

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université de Blida 1

Laboratoire chimie physique 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
Organique**

Présenté par :

BELABED Ahlam

et

BOUHAYA Nessrine

Thème

***Synthèse et caractérisations d'oxyde mixte à base
de lanthane et de manganèse***

Mohamed Kars	MCA	U. Blida 1	Président
Assia Bessi	MCB	U. Blida 1	Examinatrice
Ali BOULAHOUACHE	M.A.A	U. Blida 1	Directeur du mémoire
Nassima SALHI	Professeur	U. Blida 1	Co- Directrice du mémoire

BLIDA 2022

Remerciements

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 notre particulière reconnaissance envers Madame **Kasmi** 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 remercions sincèrement Madame **N. SALHI** pour ses conseils dans ce travail et sa confiance continue placée en nous, pour son aide inestimable, son soutien dans les moments difficiles, sa compréhension et ses encouragements dans la réalisation de ce travail. Nous sommes très reconnaissantes de travailler avec elle en raison de ses compétences scientifiques éprouvées, de son sens de l'humour, de ses qualités humaines et surtout de son enthousiasme débordant.

Nous remercions particulièrement et honnêtement Monsieur **A. BOULAHOUACHE** notre directeur de mémoire pour sa gentillesse, son enthousiasme, son écoute, ses conseils techniques et scientifiques, sa disponibilité et les nombreux conseils qu'il nous a prodigués tout au long de cette période.

Nous remercions également Monsieur **A. Ait Yahia**, Monsieur **M. Abdelli** et Monsieur **M. Kars**, pour nous avoir aidées à surmonter certaines des difficultés que nous avons rencontrées pour accomplir un bon travail à un rythme correct.

Nos sincères remerciements vont à Madame **N. Yahi** enseignante à l'université Blida1 pour sa bonne humeur et son soutien au laboratoire.

Nous sommes très honorées que **M. Kars**, Docteur à l'Université de Blida 1 ait accepté de juger ce travail et d'être président du jury.

Nous remercions également Madame **A.Bessi**, Docteur à l'Université de Blida 1 pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de se joindre à ce jury comme examinatrice.

Nos chaleureux et vifs remerciements s'adressent à tous les ingénieurs du laboratoire de LCPMM en particulier **K. Elacheache** et **H. Benfodil** pour leur aide permanente, leur gentillesse et leur professionnalisme.

Une gratitude très spéciale au centre **CRAPC** pour nous avoir facilité d'effectuer certaines analyses physiques.

Nous remercions très particulièrement les membres de nos familles respectives qui nous ont soutenues et aidées de près ou de loin pour nous permettre d'entrer dans ce stade de notre formation.

Merci à nos amis pour votre soutien, amour et pour tous les moments agréables et les merveilleux souvenirs.

Dédicace

Grâce à Dieu, qui aucun n'a été fait et aucune quête n'a été complète sans sa bénédiction.

A mes chers parents, qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs. Je vous remercie pour votre tendresse, votre patience et vos encouragements durant mon parcours scolaire.

Que dieu vous protège, avec une longue vie plein de joie et de bonheur.

A mes frères, ma sœur et son mari, pour leur soutien moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études. Que dieu leur donne la santé et la réussite.

A toute ma famille et mes proches, pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire. je dis merci.

A ma camarade Ahlam dans notre binome

Aux camarades Aya, Hiba et Hadjer

A tous mes collègues et mes amis du long parcours d'études.

Je vous aime

Nessrine

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce travail grâce à Allah, a mes parents, source d'espoir et motivation, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler.

Que dieu vos protège avec une longue vie pleine de bonne santé et de bonheur.

A mon grand père, A ma chère grand mère qui m'ont toujours accompagné dans mon éducation, que Dieu nous les garde.

A mes chères frères, sœurs et leurs enfants pour leurs précieux conseils, leur complicité et leur présence malgré la distance qui nous sépare.

A toute ma famille, pour leurs mots d'encouragement et leur gentillesse.

A ma binôme, Nessrine

A tous mes amis de promotion de 2^{ème} année chimie organique en particulier Aya, Hadjer, Hiba et toute personne qui occupe une place dans mon cœur.

Je dis merci

Ahlam

في هذا العمل، قمنا بتصنيع أكسيد مختلط بهيكل محدد من النوع ABO_3 بيروفسكايت على أساس اللانثانيوم والمنغنيز بطريقة sol-gel باستخدام حمض البروبيونيك كمذيب. كما تم معالجتها عند 750 درجة مئوية / 8 ساعات / 2 درجة مئوية .

تم تمييز البيروفسكايت الذي تم الحصول عليه بتقنيات فيزيائية مختلفة مثل : التحليل الحراري الوزني ATG ، أطيف الأشعة السينية (DRX) ، تحليل فورييه للطيف بالأشعة تحت الحمراء (IRTF) ، قياس الطيف الضوئي بالأشعة السينية (XRF) ، المسح المجهر الإلكتروني (MEB) الى جانب (EDX) .

أظهر التحليل الحراري الوزني بوضوح أن تكوين طور الأكسيد يحدث فوق 360 درجة مئوية ، قياس الطيف الضوئي بالأشعة السينية كشف عن وجود طور واحد $LaMnO_3$ بمعدل تبلور قريب من 80٪ . حجم بلورات $LaMnO_3$ عبي مقياس نانومتري (17 نانومتر) . كشف التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء عن وجود نطاقات اهتزاز الاستطالة المميزة للروابط (La-O-Mn; La-O ; Mn-O) . كشف قياس الطيف الضوئي بالأشعة السينية عن وجود العناصر الرئيسية التي تشكل البيروفسكايت $LaMnO_3$ وهي : La و O و Mn . كشف المسح المجهر الإلكتروني عن سطح به أشكال مسامية غير منتظمة جزئياً بأحجام جزيئات غير متجانسة. تم الحصول على سطح محدد يمكن تقديره الى (58 م²/غ) .

الكلمات المفتاحية : هيكل محدد ، أكسيد مختلط ، صول-جال ، لانثانيوم ، منغنيز ، بيروفسكايت.

Dans ce travail, nous avons synthétisé un oxyde mixte à structure définie type pérovskite ABO_3 à base de Lanthane et de Manganèse par la méthode sol-gel en utilisant l'acide propionique comme solvant. Le matériau obtenu a été calciné à $750^\circ\text{C}/8\text{h}$.

La pérovskite obtenue LaMnO_3 a été caractérisée par différentes techniques physiques telles que: l'analyse thermogravimétrique ATG, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la spectrophotométrie de fluorescence X (XRF) et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX.

L'analyse thermogravimétrique a montré clairement que la formation de la phase oxyde a lieu au delà de 360°C . La diffraction des rayons X a mis en évidence la présence d'une phase unique LaMnO_3 avec un taux de cristallinité proche de 80%. La taille des cristallites de LaMnO_3 relève de l'échelle nanométrique (17 nm). La spectroscopie IR a révélé l'existence de bandes de vibrations d'élongations caractéristiques des liaisons M-O-M (La-O-Mn ; La-O ; Mn-O). La spectrophotométrie de fluorescence X a montré l'existence des principaux éléments constituant la pérovskite LaMnO_3 à savoir: La, Mn et O. La microscopie électronique à balayage MEB a permis de mettre en évidence une surface à morphologie poreuse et partiellement irrégulière avec des tailles de particules hétérogènes. Une surface spécifique assez appréciable a été obtenue ($58 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Mots clés: Structure définie, oxyde mixte, sol-gel, Lanthane, Manganèse, pérovskite.

In this work, we have synthesized a mixed oxide with defined structure type perovskite ABO₃ based on Lanthanum and Manganese by sol-gel method using propionic acid as solvent. The obtained material was calcined at 750°C/8h .

The obtained perovskite LaMnO₃ was characterized by different physical techniques such as: thermogravimetric analysis ATG, X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence spectrophotometry (XRF) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with EDX.

The thermogravimetric analysis clearly shows that the formation of the oxide phase takes place above 360°C. X-ray diffraction revealed the presence of a single LaMnO₃ phase with a crystallinity rate close to 80%. The size of the LaMnO₃ crystallites is located in the nanometric range (17 nm). IR spectroscopy revealed the existence of elongation vibration bands characteristic of M-O-M bonds (La-O-Mn; La-O; Mn-O). X-ray fluorescence spectrophotometry showed the existence of the main elements constituting the perovskite LaMnO₃ namely: La, Mn and O. Scanning electron microscopy (SEM) revealed a porous and partially irregular surface morphology with heterogeneous particle sizes. A rather appreciable specific surface was obtained (58 m².g⁻¹).

Key words: Defined structure, mixed oxide, sol-gel, Lanthanum, Manganese, perovskite.

DRX: Diffraction des rayons X.

MEB: Microscopie électronique à balayage.

XRF: La spectrophotométrie de fluorescence X.

UV: Spectroscopie UV-visible.

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

ABX₃: Oxydes de type pérovskite.

AB₂O₄: Oxyde type spinelle.

A₂B₂O₇: Oxyde type pyrochlore.

A, B, O: Atomes de la maille de structure pérovskite.

LaMnO₃: Manganite de lanthane.

BV: Bande de valence.

BC: Bande de conduction.

JCPDS: Joint committee on powder diffraction standards.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1: <i>Etat de l'art</i>	
I. L'énergie.....	3
I.1. Introduction.....	3
II. L'hydrogène.....	4
II.1. L'hydrogène comme un vecteur énergétique.....	4
II.2. Les principales sources de production d'hydrogène.....	5
a. Les Hydrocarbures.....	5
b. Non hydrocarbures.....	6
II.3 Le stockage de l'hydrogène.....	8
a. Le stockage à l'état gazeux.....	8
b. Le stockage à l'état liquide.....	8
c. Le stockage à l'état solide.....	9
II.4. Les Domaines d'utilisation de l'hydrogène.....	9
III .La photo-catalyse.....	9
III.1. Principe de la photo-catalyse hétérogène.....	11
III.2. Application et avantage de la photo-catalyse.....	11
IV.1. Généralités sur les oxydes mixtes.....	12
IV.2 . Photocatalyseurs de type ABX_3	13
IV.3. La Structure idéale de la pérovskite.....	14
IV.4. La Stabilité de la structure pérovskite.....	15

a. Facteur de tolérance de Gold schmidt (t) :	15
b. Ionicité des liaisons anions-cations	15
IV.5. Structure de la pérovskite LaMnO ₃	16
IV.6. Propriétés des oxydes pérovskites et leurs applications	16
a. Propriétés électriques.....	17
b. Propriétés catalytiques.....	17
c. Propriétés photocatalytiques	17

References Bibliographiques

Chapitre 2 : **Partie expérimentale**

I. Introduction.....	18
II. Réaction à l'état liquide.....	18
II.1 Méthode Sol-gel.....	18
II.2 Méthode de co-précipitation.....	19
III. Réaction à l'état solide.....	20
IV. Préparation de la pérovskite LaMnO ₃ par la méthode sol-gel	20
IV.1. Choix des précurseurs.....	20
IV.3. Description des étapes de préparation de la pérovskite LaMnO ₃	20

Chapitre 3 : **RESULTATS ET DISCUSSION**

I. Caractérisations de la pérovskite	24
I.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	24
I.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	25
I.3. Diffraction des rayons X (DRX)	27
I.3.1. Calcul de la taille des particules.....	29
I.3.2. Calcul de la surface spécifique.....	30
I.4. Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	32
I.5. Analyse d'énergie dispersive des rayons X (EDX)	33

I.6. Spectrométrie par fluorescence des rayons X (RFX) 34

Conclusion générale 35

PERSPECTIVES

Introduction générale

Le problème du changement climatique anthropique et son lien inextricable avec les besoins énergétiques actuels et futures de notre communauté mondiale est sans doute le plus grand défi de la planète, car les grandes économies du monde d'aujourd'hui dépendent fortement des combustibles fossiles. Les combustibles fossiles représentent une part importante de la consommation mondiale totale d'énergie primaire, soit environ 85 % en 2001 [1] et continuent de dominer le marché mondial de l'énergie, qui est d'environ 1.5 milliards de dollars, selon les perspectives énergétiques mondiales pour 2007, l'énergie fossile demeurera la principale source d'énergie et devrait encore répondre à environ 84 % de la demande énergétique en 2030[2]. Mais des recherches ont été menées dans le monde entier sur d'autres ressources énergétiques faibles pour remplacer les combustibles fossiles en raison de leur épuisement imminent et de l'incertitude entourant l'approvisionnement futur en combustibles fossiles. De plus, l'énergie fossile, surtout le pétrole, a créé des problèmes environnementaux et une menace importante sur le changement climatique en raison des problèmes atmosphériques et la survie des espèces sur cette planète verte.

L'hydrogène est maintenant largement considéré comme l'un des éléments clés pour résoudre la crise énergétique potentielle du 21^{ème} siècle qui pourrait aider à résoudre les problèmes d'émissions environnementales, de durabilité et de sécurité énergétique [3].

L'hydrogène est le troisième élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre [3] que l'on trouve sur notre planète Terre, principalement dans l'eau et dans les composés organiques. C'est l'élément le plus léger et le plus simple, composé d'un électron et d'un proton, incolore, inodore et inflammable [4].

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 photo-catalyse nécessite l'utilisation de matériaux oxydes simples (TiO_2 , ZnO , MgO , WO_3 ...) ou mixtes [5].

Les oxydes sont des phases homogènes à l'état solide contenant plusieurs états d'oxydation différents de cations métalliques qui se combinent avec des ions O^{2-} pour former une structure cristalline bien définie [6]. Les oxydes mixtes sont divisés en trois catégories : les pérovskites, les spinelles et les pyrochlores. La chimie moderne est basée sur des oxydes métalliques mixtes, y compris des oxydes de type pérovskite, en raison de leur grande stabilité, de leur excellente activité d'oxydation et de leur prix plus faible. En raison de leurs propriétés électroniques, catalytiques, optiques et magnétiques, ils ont diverses applications [7]. Les performances catalytiques de l'oxyde pérovskite ABO_3 dépendent fondamentalement des propriétés des ions A et B et de leurs états de valence [8].

La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc.). À l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures [9]. Il existe deux voies de synthèses, qui sont peu coûteuses en termes de réactifs et de techniques utilisées: synthèse à l'état solide qui nécessite des températures élevées, et synthèse à l'état liquide à basses températures comme la méthode sol-gel [10].

Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser un oxyde mixte de type pérovskite de formule $LaMnO_3$ par la méthode sol-gel.

Ce mémoire est composé de trois chapitres:

- Le premier chapitre présente l'état de l'art qui est divisé en deux parties, la première partie comporte une étude bibliographique sur l'hydrogène: définition, les méthodes de production, domaines d'applications et l'activité photocatalytique. La deuxième partie comprend une étude détaillée sur les pérovskites: définition, structure, stabilité, propriétés et domaines d'application.
- Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse d'une pérovskite à base de lanthane et de manganèse ($LaMnO_3$).
- Le troisième chapitre présente les résultats des différentes techniques d'analyses physiques utilisées, telles que: FTIR, ATG, DRX, MEB-EDX et XRF.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

References Bibliographiques

- [1] Sila Science Balat , Trabzon, Turkey. Status of Fossil Energy Resources: A Global Perspective.. doi:10.1080/15567240500400895,(2007), 31-47.
- [2] Shahriar Shafiee, E. T. When will fossil fuel reserves be diminished?. doi: 10.1016/j.enpol.2008.08.016, (2009), 181-189.
- [3] V.L Kuznetsov, P.P Edwards, W.I.F David. Hydrogen energy.. doi:10.1098/rsta.2006.1965,(2014) , 365 .
- [4] Martin Anda Furat Dawood, G.M. Shafiullah. Hydrogen production for energy: An overview. hydrogen energy. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.12.05 , (2019) ,
- [5] Berdja Sonia , Manel Zemourit. Préparation et caractérisations de photo-catalyseur pour la production d'hydrogène à partir de l'eau. (Mémoire de master, Université Saad Dahlab, Blida 1, Faculté des Sciences, Département de Chimie , 2021).
- [6] Ouled Mohamed, Lemine Mohamed. Synthèse, Caractérisation et étude des comportements électrochimiques des oxydes mixtes de type $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ et Sr_2FeMoO_6 . (Mémoire de master, Université Ferhat Abbas-Sétif Faculté des Sciences de l'ingénieur, Département de Génie des Procédés 2005).
- [7] Bourezg Souhila, Hachani Samira. Caractérisation physico-chimique d'oxydes mixtes. (Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Département de science de la matière, 2020/2021).
- [8] Touama Mahmoud, Touafek Mohamed Akram. Synthèse et étude électrochimique d'un oxyde mixte à base de lanthane et d'aluminium. (Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila facultes des science, département de chimie, 2020 /2021).
- [9] Bourmal Belkis. Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure perovskite $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0-0,1-0,2-0,3$).(Université Mohamed Khider de Biskra Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Département des Sciences de la Matière, mémoire de master de chimie des matériaux, 2018/ 2019).

- [10] Boukhtachi Faiza , Selma Said. Préparation et caractérisations de matériaux oxydes type pérovskite à base de nickel et d'alcalino-terreux. (Mémoire de master, Université Saad Dahlab, Blida 1 Faculté des Sciences Département de Chimie, 2020).

Chapitre 1

Etat de l'art

Chapitre 1: Partie bibliographique

I. L'énergie

I.1. Introduction

En tout temps, l'être humain a besoin d'énergie pour se nourrir et se déplacer. L'énergie est le moteur de tous les phénomènes naturels: croissance des plantes, vent, rivières, vagues, chutes d'objets. En physique, il est défini comme la capacité d'un système à produire du travail. Elle a de nombreux aspects (thermique, cinétique, électrique, etc.) (**Figure 1**), et l'une de ses principales propriétés est qu'il peut être converti d'une forme à une autre [1].

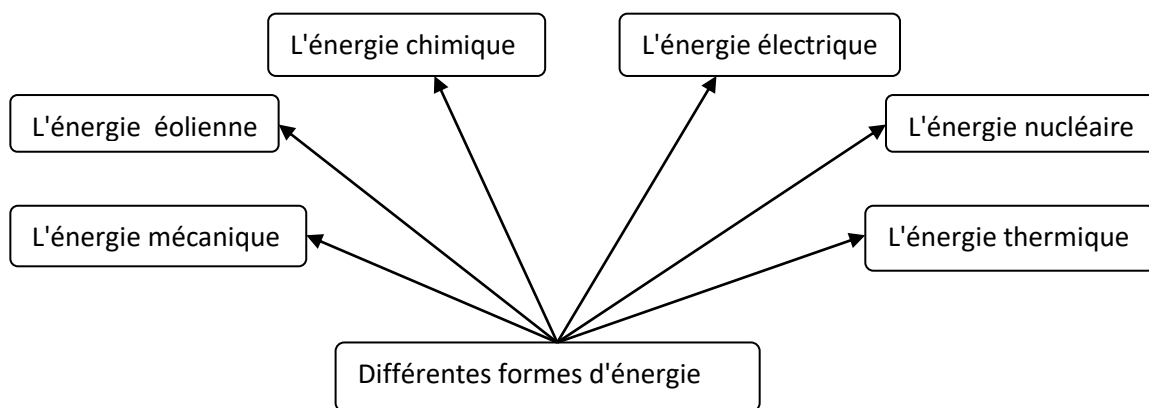


Figure 1.1 : Principales formes d'énergie [2]

Le bouquet énergétique mondial est composé à près de 80 % par les trois grands combustibles fossiles qui sont le charbon, le pétrole et le gaz naturel. La consommation mondiale d'énergie ne cesse d'augmenter et cette demande énergétique est principalement couverte par le recours aux énergies fossiles [3].

En 2020, la consommation mondiale d'énergie primaire a diminué de 4,5 % par rapport à 2019, soit la plus forte baisse depuis la fin de la seconde guerre mondiale (hausse de 1,3 % en 2019 et de 2,8 % en 2018). Cette évolution est notamment liée à "l'effondrement sans précédent de la demande de pétrole" (-9,3% en 2020) et à la fermeture de nombreux moyens de transport dans le cadre de la pandémie de Covid-19 [4].

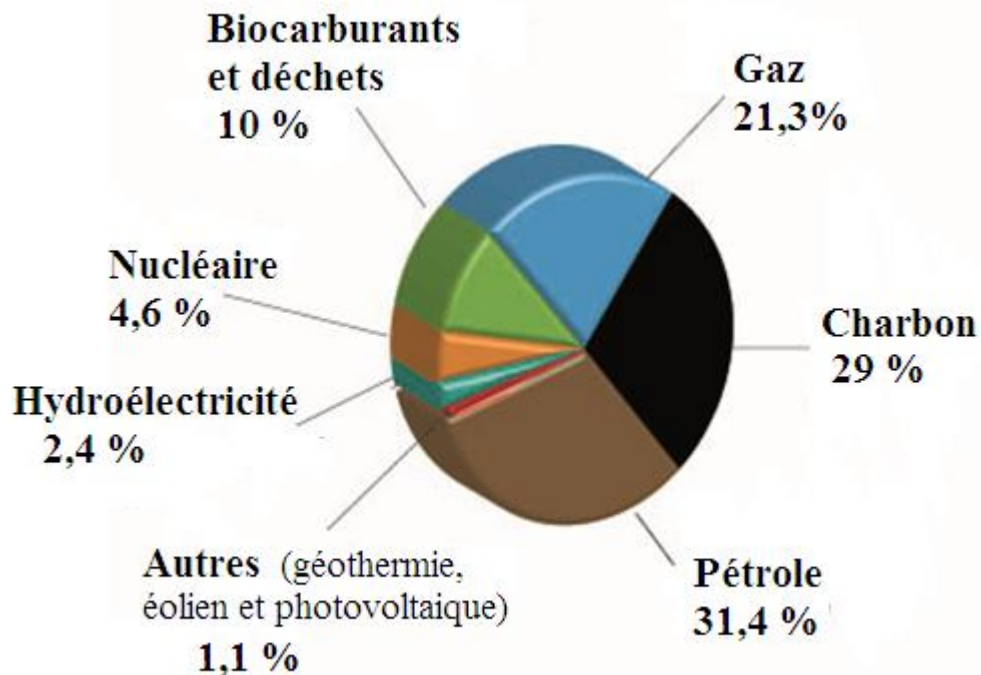


Figure 1.2 : Consommation mondiale d'énergie [4]

Notre système énergétique actuel représente une double menace pour notre environnement[5], ces énergies non renouvelables qui ont contribué à la pollution atmosphérique et au réchauffement climatique, la pollution nucléaire par radiation qui est aujourd'hui le problème non résolu du stockage des déchets radioactifs [6]. Afin de parvenir à un développement durable pour les générations futures, il est nécessaire de diversifier les méthodes de production d'énergie. Bien sûr, l'hydrogène n'est pas une source d'énergie, mais un vecteur : il doit être produit en premier lieu. Mais il a un double avantage : il est inépuisable et non contaminant dans son utilisation. Il devrait donc jouer un rôle très important à l'avenir [5].

II. L'hydrogène

II.1. L'hydrogène comme un vecteur énergétique

L'hydrogène est la substance la plus abondante et la plus simple de l'univers. C'est un élément incolore, inodore et insipide. Contrairement aux carburants classiques à base de pétrole et aux dérivés du gaz naturel il a une structure moléculaire très petite et légère.

L'hydrogène peut être utilisé comme un combustible chimique et comme matière première dans de nombreux processus industriels. Il est possible de le transporter sur de longues distances à l'aide de la technologie classique des pipelines, avec des pertes inférieures à celles associées au transport de l'électricité par des lignes électriques à haute tension. L'hydrogène est recyclable en tant que vecteur d'énergie, car l'hydrogène s'oxyde en eau, cette dernière peut être séparée encore une fois pour régénérer de l'hydrogène [7].

II.2. Les principales sources de production d'hydrogène

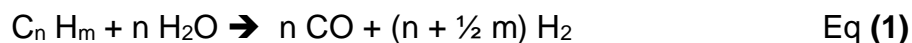
Généralement, il y a deux grandes sources de production d'hydrogène:

a. Les Hydrocarbures

Les principaux procédés de production d'hydrogène par les hydrocarbures sont les suivants:

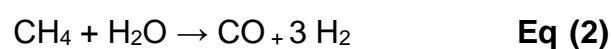
- À partir de la biomasse

La production d'hydrogène à partir de la biomasse est similaire à la production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles. Par gazéification ou pyrolyse; le gaz est principalement composé de H₂, CO et CH₄[8], qui est donnée par l'équation (1).

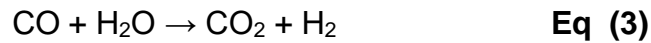


- Le reformage du méthane à la vapeur

Le reformage à la vapeur du méthane est l'une des technologies les plus courantes et les plus matures pour la production d'hydrogène. En général, elle comprend deux réactions principales. La réaction de reformage est hautement endothermique dans laquelle le méthane réagit avec de l'eau pure sous forme de vapeur pour produire de l'hydrogène et d'électricité [10].



La réaction de transfert de gaz à l'eau est modérément exothermique, se déroule généralement dans un réacteur à déplacement de gaz dans l'eau où le monoxyde de carbone [10].

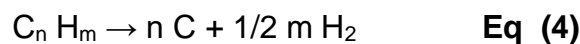


- La gazéification du charbon

La gazéification du charbon pourrait produire des quantités considérables d'hydrogène et d'électricité, simplement en raison de la taille des gisements de charbon disponibles. En outre, en raison de son coût relativement faible [11]. Dans ce processus, le charbon est converti en gaz par oxydation partielle avec de l'oxygène et de la vapeur à haute température et pression [12].

- Pyrolyse des hydrocarbures

La pyrolyse des hydrocarbures (CH_s) est un processus bien connu dans lequel la seule source d'hydrogène est l'hydrocarbure lui-même, qui subit une décomposition thermique par la réaction générale suivante [9].

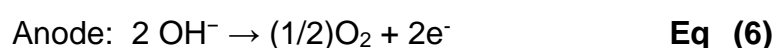


b. Non hydrocarbures

Les principales sources d'énergie pour la production d'hydrogène hors hydrocarbures sont les suivantes :

- L'électrolyse d'eau

La séparation de la molécule d'eau par électrolyse est étudiée depuis longtemps où l'eau est soumise à un courant électrique, afin de forcer ces molécules à se décomposer. Les demi-réactions qui se produisent aux électrodes sont données par les équations (5) et (6)[13].



La réaction chimique globale d'un processus d'électrolyse de l'eau est donnée par l'équation (7).



- La photo-électrolyse de l'eau

La photo-électrolyse, en général, est effectuée lorsque l'énergie de la lumière visible est absorbée à l'aide de certains photo-catalyseurs et est ensuite utilisée pour décomposer l'eau en H_2 et O_2 . Dans la photo-électrolyse, la lumière solaire est absorbée par des matériaux semi-conducteurs et le processus de séparation de l'eau est similaire à l'électrolyse. En particulier, si un photon dont l'énergie est supérieur ou égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur frappe la surface semi-conductrice de l'anode, une paire électron-trou est générée et séparée par le champ électrique entre le semi-conducteur et l'électrolyte. Les trous restent à l'anode où ils divisent l'eau en H^+ qui se déplace à travers l'électrolyte jusqu'à la cathode et en O_2 qui retourne dans l'eau, tandis que les électrons circulent à travers un circuit externe jusqu'à la cathode où ils interagissent avec H^+ pour former H_2 [9].

- La Thermolyse

La thermolyse ou scission thermochimique de l'eau est le processus par lequel l'eau est chauffée à une température élevée jusqu'à sa décomposition en hydrogène et en oxygène. Bien que simple, la décomposition de l'eau n'est pas effectuée avant que la température ne soit très élevée, généralement à plus de 2500 °C, afin que la fonction de Gibbs (ΔG) devienne nulle et que la séparation de l'hydrogène du mélange d'équilibre devienne réalisable [9]. La figure (3) représente les différentes méthodes de production d'hydrogène.

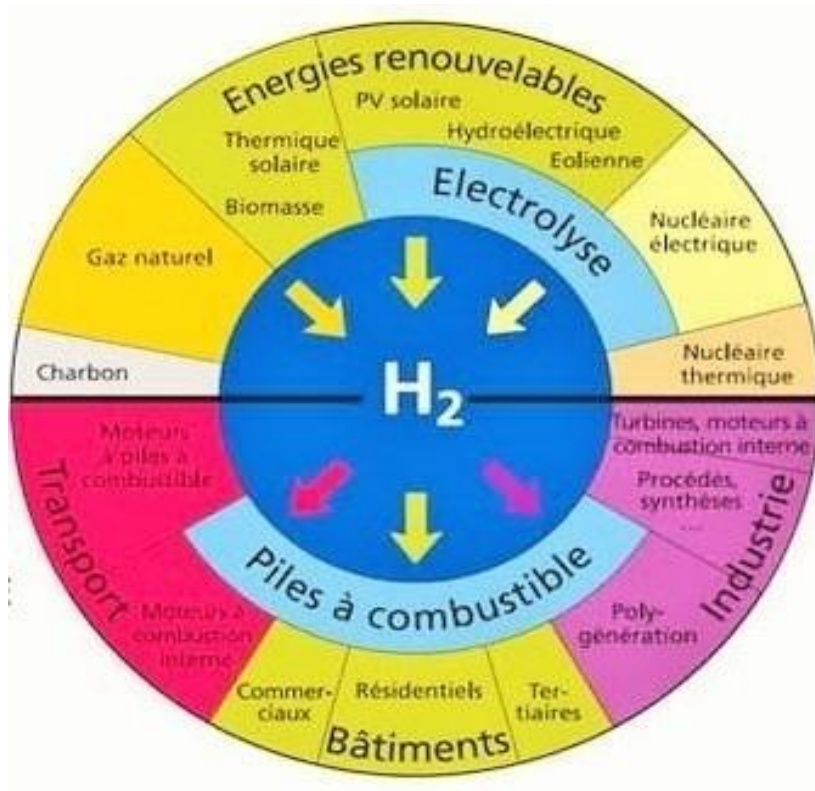


Figure 1.3: Les différentes méthodes de production d'hydrogène [14]

II.3 Le stockage de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène implique fondamentalement la réduction du volume de l'hydrogène gazeux ; 1 kg d'hydrogène à une température de 25°C et à une pression de 1 bar nécessite un volume de 11m³. Il existe six méthodes pour stocker l'hydrogène avec une densité volumétrique et gravimétrique élevée [15].

a. Le stockage à l'état gazeux

- Le système de stockage le plus courant est celui des bouteilles de gaz à haute pression, qui fonctionnent à une pression maximale de 200 bar .

b. Le stockage à l'état liquide

- L'hydrogène liquide est stocké dans des réservoirs cryogéniques à 21,2 K à la pression ambiante. En raison de la faible température critique de l'hydrogène (33 K),

l'hydrogène liquide ne peut être stocké que dans des systèmes ouverts, car il n'existe pas de phase liquide au-dessus de la température critique .

C. Le stockage à l'état solide

Il est de plus en plus admis que l'hydrogène à l'état solide est stocké à l'aide d'hydrures ioniques covalents d'éléments légers, comme le lithium, le bore, le sodium, le magnésium et l'aluminium (ou une combinaison de ces éléments).c'est la seule méthode qui permet d'atteindre les densités gravimétriques et volumétriques cibles nécessaires. Pour le transport, un matériel de stockage à l'état solide approprié devrait pouvoir stocker un pourcentage de poids élevé et une densité volumique élevée [16].

II.4. Les Domaines d'utilisation de l'hydrogène

Aujourd'hui, l'hydrogène est largement utilisé dans la production des produits chimiques (ammoniac, méthanol, etc). Dans une moindre mesure, dans la production de produits tels que les médicaments et les semi-conducteurs, les procédés de raffinage (hydrocraquage des huiles résiduelles lourdes pour produire de l'essence de haute qualité, hydrodésulfuration des flux pétroliers contenant du soufre...etc, la production de produits pétrochimiques (alcools , polyoléfines, etc). L'hydrogène continuera d'être utilisé directement comme combustible chimique et comme intermédiaire dans la production de carburants chimiques classiques et de substitution [8].

III. La photo-catalyse

La photo-catalyse est une méthode dans laquelle le photo-catalyseur de type nanoparticules se trouve généralement en suspension dans le réactif. Elle est basée sur la double compétence du photo-catalyseur à absorber les photons efficaces et adsorber les réactifs.Cette méthode est basée sur l'utilisation de certaines notions spécifiques parmi les nombreuses disciplines de la chimie (figure 4) [17].

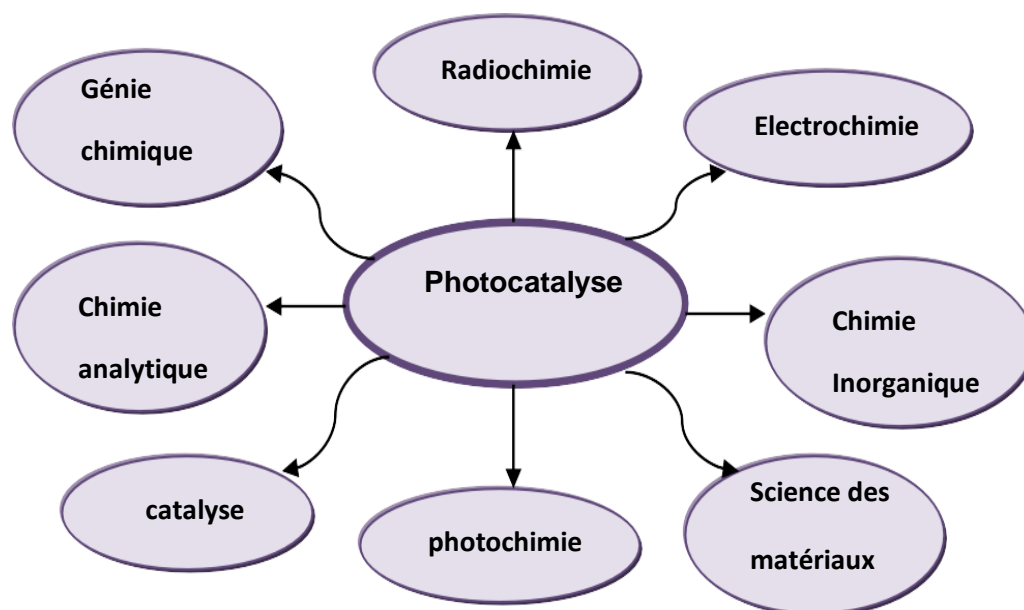


Figure 1.4: Contributions des disciplines de la chimie à la photo-catalyse [17]

Les réactions photo-catalytiques peuvent être classées en deux types sur la base de l'apparence de l'état physique des réactifs:

- a- Photo-catalyse homogène: Lorsque le semi-conducteur et le réacteur sont dans la même phase, c'est-à-dire gaz, solide ou liquide, ces réactions de photo-catalyse sont appelées photo-catalyse homogène [18].
- b- - Photo-catalyse hétérogène Lorsque les deux semi-conducteurs et les réacteurs sont à des différentes phases, ici le catalyseur est souvent sous forme solide tandis que les réactifs sont sous forme gazeuse ou liquide[17]. Ces interactions de photos-catalyse sont classées comme photo-stimulation hétérogène.

Les photo-catalyseurs hétérogènes présentent plusieurs avantages par rapport aux photo-catalyseurs homogènes. L'un des avantages majeurs des photo-catalyseurs hétérogènes est le fait que la réaction se produit dans une phase distincte par rapport au milieu. Contrairement à la récupération des photo-catalyseurs homogènes à partir du milieu d'interaction (comme la précipitation) qui est un processus à forte intensité énergétique [19] qui comprend une grande variété de réactions telle que les oxydations douces ou totales, déshydrogénation, transfert d'hydrogène, élimination de polluants gazeux [20]. Des

recherches intensives sont menées pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau dans différentes réactions d'oxydation en utilisant différents catalyseurs semi-conducteurs.

III.1. Principe de la photo-catalyse hétérogène

Les semi-conducteurs sont capables de conduire l'électricité même à température ambiante en présence de lumière et fonctionnent donc comme des photo-catalyseurs. Lorsqu'un photo-catalyseur est exposé à une lumière de la longueur d'onde souhaitée (énergie suffisante), l'énergie des photons est absorbée par un électron (e^-) de la bande de valence (VB) et celui-ci est excité vers la bande de conduction (CB). Dans ce processus, un trou (h^+) est créé dans la bande de valence (VB). Ce processus conduit à la formation d'un état de photo-excitation, et une paire e^- , h^+ est générée. Cet électron excité est utilisé pour réduire un accepteur, tandis qu'un trou est utilisé pour oxyder les molécules du donneur. L'importance de la photo-catalyse réside dans le fait qu'un photo-catalyseur fournit à la fois un environnement d'oxydation et de réduction, et ce simultanément [18].

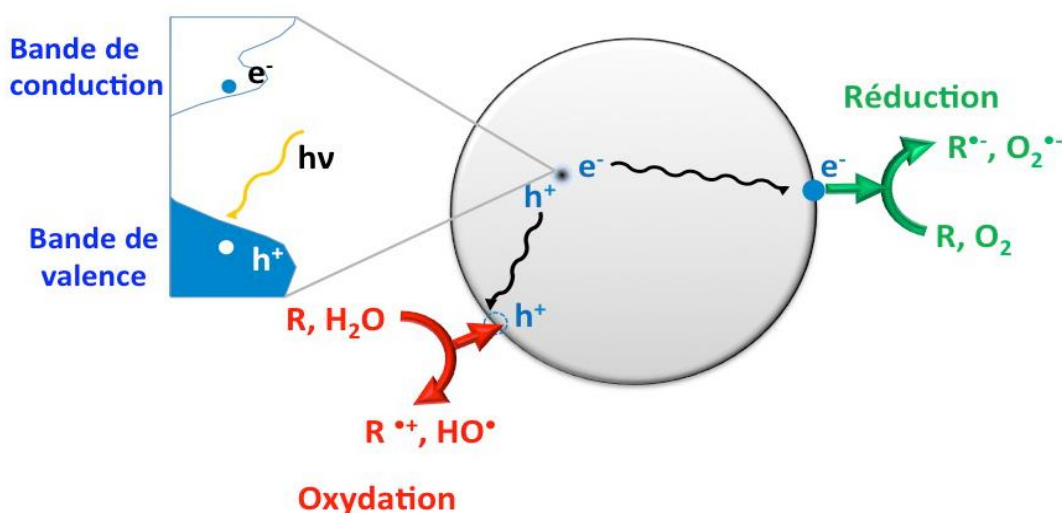


Figure 1.5 : Schéma du mécanisme de dégradation photo-catalytique[21]

III.2. Application et avantage de la photo-catalyse

La photo-catalyse est une technologie peu coûteuse et potentiellement « autonome » pour le traitement de l'eau, comme la photo-catalyse utilise la lumière du soleil ou les rayons UV. Elle nécessite un équipement minimal, est très déployable et approprié pour les pays et les sites éloignés sans accès à l'électricité [22].

La photo-catalyse a été utilisée pour la destruction de composés organiques tels que les alcools, les acides carboxyliques, les dérivés phénoliques ou les aromatiques chlorés, en produits inoffensifs et peut également être utilisée pour détruire les bactéries et les virus avec succès dans de nombreux pays pour détruire les pathogènes et les proliférations d'algues dans les réserves d'eau douce[22].

Les photo-catalyseurs peuvent être utilisés pour l'antiallure, l'antibuée, la conservation et le stockage de l'énergie, la désodorisation, la stérilisation, l'auto-nettoyage, la purification de l'air, le traitement des eaux usées, etc [18].

Les semi-conducteurs agissent comme des sensibilisateurs pour les processus photo-redox en raison de leur structure électronique. Certains semi-conducteurs sont capables de photo-catalyser la minéralisation complète de nombreux polluants organiques comme les aromatiques, les hydrocarbures halogénés, les insecticides, les pesticides, les colorants et les tensioactifs [18].

IV. Les photo-catalyseurs

IV.1. Généralités sur les oxydes mixtes

Ces dernières années, les oxydes mixtes ont attiré l'attention des chercheurs et de nombreuses études ont été menées. De plus, ils sont considérés comme une technologie stratégique et prometteuse pour le 21ème siècle.

Les oxydes mixtes (appelés aussi oxydes métalliques ou matériaux inorganiques) sont des substances d'importance pratique, ils constituent de nombreux minéraux, ils interviennent dans de nombreuses réactions, et un certain nombre d'entre eux sont produits industriellement afin de pouvoir utiliser certaines de leurs propriétés (matériaux réfractaires, oxydes, pigments, propriétés catalytiques, acides, bases, etc.)[23]. Les oxydes sont des phases solides et homogènes contenant plusieurs cations métalliques à différents états d'oxydation, les cations combinés aux ions O^{2-} forment une structure cristalline bien définie.

Le mode de préparation, la nature chimique des cations et la composition chimique de ces oxydes sont très importants. Ces cations induisent des changements dans les propriétés physiques telles que la conductivité électrique et la surface spécifique, entraînant des changements significatifs dans le comportement électrochimique de ces matériaux [24]. Les

oxydes métalliques mixtes ont diverses propriétés (optiques, électriques et magnétiques) liées à leurs propriétés générales, telles que la dureté mécanique et la stabilité thermique [23]. Les oxydes mixtes se répartissent en trois grandes familles aux structures bien définies:

- **Les pérovskites** : cette famille contient des composés de formule ABO_3 , où A est un gros cation et B est un petit cation de métal de transition, tels que : $CaTiO_3, SrTiO_3, BiFeO_3$.
- **Les spinelles**: ce groupe contient des oxydes de formule AB_2O_4 , où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe également deux types de spinelle: le spinelle formé des cations A^{+2} et B^{+3} de ($MgAl_2O_4$) et le spinelle formé des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).
- **Les pyrochlores**: cette famille contient des composés de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation de degré d'oxydation +3 et B de degré d'oxydation +4, par exemple: $Bi_2Ru_2O_7, La_2Zr_2O_7$ [25].

Ces oxydes sont devenus de puissants concurrents pour les catalyseurs de métaux nobles en raison de leur activité catalytique élevée, de leur faible coût et de leur température de fonctionnement élevée.

IV.2 . Photocatalyseurs de type ABX_3

Le terme pérovskite a été re-proposé en 1830 par le minéralogiste Gustav Rose à partir d'échantillons de l'Oural rapportés par Lev Alexeïevich Perovski, un composé initialement apparenté au minéral $CaTiO_3$. Par la suite, le terme a été étendu à un grand nombre de composés ayant la même structure cristalline [26]. La forme générale de la structure pérovskite est ABX_3 qui ressemble à la structure du minéral d'origine ou l'anion X peut être: $O^{2-}, S^{2-}, F^-, Cl^-$ et Br^- .

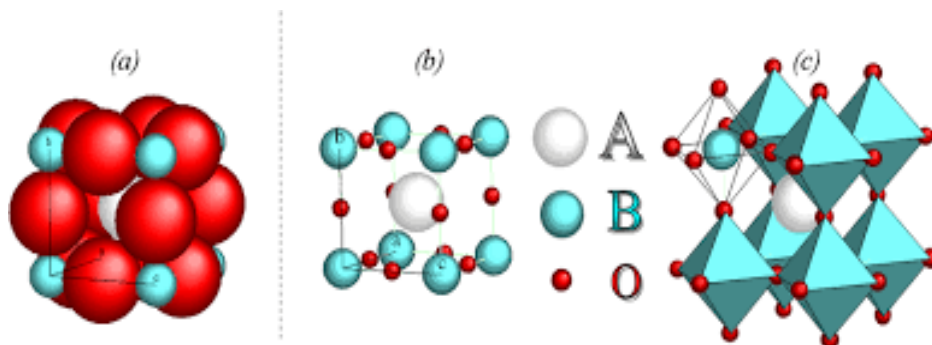


Figure 1.6: Représentation d'une structure pérovskite ABO_3 [27]

La diversité des propriétés (électroniques, magnétiques, optiques, catalytiques, etc.) caractérisant les oxydes mixtes de type pérovskite est due au fait que la plupart des éléments du tableau périodique peuvent participer à la formation de structures pérovskites stables, donc A est dérivé d'alcalino-terreux un cation de la famille des métaux ou des métaux de transition, B est un cation de la famille des métaux de transition ou des métaux nobles 3d, 4d, 5d, ce qui élargit considérablement le nombre de combinaisons possibles. La souplesse des structures spécifiques de ces matériaux permet de faire varier leurs propriétés dans une très large gamme[28]. Il existe deux grands types de matériaux pérovskites:

- **Les pérovskites simples** : où A et B sont des sites occupés par un seul type de cation, comme : PbTiO_3 , LaFeO_3 , LaNiO_3 .
- **Les pérovskites complexes** : où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents : $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$; $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$; $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$ [23].

IV.3. La Structure idéale de la pérovskite

Le terme oxyde de pérovskite fait référence à un grand nombre d'oxydes mixtes généralement représentés par la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 , les plus gros cations A sont placés aux sommets du cube avec un nombre de coordination 12, le plus petit cation B au centre du cube de charge plus importante avec un nombre de coordination 6, et les anions O situés au centre de chaque face du cube forment un octaèdre régulier. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [25]. La structure cubique idéale des pérovskites n'est stable que si le rayon ionique r_A et r_B sont respectivement supérieurs à 0.9 et 0.51 Å [29].

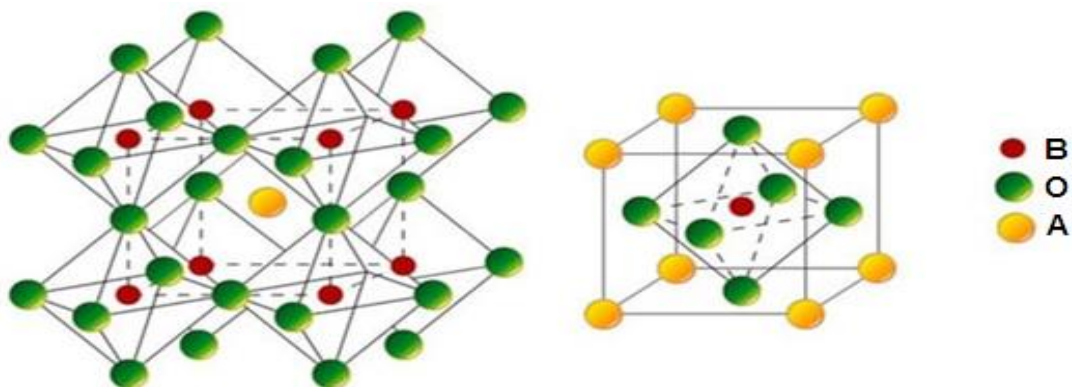


Figure 1.7: Représentations d'une structure pérovskite ABO_3 idéale [30]

IV.4. La Stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs:

a. Facteur de tolérance de Gold schmidt (t) :

Gold Schmidt définit un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance, qui prend en compte la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite [31].

$$t_g = \frac{(r_A + r_O)}{(\sqrt{2} (r_B + r_O))}$$

où r_A , r_B et r_O sont respectivement les cations A, B et les anions O. Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'état idéal de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure. Selon la valeur du facteur de tolérance, plusieurs cas peuvent être distingués, comme le montre le tableau suivant:

Tableau 1.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de t [32]

		0.75 < t < 1.06			
		pérovskite			
t < 0.75	0.75 < t < 0.96	0.96 < t < 0.99	0.99 < t < 1.06	t > 1.06	
ilménite	Distorsion Orthorhombique	Distorsion Rhomboédrique	Structure Cubique	Hexagonal	

b. Ionicité des liaisons anions-cations

La stabilité de la structure dépend également de la polarisabilité des ions du réseau et de la nature des liaisons (les pérovskites covalentes ne sont pas aussi stables que les pérovskites ioniques) [33]. La différence d'électronégativité entre les différents ions est la raison de la stabilité structurelle des pérovskites.

IV.5. Structure de la pérovskite LaMnO_3

Parmi les matériaux pérovskites, LaMnO_3 à structure pérovskite déformée orthorhombique, possède notamment des applications photovoltaïques et magnétiques en raison de sa grande stabilité à haute température [34].

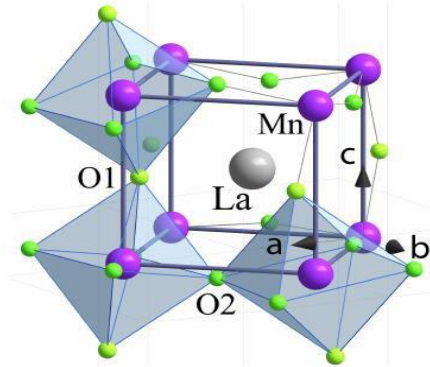


Figure 1.8 : structure orthorhombique de LaMnO_3 [35]

Les matériaux pérovskites à base de lanthane ont des propriétés optiques, magnétiques et catalytiques et ont été largement utilisés dans les catalyseurs, les capteurs chimiques, les électrodes de pile à combustible à oxyde solide, le stockage d'hydrogène, les dispositifs optoélectroniques, les cellules solaires, les matériaux magnétiques et de nombreux autres domaines, en raison de leur Stabilité, différents états d'oxydation, stoechiométrie d'oxygène flexible, efficacité de conversion d'énergie et substitution isostructurale des métaux dans la structure.

Parmi ces applications, surtout l'énergie solaire générée par les cellules solaires à base de pérovskite, est l'une des sources d'énergie alternatives les plus prometteuses en raison de son efficacité de conversion d'énergie relativement élevée, de son faible coût de production, de sa faible toxicité, de sa facilité de fabrication et de sa flexibilité [36].

IV.6. Propriétés des oxydes pérovskites et leurs applications

Ces dernières années, les matériaux pérovskites sont devenus de plus en plus intéressants et importants en raison de leurs structures cristallines particulières qui affectent les propriétés physiques telles que ferroélectrique, diélectrique, piézoélectrique, magnétorésistive, supraconducteur, activité catalytique et photocatalyse [25]. Ces matériaux très prometteurs sont de plus en plus utilisés dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible.

Les pérovskites ont le potentiel d'être utilisées presque universellement en raison de leur propriétés peuvent être modifiées dans une très large gamme [37].

Les pérovskites de type ABX_3 présentent plusieurs propriétés intéressantes : magnétique ,optique ,spectroscopie vibrationnelle,électrique et catalytique[31].

a. Propriétés électriques

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Ils sont utilisés dans la mémoire, les condensateurs, les équipements micro-ondes, les manomètres et l'électronique à grande vitesse. Ce sont des supraconducteurs à des températures relativement élevées, ils convertissent la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectrique), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement de résistance (magnétorésistance) lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique [28].

b. Propriétés catalytiques

Il est bien établi dans la littérature que les pérovskites présentent d'excellentes propriétés catalytiques notamment dans certaines réactions d'oxydation. Les matériaux $LaBO_3$ (avec $B = Ni, Mn, Co, Fe$) présentent des performances catalytiques très remarquables dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures. Cette activité catalytique est essentiellement liée à la nature du métal de transition à la position B [38].

c. Propriétés photocatalytiques

Les oxydes pérovskites parmi les nombreux matériaux photocatalytiques qui se sont révélés très prometteurs et efficaces comme photocatalyseurs sous irradiation de la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influe fortement sur la séparation des porteurs de charge photogénérés [28].

References Bibliographiques

- [1] Zeyneb, Chabani, La part des énergies renouvelables dans le bilan énergétique national à l'horizon 2030. (2013/2014), 203.
- [2] https://etab.ac-poitiers.fr/coll-vvignes-cozes/sites/coll-vvignes-cozes/IMG/pdf/cours_energie.pdf
- [3] Hellel El Kadi, Fiabilité des systèmes énergétiques multi-sources. Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, Faculté De Génie Électrique Et Informatique, Département D'électronique, Thèse De Doctorat en électronique. (2019), 99.
- [4] <https://www.reseau-canope.fr/docsciences/Les-energies-qui-font-tourner-le-monde.html>
- [5] Denis, Jean-Benoit. Étude de l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés de stockage de l'hydrogène dans le système Ti-V-Fe. Université Paris-Est, 2016.
- [6] Mohamed Mladjao Mouhammad Al Anfaf, la Contribution à La Modélisation Et A L'optimisation de Systèmes Energétiques Multi-Sources Et Multi - Charges, 159.
- [7] Rosen, M. A., Koochi-Fayegh, S. The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems, (2016),10–29.
- [8] Ali Keçebaş, Muhammet Kayfeci, Mutlucan Bayat. Hydrogen production. Solar Hydrogen Production. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5>, (2019), 83
- [9] Andreas Poullikkas, Pavlos Nikolaidis. A comparative overview of hydrogen production processes. doi:10.1016/j.rser.2016.09.044, (2016), 67, 597-611.
- [10] Mimi H. Hassim Yousef A. Alhamdani, Rex T.L. Ng, Markku Hurme. The estimation of fugitive gas emissions from hydrogen production by natural gas steam reforming. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.274, (2016).
- [11] John A. Turner. Sustainable Hydrogen Production. Science, doi:10.1126/science.1103197, (2004), 305, 972.
- [12] Vincenzo Balzani, Nicola Armaroli. The Hydrogen Issue., doi:10.1002/cssc.201000182, (2011) 4, 21-36.
- [13] Kaveh Mazloomi, C. G. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. (2012), 3024-3033.
- [14] <https://www.caradisiac.com/De-la-production-a-l-utilisation-4305.htm>

- [15] Arndt Remhof, Andreas Züttel, Andreas Borgschulte, Oliver Friedrichs. Hydrogen: the future energy carrier. doi:10.1098/rsta.2010.0113, (2010), 368, 3329-3342.
- [16] V.L Kuznetsov P.P Edwards, W.I.F David. Hydrogen energy.. doi:10.1098/rsta.2006.1965, (2007) , 365, 1043-1056.
- [17] Julien Rodriguez. production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible. (thèse de doctorat, Université de Grenoble ,spécialité : matériaux, mécanique, génie civil, electrochimie, 2013).
- [18] Meenakshi S.Solanki Rakshit Ameta, Surbhi Benjamin, Suresh C. Ameta. Photocatalysis.. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1, (2018), 135-175 .
- [19] Ibrahim Dincer, Canan Acar, Calin Zamfirescu. A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. doi:10.1002/er.3211, (2014).
- [20] John Wiley & Sons, Inc. Photocatalysis. edition Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology .44. doi:10.1002/0471238961.1608152019051816.a01.pub3.(2017).
- [21] [https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie physique/photochimie/le-dioxyde-de-titane-une-ceramique-semi-conductrice-d](https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie%20physique/photochimie/le-dioxyde-de-titane-une-ceramique-semi-conductrice-d)
- [22] Paul Fitzpatrick, Alex Omo Ibhadon. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications.. doi:10.3390/catal3010189, 2013, 3, 189-218 .
- [23] Cheddad Samira, Boueddene Sabira . Etude generale des methodes d'élaboration et de caracterisation des oxydes mixtes. (Mémoire de master , Université Mohamed Seddik ben Yahia- Jijel Faculté des Sciences Exactes et Informatique , 2019/2020).
- [24] Ouled Mohamed, Lemine Mohamed. Synthèse, Caractérisation et étude des comportement électrochimique des oxydes mixtes de type $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ et Sr_2FeMoO_6 . (Mémoire de master, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2005).
- [25] Zeghdoud Nadjeh, Sayah Yamina. Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte $Bi_{1-x}M_xFeO_3$ (M= Na). (Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie , département des sciences de la matière , 2019/2020).

- [26] 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.
- [27] https://www.researchgate.net/figure/Representations-dune-structure-perovskite-ABO-3-ideale-a-avec-un-rapport-entre-les_fig1_30512329.
- [28] Guesmia Kaouthar, Saadi Amina. Elaboration et Caractérisation Des Oxydes de Type Pérovskite $XFeO_3$ Dopés., (Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra Faculté des sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie Département des Sciences, 2020/2021).
- [29] J. M. D. Coey, M. Viret, and Von Molnar. Mixed-valance manganites. *Advances in physics* 48,167(1999).
- [30] https://www.mdpi.com/applsci/applsci-10_02286/article_deploy/html/images/applsci-10-02286-g001-550.jpg.
- [31] K. Adaika « Synthèse Et Caractérisation Physicochimique Des Oxydes La $Cr_{1-x}Cu_xO_3$ ». Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra(2015).
- [32] Tina Imene et Lakhdari Zineb. Étude de la Déficience Cationique Sur Le Comportement Electro-catalytique d'un oxyde de structure pérovskite (Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, Faculté des Science Exactes et des Science de la nature et de la vie , 2019-2020).
- [33] Ogbi Nour El Houda, Mekihel Khaoula. Caractérisation physicochimique d'un oxyde pérovskite., (Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, Faculté des Sciences Exactes Et des Sciences de la Nature et de la Vie, Département des Science de La Nature, 2019-2020).
- [34] Ahmet Türk, Deniz Çoban Özkan, Erdal Celik. Synthesis and Characterizations of $LaMnO_3$ Perovskite Powders Using Sol-Gel Method.doi:<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-217058/v1>, 2021.
- [35] S. Verkhovskii A. Trokiner, A. Gerashenko, Z. Volkova, O. Anikeenok, K. Mikhalev, M. Eremin, L. Pinsard-Gaudart. Melting of the orbital order in $LaMnO_3$ probed by NMR. doi:10.1103/PhysRevB.87.125142

- [36] Deniz C,oban O'zkan, Ahmet Tu'rk, Erdal Celik. Synthesis and characterizations of LaMnO_3 perovskite powders using sol–gel method, doi:10.1007/s10854-021-06104-0, 2021,32, 15545-15562.
- [37] Bourmal Belkis. Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure perovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0-0,1-0,2-0,3$). (Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Département des Sciences de la Matière, 2018 - 2019).
- [38] Guerraben Rachda, Bouabdallah Chahrazed. Préparations et caractérisations d'oxydes à structure définie type pérovskites à base de lanthane. (Mémoire de master, Université Saad Dahlab, Blida1 Faculté des Sciences Département de Chimien, 2020).

Chapitre 2

Partie expérimentale

Chapitre 2 : partie expérimentale

I. Introduction

Afin d'assurer la formation de la structure pérovskite, la calcination du matériau précurseur à haute température est nécessaire, normalement supérieure à 600 °C, ce qui conduit à une surface spécifique relativement faible et à une réduction à basse température. Par conséquent, afin d'obtenir des pérovskites avec une surface spécifique élevée et une activité redox exceptionnelle, la sélection et l'optimisation de la méthode de synthèse est le paramètre clé[1].

Les propriétés physiques et chimiques des matériaux pérovskites, ainsi que leurs propriétés catalytiques, sont étroitement liées non seulement à la formulation mais également aux méthodes de synthèse utilisées pour les obtenir. Il existe deux grandes catégories de matériaux de synthèse: solides et liquides.

II. Réaction à l'état liquide

II.1 Méthode Sol-gel

Le procédé sol-gel représente une approche pour développer des catalyseurs. Le principe de la méthode consiste à préparer le gel à partir de la polymérisation de précurseurs moléculaires en solution par ajout d'un agent chélatant, agitation et chauffage à 80°C jusqu'à formation du gel. Le gel résultant a ensuite été lentement séché dans un four à 110 °C pendant une nuit, puis calciné pour former une structure d'oxyde. Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les polyphosphates ou les acides carboxyliques tels que (acide citrique, acide propionique, etc.), tandis que pour les précurseurs, des alcoxydes métalliques ou des sels métalliques (chlorures, nitrates, etc.) sont utilisés [2]. Les paramètres affectant la synthèse sol-gel sont :

- la nature du métal (coordination, charge)
- la nature du solvant
- la nature de l'atmosphère réactionnelle
- la température de réaction
- le temps de réaction [3].

Par rapport à d'autres mécanismes de synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques, la technique sol-gel présente de nombreux avantages, notamment la simplicité, le faible coût

et les basses températures et pressions. La synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques par la méthode sol-gel implique quatre processus séquentiels de base : préparation d'une solution homogène, formation d'un "sol" par hydrolyse, un « gel » se forme par condensation [4].

II.2 Méthode de co-précipitation

Cette méthode est l'une des plus anciennes dans la préparation chimique des oxydes (perovskites). La co-précipitation simultanée de précurseurs pérovskites permet d'obtenir des composés amorphes relativement homogènes dans lesquels les précurseurs (acétates, chlorures, nitrates) sont mélangés dans l'eau aux positions A et B de la structure pérovskite. La masse est ensuite précipitée sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde à pH alcalin, et après des étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un processus de lavage pour briser les agglomérats. Après séchage, le précipité amorphe est calciné jusqu'à l'obtention d'une phase pérovskite qui donne des cristaux très fins [5].

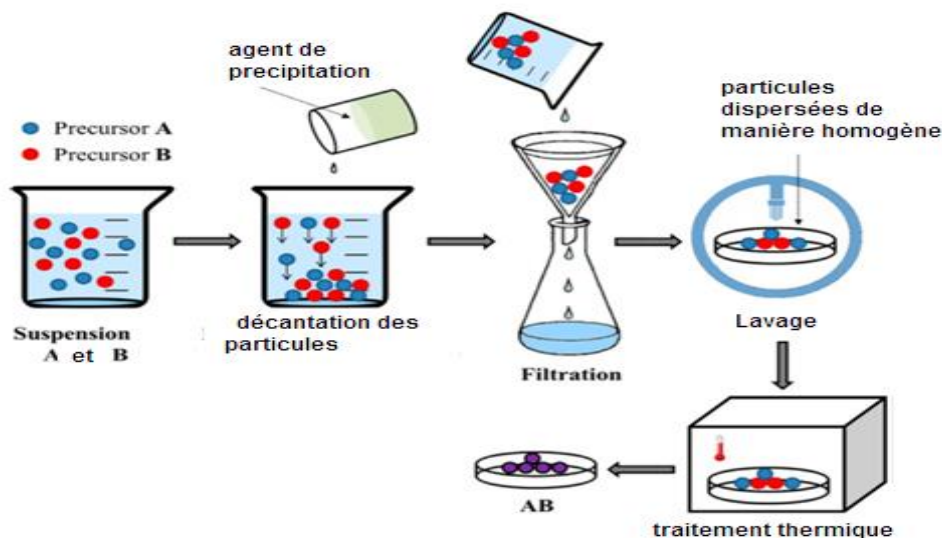


Figure 2.1: les principales étapes d'une synthèse par la méthode de co-précipitation [6]

III. Réaction à l'état solide

La méthode de réaction à l'état solide est l'une des plus anciennes voies de synthèse pour la préparation de pérovskites. Elle consiste en un mélange mécanique de poudres d'oxydes, de carbonates ou de sels, suivi d'un traitement thermique à haut

température, généralement autour de 1200°C. Le processus de frittage est généralement réalisé entre 8 à 24 heures pour permettre la mobilité des cations

à travers les grains cristallins afin de former des structures pérovskites. Les réactions ont tendance à se produire à l'interface des solides mélangés, les ions diffusant de la masse à l'interface entre les particules. Un avantage de cette méthode est la grande disponibilité de données expérimentales dans la littérature. Les propriétés des matériaux pérovskites sont étroitement liées aux conditions de préparation ou de frittage[7].

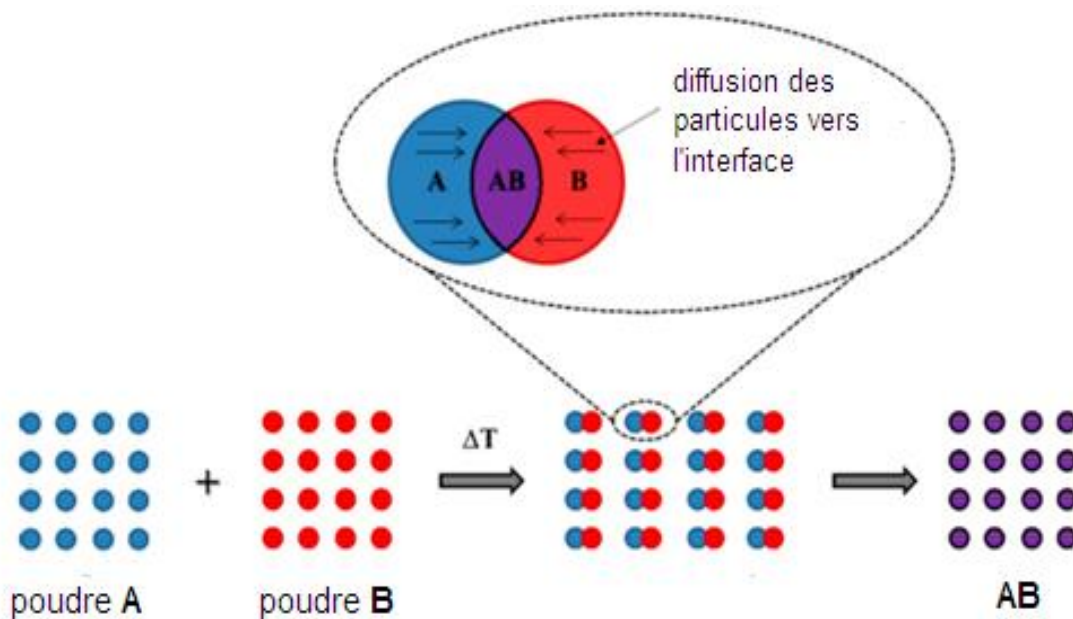


Figure 2.2: Schéma montrant la diffusion des particules pendant la réaction [6]

IV. Préparation de la pérovskite LaMnO_3 par la méthode sol-gel

IV.1. Choix des précurseurs

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode sol-gel pour synthétiser le pérovskite LaMnO_3 . Le tableau ci-dessous représente les propriétés physiques et chimiques des sels précurseurs utilisés pour préparer la pérovskite LaMnO_3 .

Tableau 2.1: Caractéristique des sels précurseurs utilisés dans la synthèse

Sels Précurseurs et solvant	Formule chimique	Masse molaire g/mol	Pureté %	Point de fusion °C	point d'ébullition	Fournisseur
Acide propionique	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	74.07	99%	21°C	141°C	RECTAPUR
Nitrate de lanthane	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	432.918	99.9%	40°C	126°C	ALDRICH
Nitrate de manganais	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	251.01	--	37°C	100°C	PA PANREAC

L'acide propionique est utilisé comme solvant et agent chélatant (ligand). Ce chélateur agit en solution comme un composé dont la structure permet à deux ou plusieurs atomes donneurs (ou sites) de se lier au même ion métallique en même temps. et former un ou plusieurs lien [8].

IV.2. Description des étapes de préparation de la pérovskite LaMnO_3

Les sels précurseurs $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été pré-séchés dans une étuve à température constante à 35°C pendant une nuit. Dans un premier temps, les nitrates, insolubles à température ambiante, ont été dissous séparément dans un volume de 40 ml d'acide propionique à 70°C sous agitation vigoureuse pendant 15 min. Une fois les sels précurseurs complètement dissous, les solutions de nitrate de manganèse et de lanthane résultantes sont mélangées. Le mélange résultant est appelé "sol". Pour accélérer le processus d'évaporation, nous augmentons la température à 150°C sous agitation. Lorsque le solvant est presque complètement évaporé, on préleve environ 2g du mélange dans un creuset à réserver pour l'analyse ATG. Au cours de l'étape d'évaporation, un léger dégagement de vapeur rousse montre la libération de composés NO_x . Après l'évaporation complète du solvant, la solution s'est transformée en gel "brun".

Le gel ainsi obtenu a été coulé dans différents creusets en porcelaine puis calciné dans un four à moufle avec une vitesse de chauffage de 2°C/min, suivi d'un palier de 750°C pendant 8 heures. Les échantillons obtenus ont été broyés.

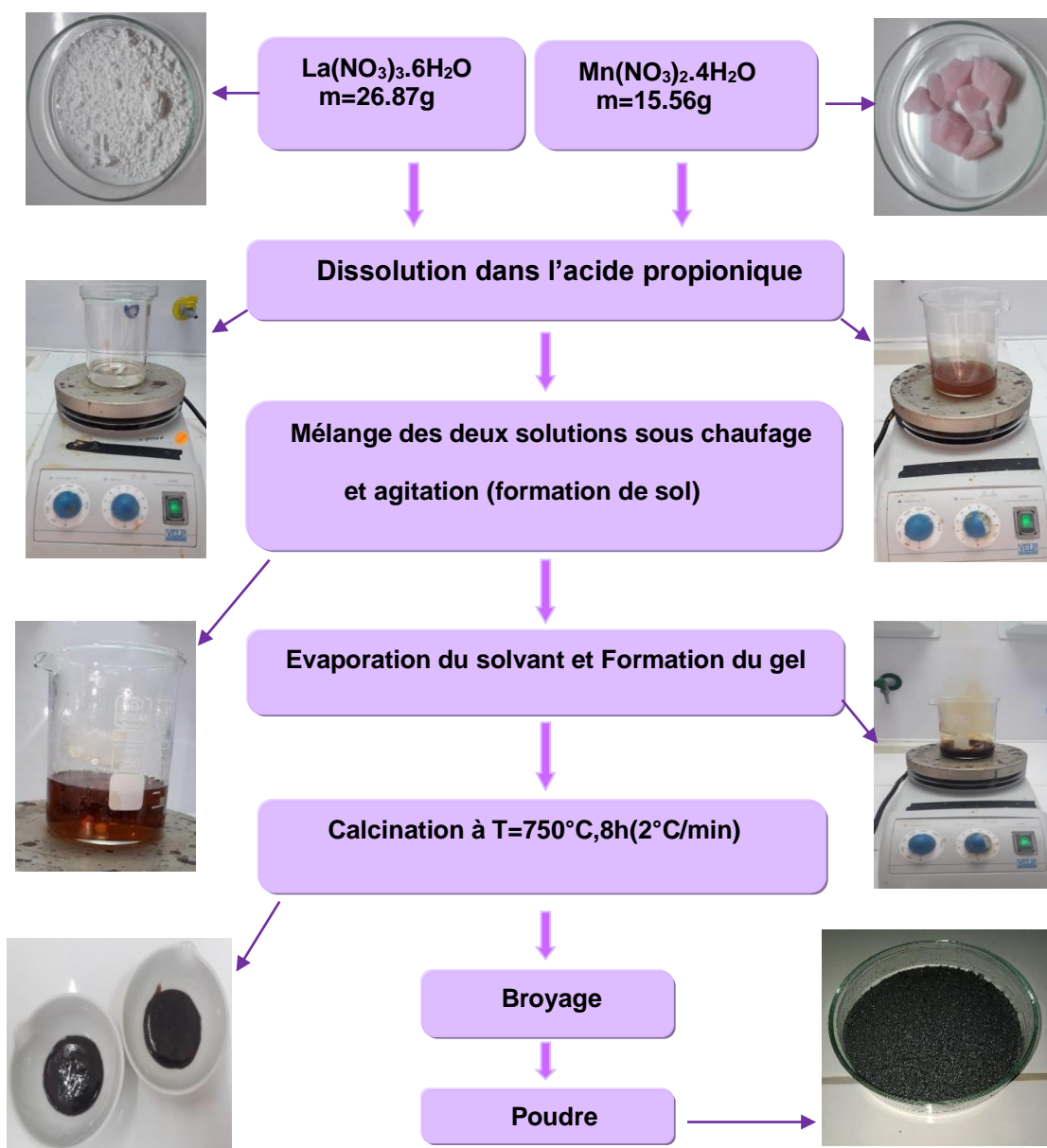


Figure 2.3: Protocole de préparation de la pérovskite LaMnO₃

References bibliographique

- [1] Yanglong Guo Chuanhui Zhang, Yun Guo, Guanzhong Lu, Antoinette Boreave, Laurence Retailleau, Alexandre Bayleb, Anne Giroir-Fendler, LaMnO₃ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene. doi:0.1016/j.apcatb.2013.11.030, (2014), 490–498.
- [2] Bertrand Heidinger. Synthèse par broyage réactif de perovskites (La,Sr,Ce) (Mn,Fe,Co)O₃:Caractérisation et propriétés catalytiques dans la réaction d'oxydation totale du toluène. (Thèse de Doctorat en génie des matériaux et de la métallurgie, 2020).
- [3] Mr Halouane Mourad. Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés. (Memoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, faculté des sciences, departement de chimie, de chimie de l'environnement, 2011) .
- [4] Mr Omari Elies. Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques La Fe_{1-x}M_xO₃(M : Cu, Zn, Co). (Université Mohamed Khider-Biskra ,Faculté des sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la vie, Département sciences de la matière ,Thèse de Doctorat LMD en Chimie moléculaire, 2020-2021).
- [5] Natnael Shiferaw Lulit Habte, Dure Mulatu, Thriveni Thenepalli , Ramakrishna Chilakala, Ji Whan Ahn. Synthesis of Nano-Calcium Oxide from Waste Eggshell by Sol-gel method. doi:10.3390/su11113196, 2019), 3196, 10.
- [6] Helir Joseph Muñoz, Sophia A. Korili , Antonio Gil Progress and Recent Strategies in the Synthesis and Catalytic Applications of Perovskites Based on Lanthanum and Aluminum. materials 2022,3288, 44.
- [7] Ben Abdallah Soufiane. Etude physico-chimique d'un oxyde mixte. (Université Mohamed Khider de Biskra Faculté Des Sciences Exactes Et des Sciences de La Nature et de la Vie, Département des Science de La Nature, mémoire de master, 2018-2019).
- [8] Douglas F. Souza Daniel D. Athayde, Alysson M.A. Silva, Daniela Vasconcelos, Eduardo H.M. Nunes, João C.Diniz da Costa, Wander L. Vasconcelos. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods..doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130,(2016),57.

Chapitre 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre 3 : Résultats et discussions

I. Caractérisations de la pérovskite

Dans cette partie, Le matériau La-Mn-O obtenue via la méthode sol-gel a été caractérisée par diverses techniques d'analyses physiques dans le but d'explorer ses propriétés concernant la structure, la morphologie, la taille des particules ...etc, et sa réactivité pour une application catalytique ultérieure. Dans le présent travail, nous avons utilisé les techniques d'analyses suivantes:

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- Analyse thermogravimétrique (ATG).
- La diffraction de rayon X (DRX).
- La microscopie électronique à balayage (MEB).
- La spectrophotométrie de florescence X (XRF).

I.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. L'échantillon peut être gazeux, solide ou liquide. Elle permet d'identifier et de déterminer la présence ou l'absence de certains groupements fonctionnels dans l'échantillon à analyser. La spectroscopie infrarouge réalisée sur la pérovskite LaMnO_3 a été réalisée dans la zone de 4000 à 400 cm^{-1}

Le comprimé de poudre à analyser est constitué de 1% en masse du matériau broyé et dispersé dans du KBr anhydre.

Le spectre IR de la pérovskite LaMnO_3 est représenté dans la figure suivante:

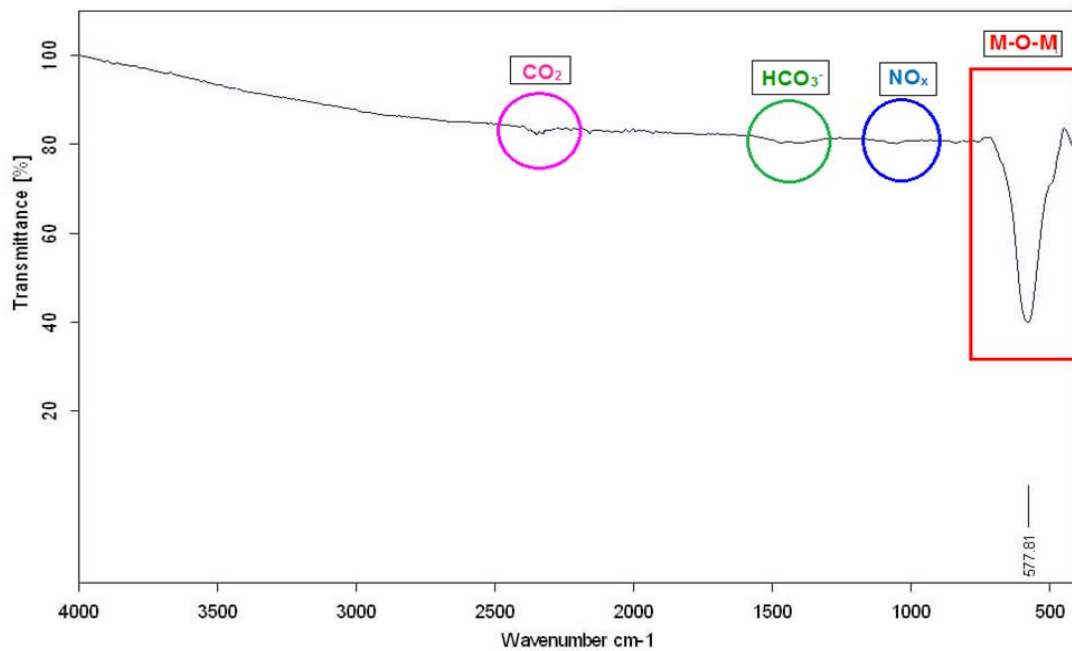


Figure 3.1: Spectre FTIR de l'oxyde mixte La-Mn-O-750°C

Le spectre IR de la pérovskite LaMnO_3 - 750 présente les bandes de vibrations suivantes:

- Une petite bande de vibration apparaissant à 2400 cm^{-1} correspond à la présence du dioxyde de carbone (CO_2 de l'air).
- Une bande de vibration faible située vers 1650 cm^{-1} indique la présence des espèces hydrogénocarbonate HCO_3^- .
- Une très faible bande de vibration apparaissant dans le domaine $1300\text{-}1460 \text{ cm}^{-1}$ attribuée au groupement NO_x .
- Des bandes apparaissant dans le domaine $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ indiquent la présence des vibrations s attribuables aux elongations des liaisons **M-O-M** (La-O, Mn-O, La-O-Mn) [1].

La spectroscopie infrarouge a confirmé l'existence des bandes de vibration d'élongations des liaisons M-O-M.

I.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique TG a été réalisée de l'ambiante à 600°C sous une atmosphère inerte d'azote avec un flux de $100 \text{ ml} \cdot \text{mn}^{-1}$ et une montée en température de

10°C.mn⁻¹. Le thermogramme obtenu pour l'oxyde mixte La-Mn-O-750°C est représenté dans la figure 3.2.

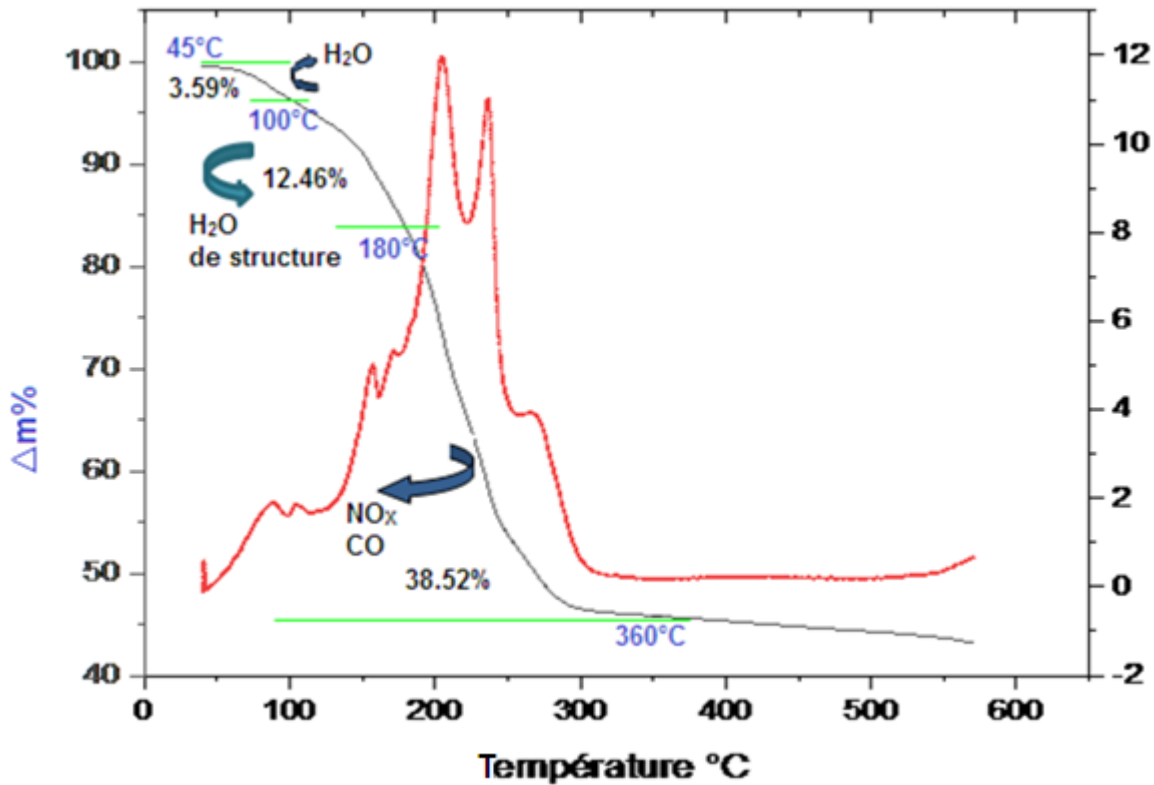


Figure 3.2: Spectre ATG de gel La-Mn-O

Trois étapes de perte en masse sont visibles sur cette mesure. La première perte graduelle enregistrée dans la gamme de température de 45 à 100°C, correspond à la déshydratation de l'eau d'humidité avec une perte en poids de 3,59%. Cette étape est suivie par une perte progressive en masse de 12,46% entre 100° à 180°C qui correspond à la déshydratation de l'eau de structure. Une perte de masse brutale de 38,52% est enregistrée dans l'intervalle 180- 360°C, elle serait attribuée à la décomposition simultanée des nitrates de lanthane et de manganèse sous forme de NO_x (vapeurs rousses) et de CO₂. Au delà de 360°C, un palier est observé indiquant le début de la formation de phases oxydes La-Mn-O.

I.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la méthode de choix pour analyser les structures des composés. Cette technique permet à la fois de mettre en évidence la nature cristalline ou amorphe de solides ou de poudres et d'identifier les différentes phases cristallines. Le principe de la DRX est de diffracter les rayons X sur un échantillon solide ou en poudre. L'analyse radiocristallographique a été effectuée sur un appareil de type D8-Advance-BRUKER.

La figure 3 illustre le spectre DRX de l'oxyde mixte La-Mn-O-750. Afin de nous assurer de la pureté de la phase de cet oxyde, nous avons jugé utile de représenter les spectres de la pérovskite pure LaMnO_3 et des oxydes MnO et La_2O_3 purs. Les phases présentes ont été identifiées à l'aide de fiches JCPDS.

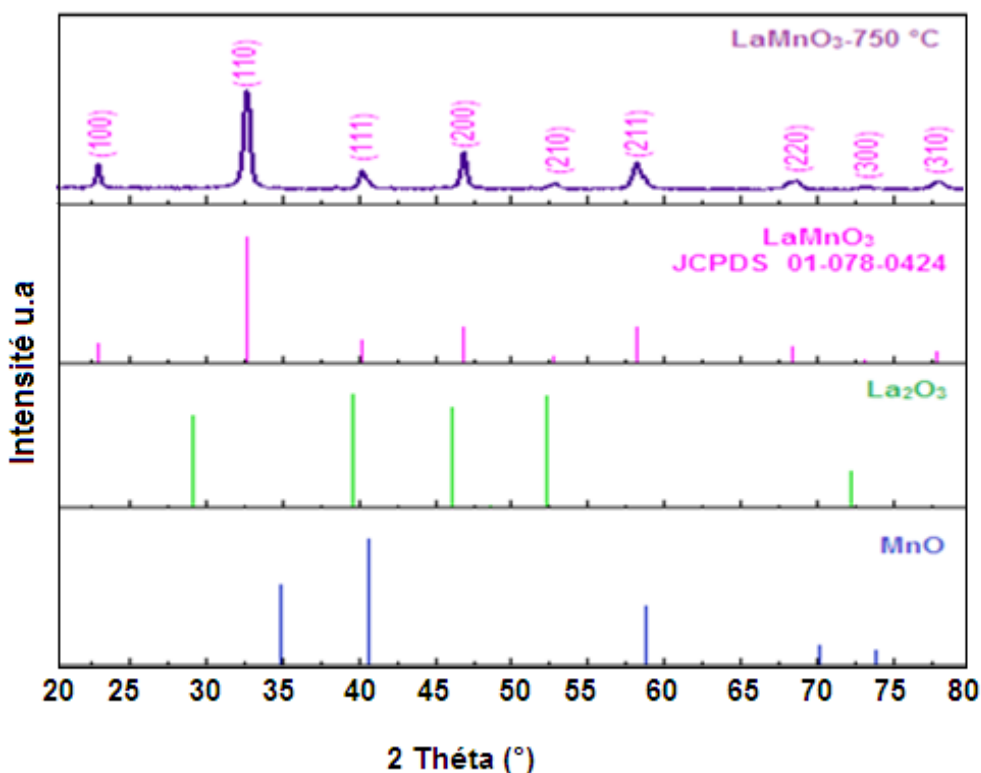


Figure 3.3: Spectre DRX de la pérovskite La-Mn-O-750°C

Le tableau 1 regroupe les valeurs de 2θ caractéristiques de la pérovskite et des oxydes La_2O_3 et MnO purs respectivement.

Tableau 3.1: Phases présentes en DRX et valeurs de 2θ correspondants

Phase	2θ (°)	JCPDS N°
MnO référence	-	01-078-0424
LaMnO ₃ référence	22,82; 32,50; 40,20; 46,72; 52,65; 58,17; 68,26; 73,19; 77,74	01-075-0440
La ₂ O ₃ référence	-	96-152-3969
LaMnO ₃ -750 Synthétisé	22,93; 32,70; 40,20; 46,72; 52,84; 58,18; 68,46; 72,99; 77,94	-

En se basant sur les specters DRX des phases oxydes simple et mixte purs, il ressort de la Figure 3, l'existence d'une seule phase unique identifiée comme phase pérovskite LaMnO₃.

Le tableau 3.2 illustre le taux de cristallinité de la phase pérovskite LaMnO₃.

Tableau 3.2 : Pourcentage de cristallinité de la phase pérovskite

Pérovskite	Phase	Taux de cristallinité (%)
LaMnO ₃ - 750°C	LaMnO ₃	76,33

Un taux de cristallinité de la phase pérovskite proche de 80% a été obtenu dans nos conditions opératoires; ce qui constitue un résultat très appréciable.

La méthode sol-gel a permis la synthèse d'une phase pérovskite pure dès 750°C avec un taux de cristallinité proche de 80% alors que d'autres méthodes de préparation requièrent des températures de calcinations beaucoup plus élevées.

I.3.1. Calcul de la taille des particules

La taille moyenne D des cristallites de la pérovskite LaMnO_3 a été calculée selon la formule empirique de Debye-Scherrer [2] Eq 1 :

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq (1)}$$

Où:

D : la taille moyenne des cristallites en nm.

K : constante ($K=0,94$).

λ : longueur d'onde monochromatique du cuivre ($1,54178\text{\AA}$).

β : largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction le plus intense (rad).

θ : position du pic de diffraction le plus intense (rad).

- Exemple d'estimation de la taille de la cristallite de LaMnO_3

La figure 4 présente l'agrandissement du pic le plus intense de LaMnO_3

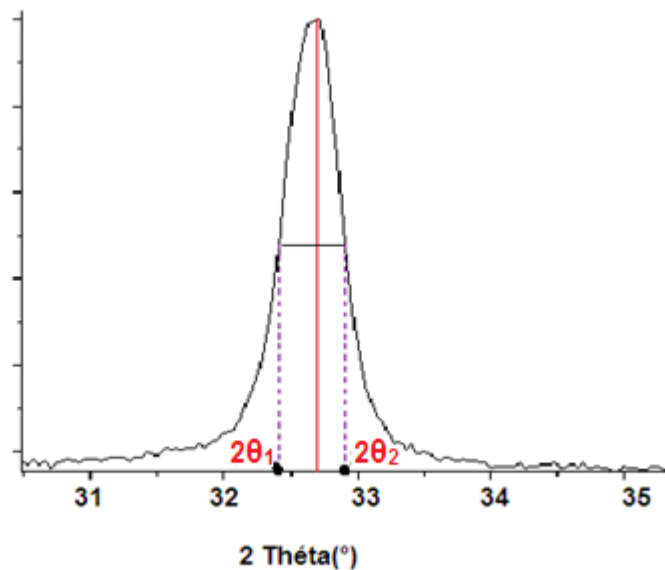


Figure 3.4 : Spectre d'agrandissement du pic le plus intense de LaMnO_3

Selon le spectre de pérovskite La-Mn-O-750°C , nous avons:

$$B = 2 \theta_2 - 2 \theta_1$$

$$B = 0,50275^\circ \rightarrow B = 0,50275 * 0,0175 \rightarrow B = 0,008798125 \text{ rad}$$

$$2\theta = 32,72819^\circ \rightarrow \theta = 16,364095^\circ \rightarrow \theta = 0.2863716 \text{ rad}$$

$$D = \frac{0.94 * 1,5406}{0.008798125 \cos(0.2863716)}$$

$$D = 164,648 \text{ \AA} \rightarrow D = 0.1 * 165,648$$

$$D = 16,56 \text{ nm}$$

Le tableau 3 représente la valeur de la taille moyenne des cristallites de la pérovskite obtenues par la formule empirique de Debye-Scherrer et celle calculée par le logiciel **HighScore plus**.

Tableau 3.3: Taille moyenne des cristallites de LaMnO₃

Pérovskite	Phase	D/empirique (nm)	D/Logiciel (nm)	(Δ %)
La-Ma-O- 750-8h	LaMnO ₃	16.56	17.30	0.7

La taille moyenne des cristallites de LaMnO₃ estimée par la méthode de Debye-Scherrer est de 16.56 nm; valeur proche à celle donnée par le logiciel HighScore Plus, qui est de 17.30 nm. L'écart entre les deux valeurs est très négligeable de l'ordre de 0.7%; cette différence serait probablement liée aux erreurs de calculs.

1.3.2. Calcul de la surface spécifique

Appelée aussi " Zone spécifique", la surface spécifique permet d'augmenter la maîtrise de la réactivité du matériau dont la connaissance est importante pour la caractérisation des systèmes. La surface spécifique est estimée selon l'équation (2) suivante:

$$S=6/ \rho_{\text{exp}} *D \quad \text{Eq (2)}$$

Avec:

ρ_{exp} : La masse volumique expérimentale de l'oxyde (6.87g/cm³).

D : la taille moyenne des cristallites.

La surface spécifique calculée pour la pérovskite LaMnO₃ calcinée à 750°C est :

$$S= 6/ 6.87*10^6*17.30*10^{-9}$$

$$S= 50.48 \text{ m}^2/\text{g}$$

Le tableau ci-dessous regrouper les différentes valeurs du surfaces spécifiques obtenu par différentes méthodes de synthèse de la pérovskite LaMnO₃.

Tableau 3.4: Surfaces spécifiques et tailles des cristallites de LaMnO₃ obtenues par différentes méthodes de préparation et calcinées à différentes températures.

Pérovskite et T°C de calcination	Méthode de préparation et le solvant	Taille des cristallites de LaMnO ₃ nm (D /Empirique)	Surface spécifique (m ² /g)
LaMnO ₃ -750°C/8h (synthétisée)	Sol-gel (acide propionique)	17.30	50.48
LaMnO ₃ -800°C/2h	Sol-gel (acide citrique)	18 [3]	48.52
LaMnO ₃ -500°C/2h	Sol-gel (acide citrique)	20.58 [4]	42.43
LaMnO ₃ -850°C/2h	Sol-gel (acide citrique)	24.79 [4]	35.23
LaMnO ₃ -700°C/6h	Co-précipitation	27.66 [5]	19.15 [5]
LaMnO ₃ -950°C/5h	Co-précipitation	52.4/64.6 [6]	16.66/13.51

Il ressort du tableau 4 que la méthode sol-gel permet d'obtenir des tailles de cristallites de l'ordre de l'échelle nanométrique (17-25 nm) et une surface spécifique appréciable (50.48 m².g⁻¹); caractéristiques très recherchées dans le domaine de la catalyse notamment pour la production d'hydrogène. En revanche, la méthode par co-précipitation, conduit toujours à des particules nanométriques mais plus élevées avec des surfaces spécifiques plus faibles.

Conclusion

La méthode de préparation d'un matériau donné et la température de calcination influent significativement sur la taille des particules et la surface spécifique.

I.4. Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie basée sur le principe d'interaction entre les électrons et la matière. Le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser et permet d'avoir ainsi des informations sur la morphologie (forme, taille, dispersion des particules, etc.) et la topologie de surface (relief, texture) [7].

A l'aide d'un appareil d'analyse QUANTA modèle 650 et afin de rendre la surface conductrice, l'échantillon a été métallisé dans une fine couche d'alumine. Les clichés MEB obtenus sont regroupés dans la figure ci-dessous.

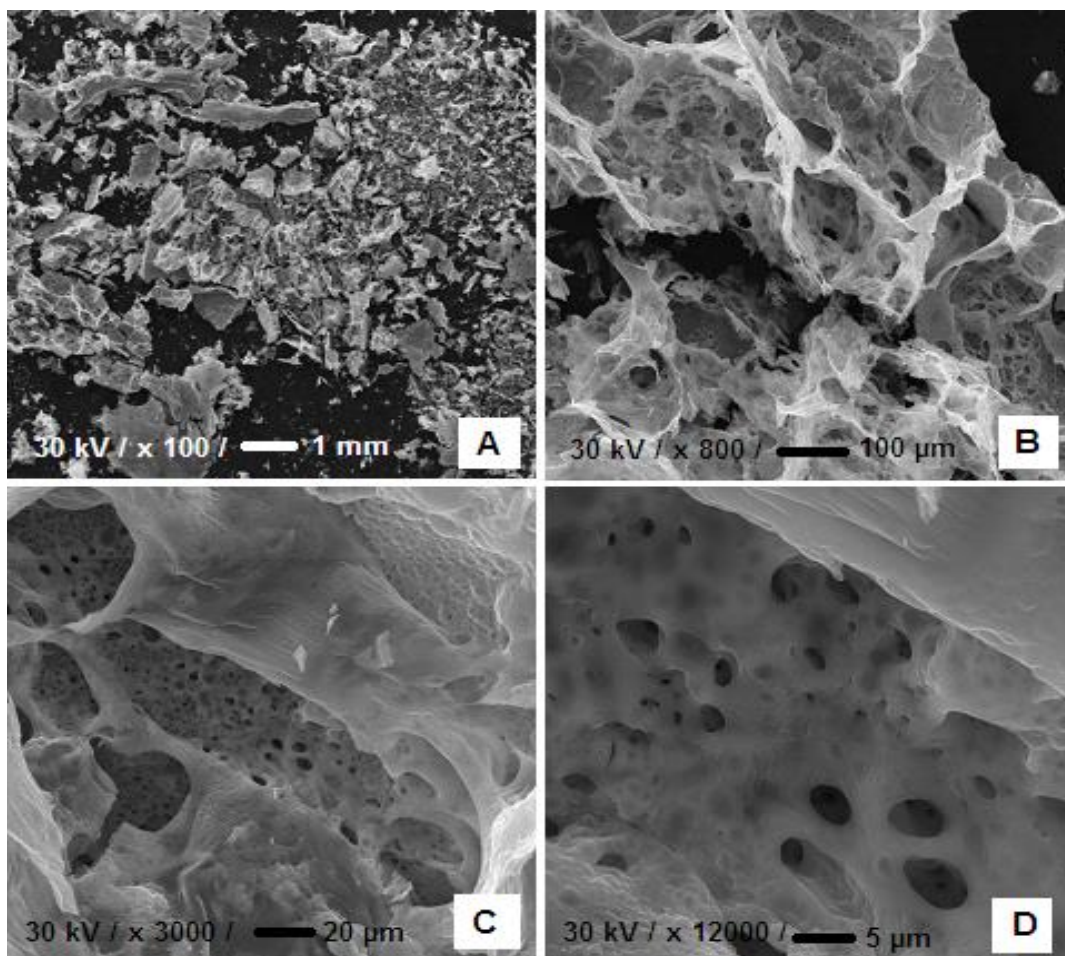


Figure 5 : Clichés MEB de la structure pérovskite LaMnO_3

D'après les clichés obtenus pour la pérovskite LaMnO_3 à des grossissements (100, 800, 3000, 12000), nous retrouvons une morphologie de surface poreuse riche en trous, en raison du dégagement du CO_2 et des particules NO_x lors de l'étape de calcination; caractéristique de la méthode sol gel.

Les micrographies montrent une surface irrégulière contenant des micropores riches en trous de forme légèrement sphérique et de tailles différentes sur les clichés C et D, avec des particules plus denses apparaissant à la surface réparties entre 5 et 10 μm .

Conclusion

La microscopie électronique à balayage (MEB) mis clairement en évidence l'existence d'une morphologie poreuse riche en trous et des particules de surface de tailles non uniformes.

I.5. Analyse d'énergie dispersive des rayons X (EDX)

L'analyse d'énergie dispersive des rayons X est une technique d'analyse qui permet d'identifier et de quantifier les pourcentages atomiques et ioniques d'éléments chimiques présents à la surface d'un échantillon.

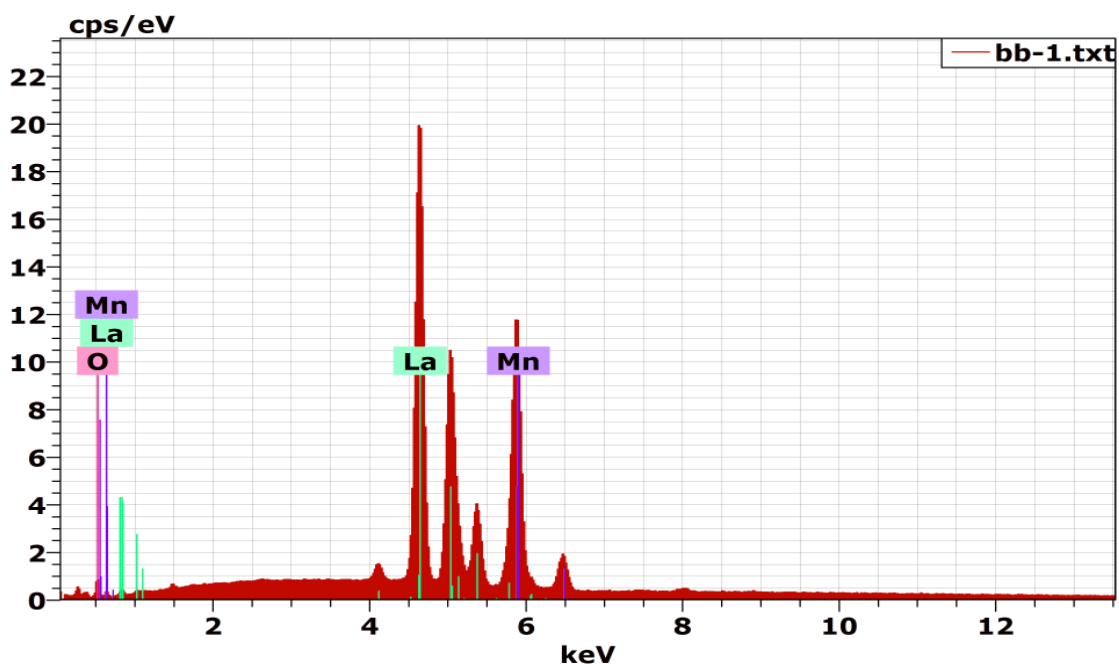


Figure6 : Spectre EDX des éléments constituant la pérovskite LaMnO_3

Le spectre EDX montre la présence du lanthane, manganèse et de l'oxygène; principaux constituants de la pérovskite LaMnO_3 .

Le tableau suivant regroupe les résultats des pourcentages massique obtenus par l'énergie dispersive des rayons X.

Tableau 5: Pourcentages théoriques et expérimentaux des éléments constituant la structure pérovskite (EDX)

Elément	%massique théorique	% massique expérimental	% Δ
Lanthane "La"	57.43	61.63	4.2
Manganèse "Mn "	22.71	23.05	0.43
Oxygène "O "	19.86	0.91	18.95

Le pourcentage expérimental en manganèse est effectivement acceptable, ce qui donne une différence entre le théorique et l'expérimentale égale à 0,43%. En revanche, la proportion expérimentale de lanthane s'écarte peu de la valeur théorique, soit 4,2 %. Ces écarts sont dus aux erreurs expérimentales liées aux différentes pesées des sels précurseurs. Quant au faible pourcentage expérimental obtenu pour l'oxygène (0,91%), il serait probablement lié à la faible présence de l'oxygène à la surface de la pérovskite.

Conclusion

L'analyse d'énergie dispersive des rayons X (EDX) a confirmé l'abondance relative des éléments dans les échantillons qui conclut que la majeure partie de la surface de l'échantillon est couverte par le lanthane et le manganèse plus que l'oxygène .

1.6. Spectrométrie par fluorescence des rayons X

La spectroscopie de fluorescence X (XRF) est une méthode analytique chimique quantitative et qualitative précise et non destructive, ne nécessite généralement qu'un minimum de préparation d'échantillon. Elle Permet de déterminer la composition chimique de

tous les éléments et les phases présents à la surface de la matière à analyser. Les matériaux peuvent être dans une matière solide, liquide, en poudre, filtrés ou sous une autre forme[8].

L'analyse par spectroscopie de fluorescence X a été réalisée à l'aide d'un appareil de type « ZSX Primus II Rigaku ».

Les résultats d'analyses élémentaires de la pérovskite LaMnO_3 sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 2: Pourcentages massiques théoriques et expérimentaux des éléments constituant la structure de la pérovskite LaMnO_3

Elément	% massique théorique	% massique expérimental	% Δ
Lanthane " La "	57.43	58.43	1
Manganèse " Mn "	22.71	19.28	3.43
Oxygène " O "	19.86	–	–

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que la proportion massique expérimentale relative au lanthane est relativement proche à celle de la proportion théorique (% Δ La = 1%). En revanche, celle obtenue pour le manganèse s'écarte de la proportion théorique (% Δ = 3,43). Un tel résultat serait probablement lié aux erreurs cumulées lors des pesées.

Il est à noter que l'oxygène ne peut être dose dans de telles conditions opératoires. échantillons ont été préalablement broyés avant chaque analyse.

Références bibliographiques

- [1] E. Hern'andez, V.Sagredo, G.E.Delgado, Synthesis and magnetic characterization of LaMnO₃ nanoparticles. 61, 166-169.
- [2] Berdja Sonia , Manel Zemourit. Préparation et caractérisations de photo-catalyseur pour la production d'hydrogène à partir de l'eau., (Université Saad Dahlab, Blida 1, Faculté des Sciences, Département de Chimie , 2021).
- [3]. Maryam Shateriana, Morteza Enhessarib, Davarkhah Rabbanic, Morteza Asgharid, Masoud Salavati-Niasarie . Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of LaMnO₃ Nanoparticles. *applied surface science* 2014, p 21.
- [4]. Deniz ÇOBAN ÖZKAN, Ahmet Türk, Erdal Celik, Synthesis and Characterizations of LaMnO₃ Perovskite Powders Using Sol-Gel Method. 23.
- [5]. N. Özbay , R. Z. Yarbay Şahin, Preparation and characterization of LaMnO₃ and LaNiO₃ perovskite type oxides by the hydrothermal synthesis method. **2007**, 1809.
- [6] Priyanka Tiwari, Chandana Rath, Structural and Magnetic Properties Of LaMnO₃ Nanoparticles With Varying La Concentration. 050099-3.
- [7] Bourezg Souhila, Hachani Samira. Caractérisation physic-chimique d'oxydes mixtes. (Université Mohamed Khider de Biskra, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Département de science de la matière, mémoire de master, 2020/2021).
- [8] Almelo PANalytical B.V., The Netherlands. Theory of XRF Getting acquainted with the principles, 2003.

Conclusion générale

Au terme de ce travail, nous avons synthétisé un matériau à structure définie type pérovskite ABO_3 à base de lanthane et de manganèse pour une application ultérieure en photocatalyse pour la production d'hydrogène. La préparation de la pérovskite a été réalisée par voie sol-gel, en utilisant l'acide propionique comme solvant et les nitrates de lanthane et de manganèse comme sels précurseurs. Le solide obtenu a été calciné à 750°C pendant 8h et une montée de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

L'échantillon a été caractérisé par différentes techniques d'analyses: Analyse thermogravimétrique (ATG), spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Au terme de cette étude, les résultats suivants ont été obtenus:

- La spectroscopie infrarouge a montré l'existence de bandes de vibrations dans l'intervalle $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des bandes de vibration d'élongations des liaisons M-O-M (La-O-Mn, La-O, Mn-O).
- L'analyse thermogravimétrique a confirmé le début de la formation de phases oxydes La-Mn-O à partir de 360°C .
- Dans nos conditions opératoires, les résultats d'analyses par DRX ont montré l'existence d'une phase unique LaMnO_3 .
- La méthode sol-gel a permis la synthèse d'une phase pérovskite pure dès 750°C avec un taux de cristallinité proche de 80%. Des températures de calcinations beaucoup plus élevées sont requises avec d'autres méthodes de préparation.
- La taille moyenne des cristallites de LaMnO_3 estimée par la méthode de Debye-Scherrer est de 17 nm.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) a mis clairement en évidence l'existence d'une morphologie poreuse riche en trous caractéristique de la méthode de préparation sol-gel et des particules de surface de tailles non uniformes.

- L'analyse d'énergie dispersive des rayons X (EDX) a confirmé l'abondance relative des principaux éléments constituant l'échantillon avec un recouvrement majeur de la surface de l'échantillon par le lanthane et le manganèse.

PERSPECTIVES

Bien que certaines techniques de caractérisations plus approfondies et la réactivité en photo-dégradation de l'eau n'ont pu être réalisées faute de temps lié à la situation pandémique, les premiers résultats des analyses ont révélé des caractéristiques importantes et très prometteuses. L'obtention de fines particules de LaMnO_3 relevant du domaine nanométrique et une surface spécifique assez élevée sont des paramètres très recherchés dans le domaine de la catalyse hétérogène. De ce fait, ils contribueront manifestement à améliorer les performances catalytiques dans le processus réactionnel de la photo-dégradation de l'eau pour la production d'hydrogène. Ces deux paramètres sont très recherchés dans le domaine de la catalyse hétérogène.