photo-dégradation de l'eau pour la production d'hydrogène.

La méthode de synthèse employée dans le présent travail est la méthode sol-gel à partir des nitrates de lanthane et de fer. Le matériau est calciné à 750 et 850°C pendant 12h.

Les analyses structurales et texturales du matériau catalytique élaboré ont été étudiées par différentes techniques d'analyses : fluorescence des rayons X (FRX), diffraction des rayons X (DRX), taille des cristallites, spectroscopie UV-visible, spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), surfaces spécifiques et microscopie électronique à balayage (MEB).

Les performances catalytiques de la pérovskite $LaFeO_3$ ont été testées dans la réaction de photo-réduction de l'eau à 50°C en étudiant l'influence de deux paramètres : le pH du milieu et la masse du catalyseur

Au terme de cette étude, certains résultats ont été tirés :

- ❖ La méthode sol-gel a permis d'obtenir la structure pérovskite $LaFeO_3$ dès 750°C alors que des températures plus élevées sont requises avec d'autres méthodes de préparation.
- ❖ La spectroscopie infrarouge (IR) a montré l'existence de bandes de vibrations dans l'intervalle $400-800\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons M-O-M (La-O-Fe, La-O, Fe-O).
- ❖ Dans nos conditions opératoires, les résultats d'analyses par DRX ont montré l'existence d'une phase unique $LaFeO_3$ rhomboédrique.
- ❖ La mesure optique de $LaFeO_3$ a montré une énergie de bande interdite de 2.07eV.
- ❖ La taille moyenne des particules de $LaFeO_3$ calculée respectivement à 750°C et 850°C selon la loi empirique de Debye Scherrer sont très proches à celles données par le logiciel High Score Plus.
- ❖ Le calcul de la surface spécifique a montré une surface appréciable de l'ordre $50\text{m}^2/\text{g}$. Peu de variation sensible est observée lorsque la température de calcination passe de 750°C à 850°C.

Conclusion générale

- ❖ La microscopie électronique à balayage (MEB) a illustré une surface à morphologie poreuse riche en trous caractéristique de la méthode de préparation par voie sol-gel avec une taille des particules hétérogènes.
- ❖ La pérovskite LaFeO_3 a été testée avec succès dans la réaction de photo-réduction de l'eau sous irradiations visible pour la production de l'eau.
- ❖ En absence de capteur de trous, le milieu neutre Na_2SO_4 (pH=7) a montré des valeurs de rendements en H_2 (260.52 μmol) à peine égales à la moitié de celles obtenues en milieu basique NaOH (pH=12) (442.48 μmol) après une irradiation lumineuse de 20 minutes. Le milieu basique favorise la production d'hydrogène.
- ❖ Les rendements les plus élevés en hydrogène sont obtenus avec une masse de pérovskite LaFeO_3 de 100mg.
- ❖ En présence de capteurs de trous $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 703 μmol d'hydrogène sont produites après une irradiation lumineuse de 20 minutes. Cette valeur représente le double de la quantité d'hydrogène produite dans le cas du capteur de trous Na_2SO_3 . Le capteur de trous $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ semble favoriser la production d'hydrogène.

Perspectives

Perspectives

L'objectif que nous nous sommes fixés dans le cadre de notre projet de fin d'études a été partiellement atteint.

Pour une meilleure compréhension des performances photo-catalytiques de la pérovskite étudiée, certaines perspectives sont alors envisageables telles que :

- L'étude des propriétés de transport.
- L'optimisation de quantité du photo-catalyseur.