

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



Faculté des Sciences
Département de Chimie

**Mémoire de Fin d'Études en vue de l'obtention du Diplôme de Master en Chimie
Organique**

Présenté par :

YACINE ISSAD & MOHAMED CHAABANE

***Synthèse et caractérisation d'une pérovskite
partiellement substituée : application photocatalytique***

Soutenu le 03 / 07 / 2024, devant le jury composé de:

M^r Hammani S.	MCA	Université Blida 1	Président
M^{me} Benkacem T.	MCB	Université Blida 1	Examineur
M^{me} Salhi N.	Professeur	Université Blida 1	Encadreur
M^{me} Bensemmane N.	MCB	Université Blida 1	Co-encadreur

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire du pavillon 5 de l'Université de Blida 1 sous la direction et codirection respectivement de Madame **N. Salhi** et Madame **N. Bensemmane**.*

*Nous exprimons notre profond respect et nos plus sincères remerciements à Madame **N. Salhi**, Professeur à l'Université de Blida 1 d'avoir accepté de diriger ce travail. Nous la remercions chaleureusement pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues, sa confiance accordée, sa disponibilité, ses précieux conseils constructifs et ses encouragements tout au long de ce travail.*

*Nous adressons un immense merci à Madame **N. Bensemmane**, notre co-directrice de mémoire, pour nous avoir fait confiance. Nous avons beaucoup appris de ses compétences scientifiques et de ses larges connaissances. Nous tenons aussi à la saluer pour son aide précieuse. Merci Madame, pour toutes les discussions scientifiques, les moments pleins de rires et de sourires et vos encouragements tout au long de la réalisation de notre travail.*

*Nous remercions sincèrement **H. Medjadji**, doctorant à l'université Blida 1 de nous avoir donné de son temps et aidé avec ses nombreux conseils et encouragements au long de ce parcours.*

*Nous aimerions remercier également Monsieur **S. Hammani**, maitre de conférences classe A enseignant à l'Université de Blida 1 qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Nous sommes très honorées que Madame **T. Benkacem**, maitre de conférences classe B au département de chimie, Faculté des sciences de l'université de Blida 1 ait accepté d'examiner et d'évaluer ce travail*

Nos chaleureux remerciements vont également à tous les ingénieurs et les techniciens du laboratoire pédagogique du pavillon 5.

Nous adressons également nos sincères remerciements à nos familles respectives qui nous ont supportées et aidées de près ou de loin pour que nous puissions arriver à ce stade de notre formation.

Un grand merci à nos amis pour leur amitié, leur aide et leur soutien et pour tous les moments inoubliables passés ensemble.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à mes parents, qui ont toujours cru en moi et m'ont soutenu tout au long de ce parcours académique. Leur amour et leurs encouragements m'ont donné la force de surmonter les obstacles et de persévérer dans mes études.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à mes professeurs et mentors, dont les conseils et l'expertise ont été inestimables. Leur dévouement à l'enseignement et leur passion pour le savoir m'ont inspiré à donner le meilleur de moi-même.

Enfin, je dédie ce travail à mes amis et collègues, pour leur soutien indéfectible, leur camaraderie et les moments de joie partagés durant ces années. Merci pour votre compréhension et votre patience.

Yacine Issad

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mon père et ma mère, qui ont toujours cru en moi et qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours, vous avez toute ma gratitude et tout mon amour.

Mes frères et sœurs, Ziad, Mohamed et Rida, Marwa et Soumaya.

Tous mes amis.

Tous ceux qui travaillent à l'usine du Mont-Dore

Et à tous les professeurs qui m'ont enseigné tout au long de mon cursus universitaire.

Mohamed Chaabane

Résumé

Le présent travail porte sur la synthèse d'un semi-conducteur à base d'oxyde mixte de type pérovskite de formule générale ABO_3 , composé de lanthane et de cobalt partiellement substitué avec de l'aluminium $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0,2$). La méthode sol-gel a été utilisée pour la synthèse de ce matériau en utilisant de l'acide propionique comme agent précipitant. Diverses techniques physiques ont été utilisées pour caractériser la structure ainsi que la morphologie de ce matériau, telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'énergie dispersive par rayons X (EDX). Le lanthane de cobalt partiellement substitué a été utilisé comme photocatalyseur dans la photodégradation d'un polluant organique, le méthyle orange, sous irradiation UV-visible.

Mots clés : Pérovskite ; $LaCo_{1-x}Al_xO_3$; Semi-conducteur ; Photocatalyseur ; Sol-gel ; Méthyl orange ;

Photodégradation

Abstract

The present work concerns the synthesis of a semiconductor-based on the mixed oxide of perovskite type with general formula of ABO_3 , composed of lanthanum and cobalt partially substituted by aluminum $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0,2$). The sol-gel method was used to synthesize this material using propionic acid as a precipitating agent. Various physical techniques were used to characterize the structure as well as the morphology of this material, as: Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX). The obtained perovskite was used as a photocatalyst for the photodegradation of an organic pollutant, methyl orange, under UV-visible irradiation.

Keywords: Perovskite ; $LaCo_{1-x}Al_xO_3$; Semiconductor ; Photocatalyst ; Sol-gel ; Photodegradation ; Methyl orange

الملخص

يتعلق العمل بتحضير شبه موصل يعتمد على أكسيد مختلط من نوع البيروفسكايت ذات صيغة عامة ABO_3 , يتكون من اللانثام والكوبالت المستبدل جزئيا بالألمنيوم $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0,2$). تم استخدام طريقة الصول-جال (sol-gel) لتحضير هذه المادة باستخدام حمض البروبيونيك كعامل ترسيب. تم استخدام تقنيات فيزيائية مختلفة لتوصيف بنية هذه المادة ومورفولوجيتها، مثل التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR)، الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) والأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX). تم استخدام البيروفسكايت كمحفز ضوئي في التحلل الضوئي لملوث عضوي ميثيل البرتقالي، تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية المرئية.

الكلمات المفتاحية : البيروفسكايت ؛ $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ ؛ أشباه الموصلات ؛ محفز ضوئي ؛ صول-جال ؛ التحلل الضوئي ؛

ميثيل البرتقالي

Liste des abréviations

ATR : Attenuated Total Reflectance

DRX : La diffraction des rayons X

EDX : Microanalyse en dispersion d'énergie X

Eg : Energie de Gap

h ν : Photon

IR-TF : Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEB : Microscopie électronique à balayage

MO : Méthyle orange

SC : Semi-conducteur

UV/Vis : Ultra-violet / visible

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART	3
I. POLLUTION DES EAUX	3
II. GÉNÉRALITÉS SUR LES OXYDES MIXTES.....	3
A. CLASSIFICATION DES OXYDES MIXTES	4
III. GÉNÉRALITÉS SUR LA STRUCTURE PÉROVSKITE	4
A. DESCRIPTION STRUCTURALE DE LA PÉROVSKITE.....	4
B. STRUCTURE PÉROVSKITE IDÉALE	5
IV. STRUCTURES CRISTALLINES DES PÉROVSKITES.....	7
A. STABILITÉ DE LA STRUCTURE PÉROVSKITE.....	8
B. POLYMORPHISME.....	9
V. PROPRIÉTÉS DES PÉROVSKITES	9
A. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES	9
B. PROPRIÉTÉS OPTIQUES	10
C. PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES	10
D. APPLICATIONS DES PÉROVSKITES	10
VI. LA PHOTOCATALYSE	11
A. DÉFINITION.....	11
B. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE.....	11
C. FACTEURS AFFECTANT LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE	14
D. AVANTAGES DE LA PHOTOCATALYSE	14
E. INCONVÉNIENTS DE LA PHOTOCATALYSE.....	14
F. APPLICATIONS DE LA PHOTOCATALYSE	15
VII. MÉTHODE DE PRÉPARATION DES PÉROVSKITES.....	15
A. LA MÉTHODE SOL-GEL	15
B. LA MÉTHODE DE CO-PRÉCIPITATION.....	20
C. LA MÉTHODE DE SYNTHÈSE PAR COMBUSTION	20
D. LA MÉTHODE DE RÉACTION À L'ÉTAT SOLIDE (CÉRAMIQUE).....	20
E. COMPARAISON ENTRE CES MÉTHODES.....	21

CHAPITRE 02 : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS	22
INTRODUCTION	22
I. PROCÉDÉ SOL-GEL	22
A. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE	23
B. CALCUL DES MASSES DES PRÉCURSEURS	23
C. DESCRIPTION DES ÉTAPES DE PRÉPARATION	24
II. CARACTÉRISATION PHYSIQUE.....	26
A. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE (IR-TF)	26
B. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	27
C. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	31
D. ANALYSE PAR DISPERSION D'ÉNERGIE X (EDX).....	32
CHAPITRE 03 : APPLICATION PHOTOCATALYTIQUE	34
I. INTRODUCTION.....	34
II. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	35
III. ANALYSE DE LA PHOTODÉGRADATION DU MÉTHYL ORANGE (MO) PAR UV-VIS	36
A. CALCUL DU RENDEMENT DE DÉGRADATION.....	37
B. MÉCANISME DE LA PHOTODÉGRADATION	38
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVE	40
PERSPECTIVES.....	41
ANNEXES	42
LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS	42
A. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN MODE ATR.....	42
B. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	42
C. LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	44
D. MICROANALYSE EN DISPERSION D'ÉNERGIE X (EDX)	44
E. LA SPECTROPHOTOMÉTRIE UV/VISIBLE	45
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	46

Introduction générale

L'eau est une ressource vitale pour la vie sur terre et joue un rôle crucial dans divers processus biologiques, industriels et environnementaux. L'augmentation des activités industrielles exerce une pression sur les réserves d'eau potable de la planète. Le défi pour tous les secteurs est de produire avec moins de pollution. Les industries cosmétiques et pharmaceutiques faisant partie des effluents toxiques qui causent des problèmes de santé importants, en particulier en raison de l'utilisation de colorants dans les eaux usées qui ont une faible biodégradabilité [1].

Cependant, la pollution de l'eau par des substances organiques comme les colorants industriels pose un problème majeur pour l'environnement et la santé humaine nécessitant l'élaboration de nouvelles stratégies de dégradation respectueuses de l'environnement.

La dégradation des polluants organiques des eaux usées a attiré l'attention, en raison de la quantité importante de colorants non biodégradables utilisés dans l'industrie telles que le textile, le cuir, le papier, les cosmétiques et l'alimentation. Ces colorants, comme les aromatiques azoïques tels que le méthyle orange de peuvent être nocifs pour l'environnement en raison de leur solubilité élevée dans l'eau. Des techniques comme la photocatalyse utilisant un semi-conducteur peuvent aider à éliminer ces polluants [2].

Parmi les différents types de semi-conducteurs, on retrouve les photocatalyseurs à base d'oxydes mixtes de type pérovskites (ABO_3), en raison de leur grande capacité de dégrader les polluants organiques, de leur excellente activité d'oxydation et leur faible coût. Ils possèdent diverses applications.

La cobaltite de lanthane ($LaCoO_3$) possède des propriétés électriques, magnétiques et photophysiques uniques, mais son activité photocatalytique sous la lumière du soleil est limitée en raison de la durée de vie limitée de ses paires (électron-trou) et de ses performances d'adsorption. Pour surmonter ces limitations, les pérovskites $LaCoO_3$ ont été partiellement substitués avec des métaux de transition ou des métaux nobles [3]. Dans ce travail, nous avons partiellement substitué ce dernier avec un métal de transition à savoir l'aluminium.

Les pérovskites sont généralement fabriquées en utilisant différentes techniques telles que la méthode sol-gel, la co-précipitation, la synthèse par combustion et la réaction à l'état solide. Plus précisément, les techniques basées sur la méthode sol-gel sont particulièrement attrayantes, car elles offrent la possibilité de fabriquer des matériaux fins et de petite taille à basse température. Afin d'obtenir

une surface spécifique élevée et une homogénéité chimique optimale, la méthode sol-gel a été choisie dans notre étude [4, 5].

L'objectif global de ce travail est d'étudier la synthèse d'un oxyde mixte de type pérovskite $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) par la méthode sol-gel suivie de sa caractérisation par plusieurs méthodes telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformé de Fourier (IR-TF) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, une photodégradation d'un polluant organique a été réalisée sous lumière visible.

Le présent manuscrit s'articule ainsi autour de trois chapitres :

- **Le premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique, présentant d'une part, de façon plus détaillée les connaissances relatives aux oxydes mixtes de type pérovskite dont quelques généralités sur leurs structures, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications, et d'autre part, les différentes méthodes de préparation des pérovskites et les techniques de caractérisation de ces dernières, ainsi qu'un rappel sur le principe de la photocatalyse.
- **Le deuxième chapitre** est consacré à la synthèse du $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0,2$) par la méthode sol-gel suivie de sa caractérisation structurelle et morphologique.
- **Le troisième chapitre** est consacré à la photodégradation d'un colorant, le méthyle orange. Nous terminerons ce travail par une conclusion et quelques perspectives.

Chapitre 1 : État de l'art

I. Pollution des eaux

La pollution des eaux usées par des colorants constitue une préoccupation environnementale importante en raison des impacts toxiques des colorants organiques sur la santé humaine et les écosystèmes [6]. L'industrie textile, notamment, joue un rôle dans ce problème en libérant des polluants industriels dangereux, tels que des colorants synthétiques, dans les cours d'eau, ce qui entraîne une augmentation des maladies chez les êtres humains, les animaux et les plantes [7].

Différentes techniques, comme l'adsorption en utilisant des adsorbants chimiques et biosourcés, la dégradation photocatalytique et les nanocomposites à base microbienne, ont été étudiées afin de dégrader les colorants des eaux usées. En mettant en avant l'importance de procéder à des traitements efficaces des effluents afin d'éviter de nuire à l'environnement et aux organismes vivants [8, 9], l'adsorption est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces et les plus courantes. Des méthodes de décontamination pour le traitement des effluents contenant des eaux usées ont été utilisées [10].

L'utilisation de nanomatériaux à base de pérovskite a démontré un potentiel important pour dégrader les polluants organiques présents dans les eaux usées, notamment pour des colorants tels que le méthyle orange et le bleu de méthylène [11].

II. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes qui renferment différents types de cations métalliques sous différents états d'oxydation. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} afin de créer des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations et la composition chimique de ces oxydes jouent un rôle essentiel.

Ces cations entraînent des changements dans les caractéristiques physiques comme la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, ce qui entraîne des changements significatifs dans le comportement électrochimique de ces matériaux [12].

A. Classification des oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

1. Les pérovskites

Cette famille contient des composés de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, tels que le $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ et le $BiFeO_3$.

2. Les spinelles

Cette famille contient des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, tels que : $NiAl_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$.

Il existe deux formes de spinelles ; des spinelles formés de cations A^{+2} et B^{+3} comme le $MgAl_2O_4$ et les spinelles formés de cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).

3. Les pyrochlores

Cette famille contient des composés de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation avec un degré d'oxydation de +3 et B avec un degré d'oxydation de +4 comme le $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ [13].

III. Généralités sur la structure pérovskite

Le minéralogiste Gustav Rose a introduit le terme pérovskite en 1830 à partir d'échantillons provenant de l'Oural ramenés par Lev Alexeïevitch Perovski, où ce composé a d'abord été associé au minéral $CaTiO_3$. Ce terme a par la suite été étendu à un nombre très élevé de composés ayant la même structure cristalline [14].

A. Description structurale de la pérovskite

La formule chimique générale ABO_3 regroupe tous les matériaux ayant une structure cristalline pérovskite. Le plus souvent, A est un alcalino-terreux et B est un métal de transition. En général, le rayon ionique du cation sur les sites A est de 1,2 à 1,6 Å et sa valence est de +1 à +3 ; tandis que le cation sur les sites B a un rayon ionique plus faible, de 0,6 à 0,7 Å, et sa valence est de +3 à +6 [15], comme montré dans la figure I-1.

IA												A-Site Cation												0	
H	IIA												B-Site Cation												He
Li	Be													III B	IV B	VB	VIB	VII B			Ne				
Na	Mg	III A	IV A	VA	VIA	VII A	VIII				IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl			Ar					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Tc	I			Xe						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn						
Fr	Ra	Ac																							
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu									
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr									

Figure I-1 : Tableau périodique des éléments qui occupent généralement les sites cationiques des sites A ou B d'une pérovskite ABO_3 [16]

B. Structure pérovskite idéale

La structure pérovskite idéale est la plus simple, composée d'une maille cubique de groupe d'espace $Pm3m$ où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B, le centre et les atomes d'oxygène O, les faces [17].

Une structure pérovskite idéale a été présentée sous deux formes équivalentes ; la figure I-2 a) illustre la première forme où A est situé aux sommets, dans la position $(0, 0, 0)$, B est situé au centre du cube, dans la position $(1/2, 1/2, 1/2)$ et les oxygènes sont situés au milieu de chaque arête, dans la position $(0, 0, 1/2)$. La figure I-2 (b) illustre la deuxième forme, où les sommets sont déplacés d'un vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$, ce qui conduit A à occuper la position $(1/2, 1/2, 1/2)$, B la position $(0, 0, 0)$ et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face dans la position $(0, 1/2, 1/2)$ [18].

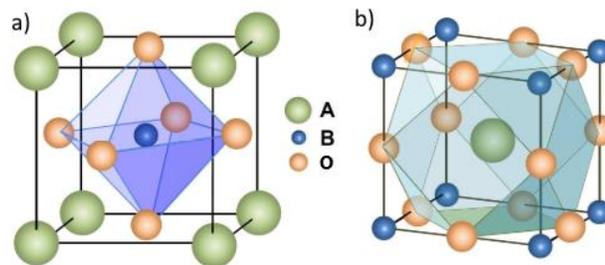


Figure I-2 : a) Maille de la structure pérovskite idéale ABO_3 (sommets en A)

b) Maille de la structure pérovskite idéale ABO_3 (sommets en B) [19]

Il existe deux types de pérovskite en fonction de leur positionnement en sites A et B :

- **Pérovskite simple** : ce sont des pérovskites où les sites A et B sont occupés par un seul type d'ions, tels que : PbTiO_3 , KnbO_3 (Figure I-3).

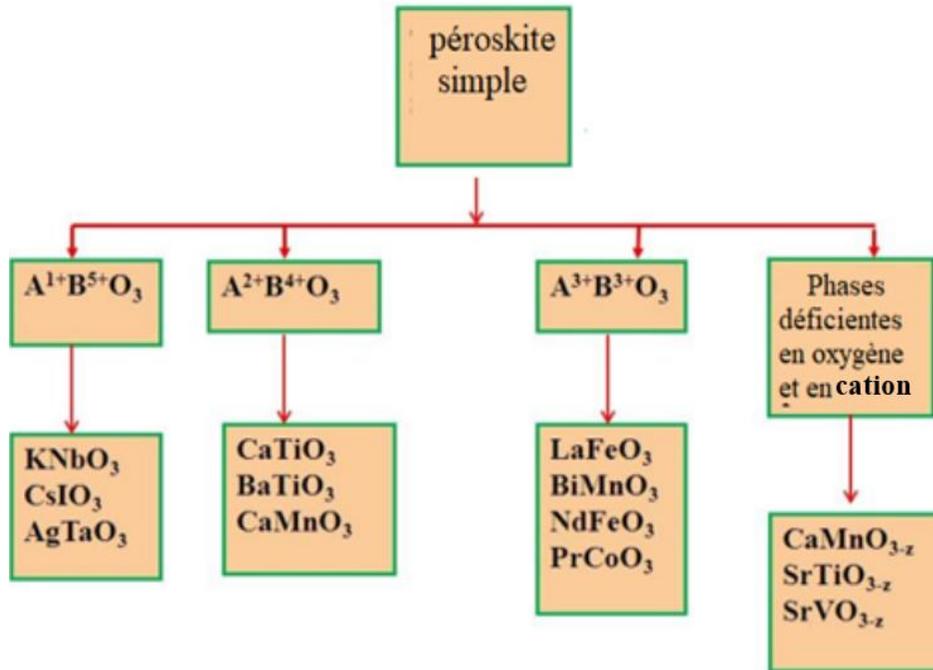


Figure I-3 : Classification des pérovskites simples [20]

- **Les pérovskites complexes** : ce sont des pérovskites où les sites A ou B sont occupés par deux ou plusieurs ions différents, tels que : $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ [21] (Figure I-4).

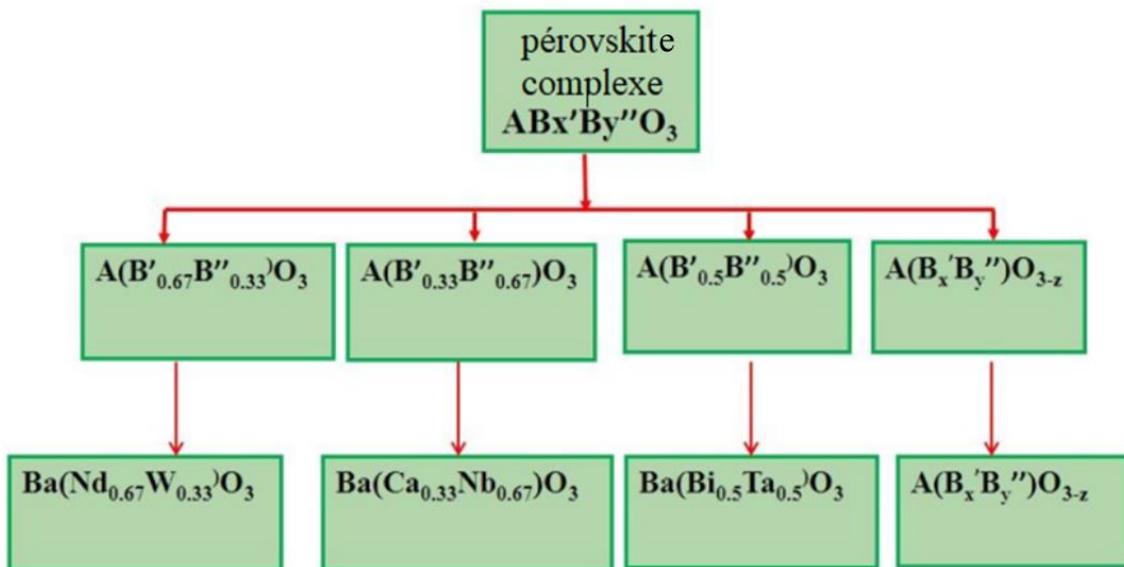
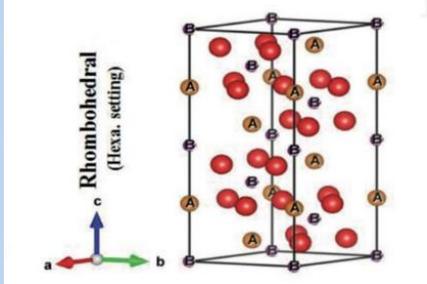
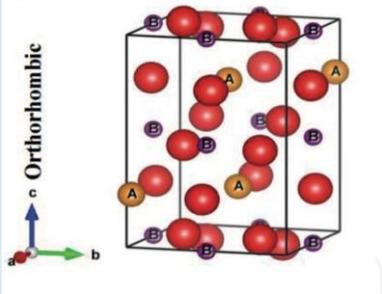
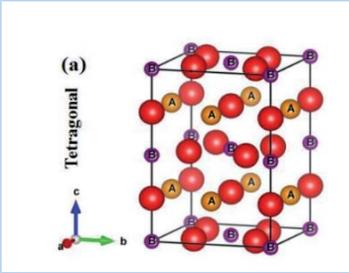
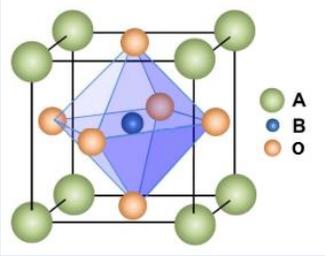


Figure I-4 : Classification des pérovskites complexes [20]

IV. Structures cristallines des pérovskites

Les pérovskites sont des matériaux cristallins ayant une structure spécifique et variée en composition et en conditions de formation, comme le montre le tableau I-1.

Tableau I-1 : Différentes structures cristallines des pérovskites [22, 23]

Symétrie	Pérovskite	Paramètres de maille	Structure dans l'espace
Rhomboédrique	LaAlO ₃ , PrAlO ₃ , LaNiO ₃ , LaCoO ₃	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \approx 60^\circ$	
Orthorhombique	GdFeO ₃ , LaFeO ₃ , CaTiO ₃ LnCrO ₃ NaUO ₃	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tétragonale	BaTiO ₃ , PbSnO ₃ , BiAlO ₃	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Cubique	SrTiO ₃ , BaZrO ₃ , KFeO ₃	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

A. Stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend du facteur de tolérance t , appelé facteur de Goldschmidt.

Toutes ces distorsions peuvent être prévues en considérant le paramètre de Goldschmidt où le facteur de tolérance t permet de définir la stabilité de la structure pérovskite.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

Où : R_A , R_B et R_O désignent les rayons des ions A, B et O respectivement.

Pour une pérovskite idéale, le facteur de tolérance est égale à 1 toutefois la structure pérovskite existe si $0,75 < t \leq 1$ (Tableau I-2) [24].

La stabilité de la structure est également influencée par la polarisabilité des ions du réseau et de la nature des liaisons (la pérovskite covalente est moins stable que la pérovskite ionique) [17].

Tableau I-2 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t [24]

Valeur de t	Symétrie observée
$t < 0,85$	Passage de pérovskite à fluorine
$0,85 < t < 0,9$	Orthorhombique
$0,9 < t < 1$	Rhomboédrique
$t = 1$	Cubique
$1 < t < 1,06$	Hexagonale

B. Polymorphisme

De nombreux matériaux de type pérovskite peuvent présenter diverses modifications polymorphes possédant des propriétés physiques et des applications très importantes.

A titre d'exemple, les transformations suivantes se produisent pour BaTiO_3 et KnbO_3 à mesure que les températures augmentent :

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

Le BaTiO_3 est reformée de manière rhomboédrique à 466°C puis orthorhombique à 551°C , tétragonale à 666°C et enfin cubique [25].

V. Propriétés des pérovskites

Les pérovskites ont récemment suscité une grande attention en raison de leur structure simple et de leur composition flexible. Elles ont une variété de propriétés (électriques, optiques et catalytiques) et elles changent selon les éléments constitutifs de sa structure.

A. Propriétés électriques

- **Supraconductivité** : les pérovskites supraconductrices sont des matériaux supraconducteurs à une température élevée. On les retrouve dans des condensateurs, des appareils à micro-ondes et de l'électronique ultrarapide [26].
- **Piézoélectricité** : ces pérovskites convertissent la pression mécanique ou la chaleur en électricité, qui sera utilisée dans les circuits d'allumage, les microphones et les capteurs sous-marins [27].
- **Magnétorésistance** : les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.
- **La ferroélectricité** : certaines pérovskites présentent une polarisation électrique spontanée par l'application d'un champ électrique externe. Cette propriété trouve son application dans les capteurs, les condensateurs, les dispositifs de mémoire, les appareils d'imagerie par ultrasons, les caméras infrarouges et les capteurs d'incendie [20].

B. Propriétés optiques

Les pérovskites ont des propriétés optiques et photoluminescentes exceptionnelles. Nous pouvons citer l'exemple de BiFeO_3 qui absorbe dans la gamme visible. Cette dernière est associée à une énergie de bande interdite de 1,8 eV à température ambiante, ce qui correspond à l'absorption théorique pour les longueurs d'onde inférieures à 443 nm. Cette caractéristique donne au BiFeO_3 une teinte allant du jaune au brun en fonction de la pureté des cristaux [28].

C. Propriétés catalytiques

L'activité catalytique des pérovskites ABO_3 est influencée par la nature des ions présents dans le site B et leur niveau de valence. Les modifications stœchiométriques du composé peuvent favoriser cette activité lors de la catalyse. En outre, il est bien établi d'après la littérature, quant à l'inactivité catalytique des ions du site A [29].

Selon des recherches, il a été démontré que la pérovskite LaCoO_3 peut catalyser efficacement la dégradation des polluants tels que la rhodamine B à température ambiante [30].

D. Applications des pérovskites

Les pérovskites sont utilisées dans différents domaines en raison de leurs caractéristiques spécifiques. Ces dernières sont utilisées dans le domaine de la production de gaz pour l'enrichissement en oxygène, la captation du carbone (CO et CO_2), et la production d'hydrogène propre [31]. Les pérovskites sont également utilisées dans le domaine de la photocatalyse et dans le traitement de l'air, de l'eau, pour la décontamination et les nettoyants de matériaux automobiles [32].

VI. La photocatalyse

A. Définition

Le terme « photocatalyse » est un mot divisé en deux parties ; la première « photo » qui signifie la lumière et la deuxième « catalyse » qui signifie stimulation [33]. Les oxydes mixtes sont des semi-conducteurs qui ont montré leur efficacité en tant que systèmes photocatalytiques pour la production de l'hydrogène [32] ainsi que pour leur aptitude à la dégradation de polluants organiques tels que les colorants et certains médicaments.

B. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène repose sur la stimulation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux. La structure électronique des semi-conducteurs se distingue par une bande de valence entièrement remplie et une bande de conduction entièrement vide [34].

Le processus peut être réparti en quatre étapes distinctes :

1. Production de paire (électron/trou)

Lorsqu'un semi-conducteur est éclairé par des photons dont l'énergie est égale ou supérieure à celle de sa bande interdite, également connue sous le nom de band gap ($h\nu > E_g$) [35], ceux-ci absorbent ces photons et créent des paires d'électron (e^-)/trou (h^+) avec un électron qui passe de la bande de valence à la bande de conduction (**Eq 1**). La bande de valence présente alors une lacune ou trou électronique (h^+) qui se forme [36]. La figure I-5 montre la formation de la paire (électron/trou).



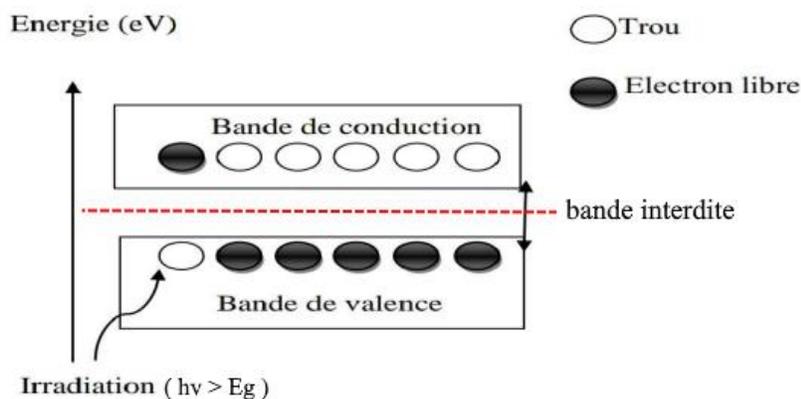


Figure I-5 : Principe de la formation d'une paire électron/trou (e^-/h^+) [37]

2. Séparation des électrons et des trous

Les paires électron-trou (e^-/h^+) ont une durée de vie très courte et leur recombinaison est exothermique dégageant ainsi de la chaleur (*Eq 2*). Il y aura donc une réaction de recombinaison trou/électron très rapidement si aucun accepteur et donneurs d'électrons approprié n'est disponible.



Pour assurer une photocatalyse efficace, la recombinaison doit être évitée par le transfert de charge et le piégeage à des niveaux d'énergie intermédiaires par une structure irrégulière ou des molécules adsorbantes. Le piégeage d'électron peut se produire aux sites présentant des lacunes au niveau du catalyseur ou adsorber des molécules d'oxygène, formant des espèces réactives comme le $O_2^{\bullet -}$ [38].

3. Réactions d'oxydation et de réduction

Lorsque la phase fluide (gaz ou liquide) est présente, une adsorption spontanée se produit, les électrons présents dans la bande de conduction et qui sont captés par des accepteurs tels que le dioxygène (*Eq 3*) peuvent réduire l'oxygène dissous en créant des ions superoxydes radicalaires $O_2^{\bullet -}$ [39].

La réaction de recombinaison des charges se fait comme suit :

• Réduction :



D'autre part, les trous positifs (h^+) sont capables d'oxyder le H_2O (Eq 4) en radical hydroxyle OH^\bullet (Eq 5) et les polluants R en R^\bullet (Eq 6).

• Oxydation :



4. Dégradation des molécules organiques

Les radicaux OH^\bullet , $O_2^{\bullet -}$ et R^\bullet sont extrêmement oxydants et ont la capacité de décomposer des composés organiques tels que les colorants, dont l'eau, le dioxyde de carbone et le peroxyde sont les produits finaux [36].

La figure I-6 résume les différentes réactions de la photocatalyse au niveau du catalyseur.

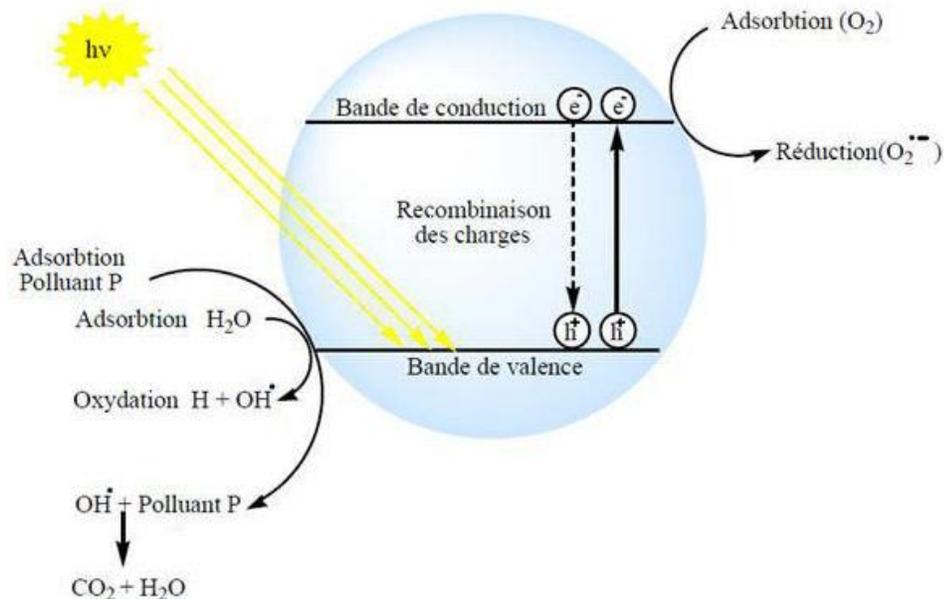


Figure I-6 : Principe de la photocatalyse [1]

C. Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène

Nous pouvons énumérer les facteurs suivants comme facteurs influençant la dégradation photocatalytique [1, 40] :

- La présence d'accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O , $S_2O_8^{2-}$, etc.) appelés aussi capteurs de trous
- Le pH de la solution aqueuse
- La concentration en catalyseur
- La concentration initiale en polluant
- L'intensité du flux lumineux et la température du milieu
- La présence d'ions en solution
- La structure cristalline
- La taille des particules

D. Avantages de la photocatalyse

Parmi les nombreux avantages de la photocatalyse [39-41] :

- Montage simple et facile à réaliser
- Formation de H_2O et CO_2 et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et à pression ambiantes
- Les catalyseurs sont synthétisés à partir de réactifs disponibles, sans nuisance écologique.
- Le catalyseur utilisé est non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Le procédé est favorisé par le rayonnement solaire ayant pour résultat un faible coût énergétique et en faveur de la protection de l'environnement

E. Inconvénients de la photocatalyse

Parmi les inconvénients de la photocatalyse [40, 41] :

- Éventuelle formation de sous-produits
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction. Pour cela, il y a nécessité d'utiliser des procédés de séparation tels que la filtration ou la centrifugation du catalyseur en suspension pouvant augmenter le coût du traitement
- Limitation par le transfert de masse
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée

- Les eaux usées troubles posent des problèmes à la dégradation photocatalytique.

F. Applications de la photocatalyse

Le procédé photocatalytique est utilisé dans divers domaines, notamment [34] :

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton ciments)
- Purification de l'eau et éventuellement potabilisation de l'eau
- Purification de l'air
- Détoxification des eaux de rinçage de matériels agricoles ou industriels
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles)

VII. Méthode de Préparation des pérovskites

Plusieurs techniques de synthèse ont été développées au fil du temps afin de préparer des oxydes mixtes (spinelles, pérovskites, pyrochlore, etc.). L'activité catalytique des pérovskites est influencée par le mode et les conditions de préparation ainsi que par la température de synthèse. L'objectif est également de développer leurs surfaces spécifiques, ce qui leur permet d'avoir une activité catalytique accrue grâce à l'effet géométrique [42]. Il est possible de rendre les composants catalytiquement actifs plus accessibles en contrôlant la taille et la morphologie des nanoparticules d'oxydes formées, ainsi que leur porosité [43]. Les oxydes mixtes sont synthétisés de différentes manières ; comme la méthode sol-gel, la co-précipitation et la synthèse par combustion, ainsi qu'avec des méthodes par réactions à l'état solide (céramique).

A. La méthode sol-gel

La production de nanoparticules a révolutionné le monde depuis la fin du XIXe siècle, entraînant le développement de méthodes chimiques. La méthode sol-gel, méthode de synthèse du verre, permet de créer des matériaux vitreux sans nécessiter une fusion à haute température des matériaux à l'origine [5].

Cette méthode utilise des précurseurs moléculaires en solution, qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes via des réactions de polymérisation.

La solution de départ est constituée d'un précurseur, généralement un alcoxyde métallique de formule : $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$

auquel un solvant (alcool) s'ajoute parfois. Chaque composé est dosé de manière extrêmement précise, car cela influence les caractéristiques du gel. Le précurseur est défini par la nature du matériau souhaité. Les propriétés chimiques du précurseur influencent donc le choix du solvant et du catalyseur [44].

1. Catégories du procédé sol-gel

Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

a) Voie inorganique ou colloïdale

En utilisant des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse Cette voie est moins chère, mais plus difficile à maîtriser. C'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux de construction en céramique[45].

b) Voie métallo-organique ou système polymérique

Elle est obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie et de la synthèse de films denses et solides [45].

Les deux voies de synthèse sont représentées dans la figure I-7.

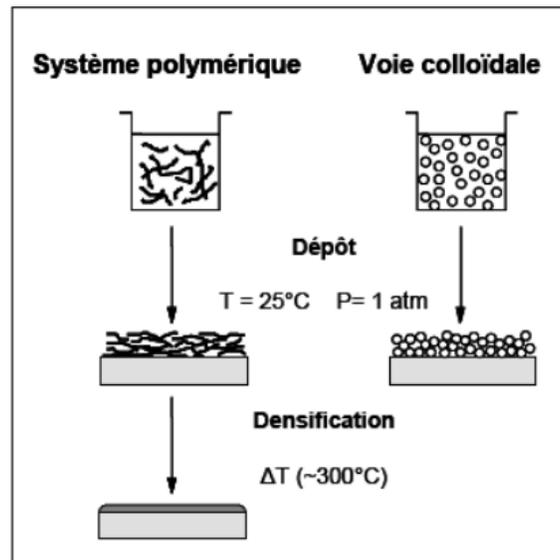


Figure I-7 : voies de synthèse dans le processus sol-gel [5]

2. Réaction principale

Le processus de transformation chimique est divisé en deux étapes :

- **L'hydrolyse** : représentant la réaction d'activation.
- **La polymérisation ou condensation** : c'est l'étape de développement des chaînes

a) Réaction d'hydrolyse

L'eau réagit avec la molécule de l'alcoxyde métallique Il s'agit donc de la substitution nucléophile du composé -OH par la liaison -OR qui libère l'alcool (R-OH) [46] représenté dans la figure I-8.

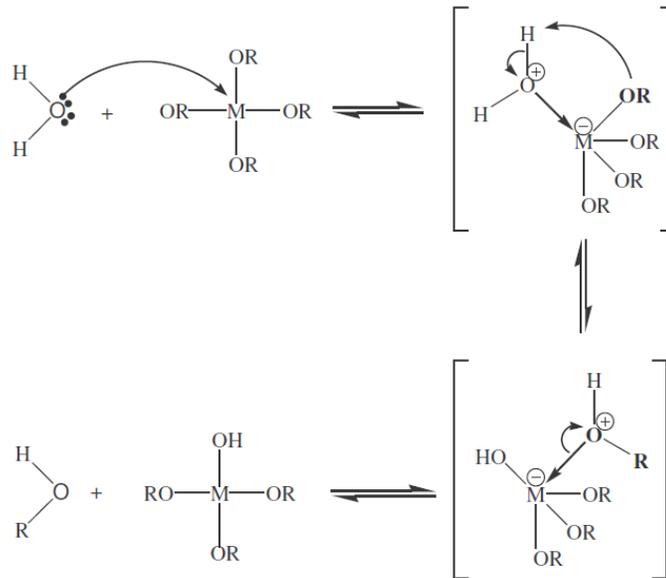


Figure I-8 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ [47]

b) Réaction de condensation

Les groupements ($HO-M(-OR)_{n-1}$) générés au cours de l'hydrolyse réagissent avec une molécule de l'alcoxyde $M(-OR)$ en donnant une molécule d'alcool, entraînant ainsi la création des ponts $M-O-M$ où chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M [48] comme représenté dans la figure I-9.

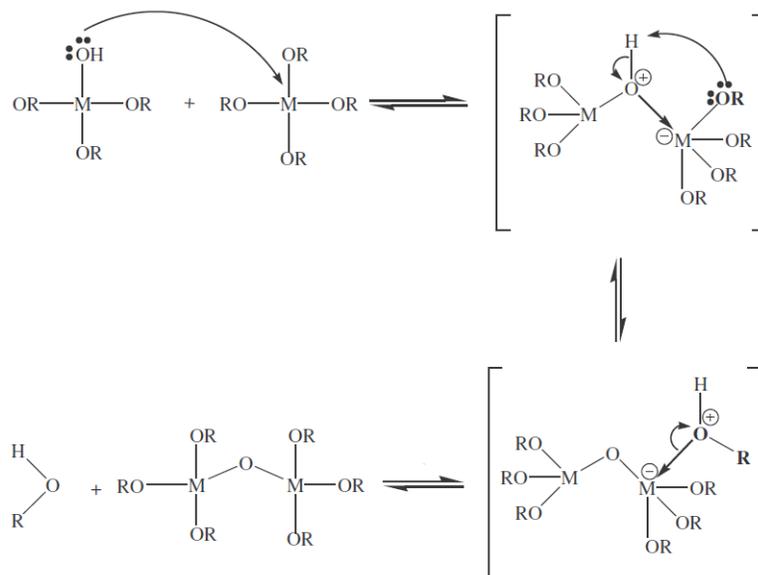


Figure I-9 : Mécanisme de condensation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ [47]

3. Gélification et structure du gel

Ces réactions conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes $M-O-M$ (ou $M-OH-M$) dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs n'ayant pas réagi. Dans le processus sol-gel, la phase gel est caractérisée par l'inclusion d'un « squelette » solide en 3D dans une phase liquide. La phase solide est généralement constituée d'un sol polymérique condensé où les particules se trouvent qui se sont rassemblées pour créer un réseau en trois dimensions [49].

4. Vieillissement du gel

Les changements physico-chimiques qui se produisent après la gélification sont appelés vieillissement du gel. Après le point de gel, la gélification se poursuit. Le vieillissement est toute cette évolution du gel ; même si le système semble figé visuellement, les réactions chimiques ne sont pas terminées. Le réseau est en constante évolution, car le gel renferme encore une part significative de groupements réactifs et les chaînes sont toujours flexibles [50].

Il existe trois processus qui peuvent se produire [49] :

- La polymérisation, étape qui renforce le réseau en créant de nouvelles liaisons
- La maturation, processus de décomposition et de réprécipitation

- La synérèse, phénomène de réticulation qui conduit au rétrécissement du matériau avec l'expulsion d'une partie du solvant présent dans les pores.

5. Séchage du gel

Après avoir été gélifié, le matériau est soumis à un séchage causé par les forces capillaires présentes dans les pores, entraînant une diminution de sa taille. Pour la transition gel/poudre amorphe, il est nécessaire que l'alcool ou l'eau s'échappe en même temps que le gel se solidifie [51]. Différents types de séchage sont disponibles pour obtenir des matériaux variés : xérogel (matériaux denses) via un séchage lent, poudres via un séchage conventionnel et aérogels via séchage supercritique [52]. Les principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel sont récapitulées dans la figure I-10.

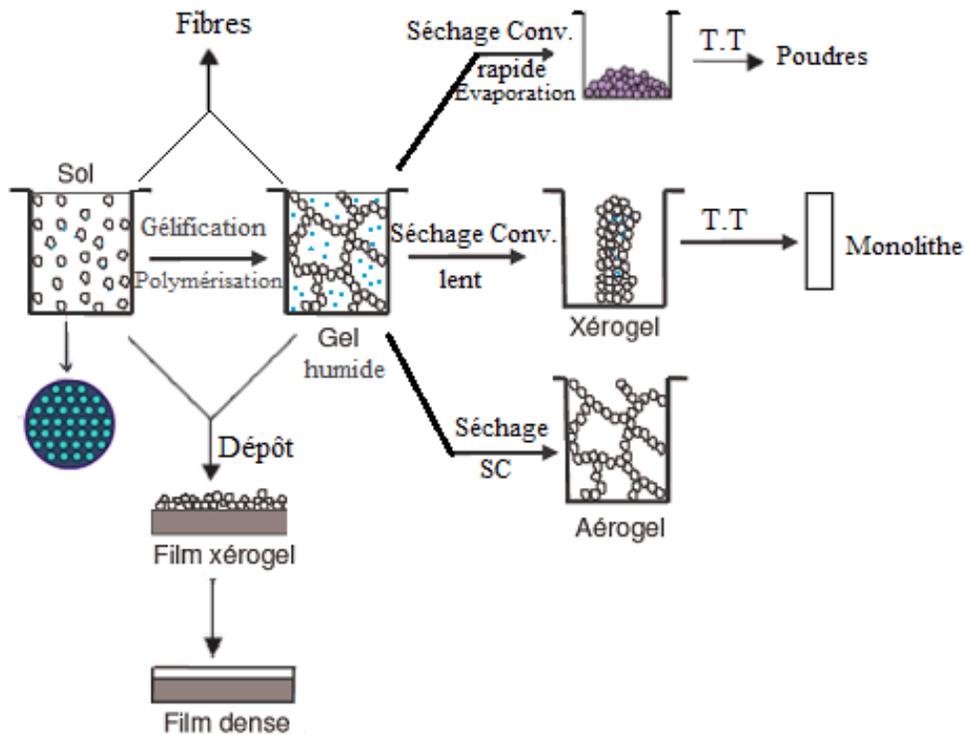


Figure I-10 : Potentiel de la chimie sol-gel et les différents matériaux utilisés dans ce processus [5]

B. La méthode de Co-précipitation

Cette méthode est la plus ancienne des méthodes de préparation des oxydes. Le processus de co-précipitation permet d'obtenir simultanément des précipités à deux cations M_1 et M_2 (M_1 étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M_2 un métal de transition) [53]. Les précurseurs sont ensuite précipités à un pH basique sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde. Après les étapes intermédiaires de décantation, de rinçage et de filtration, le précipité est soumis à un lavage pour décomposer les agglomérats. Après avoir été séché afin d'évaporer le solvant, le précipité est lavé pour éliminer les impuretés organiques amorphes et ensuite calciné jusqu'à l'obtention de la phase oxyde. Cette technique permet de produire des cristaux très fins [54].

Il est important de contrôler les paramètres chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physiques (la taille et la forme des particules) en contrôlant la valeur du pH, le temps d'agitation, l'ordre d'introduction des réactifs dans la solution de base et la température ambiante [29].

C. La méthode de synthèse par combustion

La synthèse par combustion est largement utilisée pour obtenir des multicomposants de haute qualité avec des structures cristallines complexes, telles que les pérovskites et les spinelles, en raison de ses caractéristiques uniques telles que la température de combustion élevée et les temps de réaction courts [55].

Dans cette méthode, on chauffe une solution acide contenant des ions métalliques (La, Sr, Fe, Mn, etc.) et du combustible (saccharose, urée, glycine, acide citrique). Ensuite, la mousse solide est enflammée dans un réacteur puis la poudre résultante est broyée après combustion afin de produire la poudre finale, qui peut être une phase pérovskite pure, ou devra subir une calcination supplémentaire [56].

D. La méthode de réaction à l'état solide (Céramique)

La réaction solide ou céramique est la méthode la plus simple et la plus fréquente pour préparer les matériaux cristallisés [57]. Les précurseurs (acétates, nitrates, oxydes, etc.) sont mélangés mécaniquement, et la poudre obtenue est soumise à une longue calcination à haute température (800-1000°C) pour obtenir une phase pérovskite pure élevée, ce qui entraîne des tailles de domaine cristallin étendues et une faible surface spécifique [58].

E. Comparaison entre ces méthodes

Il existe des avantages et des inconvénients pour chacune de ces quatre méthodes de préparation comme décrit dans le tableau I-3. Le choix de l'une d'entre elles pour la préparation d'oxydes prend en considération sa capacité à produire des matériaux de qualité avec des surfaces propres.

Tableau I-3 : Étude comparative des différentes méthodes de synthèse [57, 59]

Méthode	Avantages	Inconvénients
Sol-gel	<ul style="list-style-type: none">• Flexible• Faible coût• Dispersion homogène• Technologie mature• Production de fines poudres• Production des surfaces spécifiques élevées	<ul style="list-style-type: none">• Résidus du solvant
Co-précipitation	<ul style="list-style-type: none">• Fortes surfaces• Faible contamination du carbone• Stabilité thermique	<ul style="list-style-type: none">• Traces de solvant
Synthèse par combustion	<ul style="list-style-type: none">• Structure basse température• Moins d'étapes de synthèse• Fabrication in-situ sur monolithe	<ul style="list-style-type: none">• Résidus carbonés• Émission de gaz polluants
Réaction à l'état solide	<ul style="list-style-type: none">• Stabilité thermique	<ul style="list-style-type: none">• Faible activité catalytique

Les résultats de toutes ces méthodes varient en fonction de la composition de la pérovskite préparée, et il est nécessaire d'optimiser les paramètres de fabrication. Les méthodes et le délai de séchage, ainsi que les paramètres de calcination, jouent également un rôle important.

Chapitre 02 : Synthèse et techniques de caractérisations

Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse de la pérovskite partiellement substituée $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$) par la méthode sol-gel ainsi que les différentes caractérisations physiques de ce matériau.

I. Procédé sol-gel

La méthode sol-gel est une méthode de synthèse chimique largement utilisée pour l'élaboration de matériaux à l'échelle nanométrique. L'objectif de cette méthode est la polymérisation des précurseurs moléculaires, généralement des sels métalliques, en présence d'un agent de gélification tel que l'acide propionique. Ce dernier joue un rôle essentiel dans le contrôle de la taille des particules et de la morphologie du produit final.

La synthèse de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) par la méthode sol-gel en utilisant l'acide propionique comme solvant comprend les étapes suivantes :

- Préparation du sol

Les sels précurseurs dont le nitrate de lanthane, de cobalt et d'aluminium, sont dissous dans de l'eau distillée en présence d'acide propionique.

- Gélification du sol

Le sol est homogénéisé par agitation. L'augmentation de la température favorise la polymérisation et la formation du gel.

- Calcination

Le gel est ensuite séché à l'air, puis calciné à haute température afin d'obtenir la phase cristalline pérovskite. Le matériau a été par la suite broyé en fine poudre puis stocké pour des caractérisations ultérieures.

A. Protocole de synthèse

Dans cette partie, le procédé sol-gel a été utilisé pour la synthèse du matériau à base d'oxyde de lanthane et de cobalt dopé par l'aluminium $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$).

Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des caractéristiques physiques des réactifs utilisés (Tableau II-1).

Tableau II-1: Précurseurs et solvant utilisés dans la synthèse ainsi que leurs propriétés physiques

Réactifs	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	T _{fusion} °C	T _{ébullition} °C
Nitrate d'aluminium nonahydraté	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,9%	375,13	73	135
Nitrate de Cobalt II hexahydraté	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	291,03	55	100
Nitrate de Lanthane hexahydraté	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	433,0119	40	126
Acide propionique	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	99,5%	74,08	-21	141,2

B. Calcul des masses des précurseurs

Les calculs des masses des sels précurseurs utilisés pour obtenir une masse totale de 8g de pérovskite $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) sont décrites ci-dessous et résumé dans le tableau II-2.

1. Réaction générale

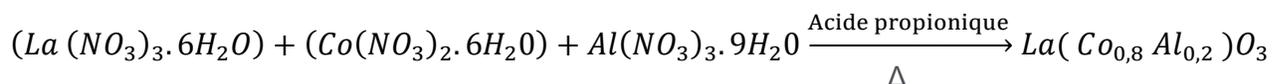


Tableau II-2: Masses des précurseurs utilisés dans la synthèse de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$)

Sels de précurseurs	Nitrate de lanthane hexahydraté	Nitrate de cobalt II hexahydraté	Nitrate d'aluminium nonahydraté
Masses (g)	14,50	7,80	2,39

C. Description des étapes de préparation

Pour la synthèse de notre pérovskite et pour un total de 8g, nous avons utilisé la méthode sol-gel en préparant 7,80g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2,39g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, avec 14,50g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ suivi de l'addition d'eau distillée sous agitation magnétique à température ambiante jusqu'à dissolution complète des sels précurseurs.

Par la suite, nous avons mélangé les deux solutions de nitrates puis rajouté de l'acide propionique, suivi d'une agitation magnétique à température ambiante.

Le mélange des solutions ainsi obtenues a été chauffé jusqu'à évaporation totale du solvant et formation d'un gel. Le gel ainsi formé est transvasé dans un creuset puis calciné dans four à moufle à 850°C. La figure II-1 illustre le protocole opératoire.

Le matériau final obtenu de couleur grisâtre a été broyé en fine poudre.

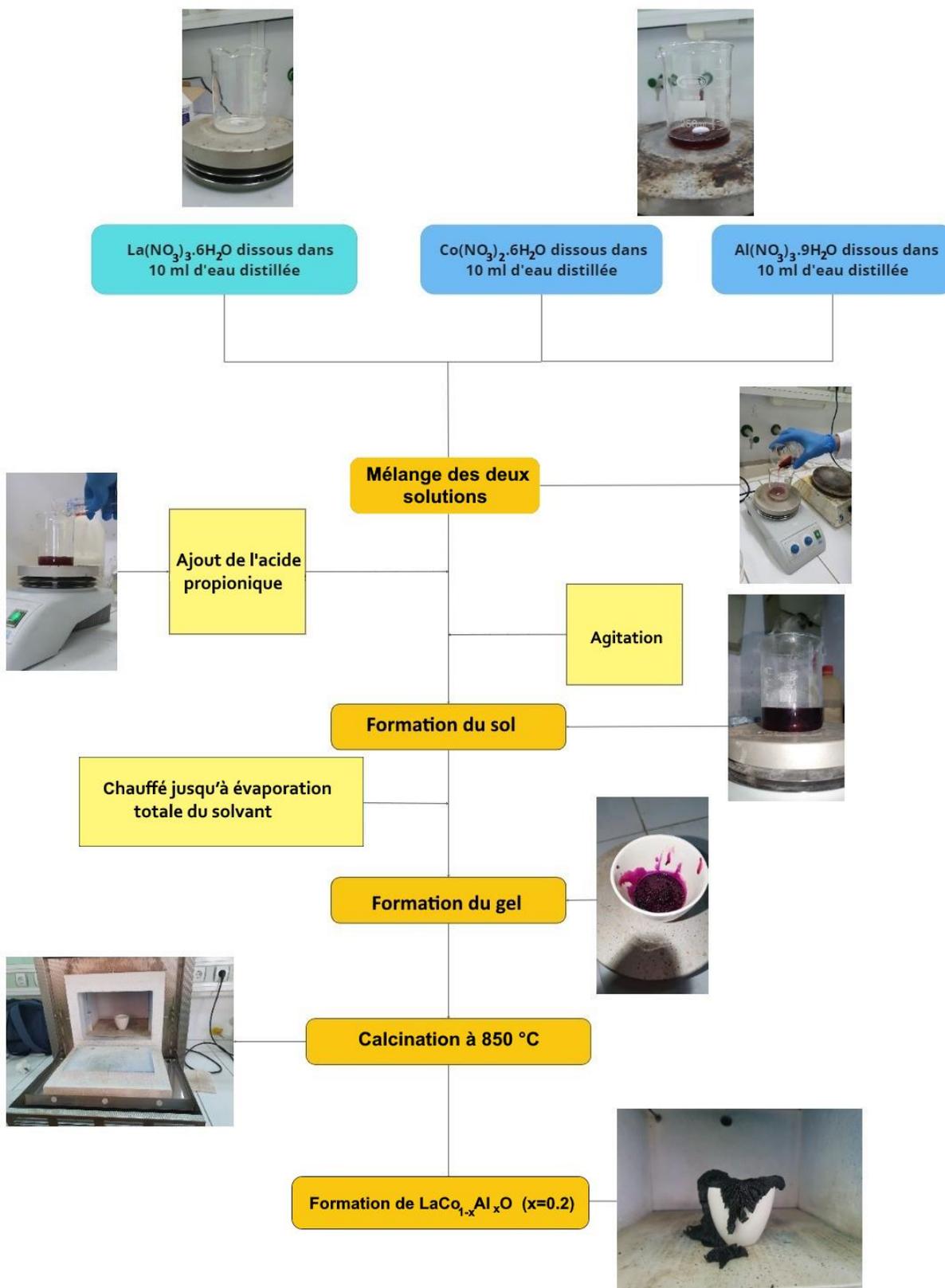


Figure II-1 : Protocole opératoire de synthèse de la pérovskite $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) par voie sol-gel

II. Caractérisation physique

Dans cette partie, nous discuterons et exploiterons les résultats des différentes analyses physiques du $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) synthétisé par voie sol-gel.

A. Analyse par spectroscopies infrarouge (IR-TF)

Le spectroscopie IR-TF fournira des informations sur les groupes fonctionnels de notre matériau. Comme observé sur la figure II-2, le spectre TF-IR est obtenu dans un domaine spectral situé entre 4000 et 400 cm^{-1} .

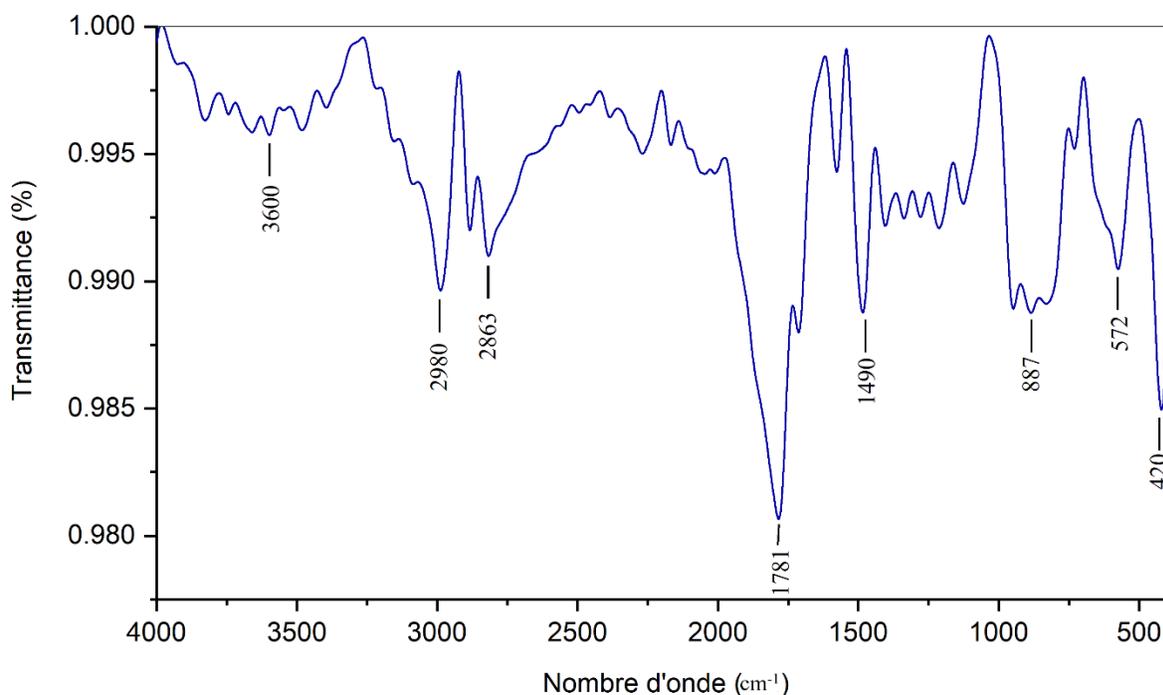


Figure II-2 : Spectre IR-TF de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) en mode ATR

Nous avons observé au niveau du spectre obtenu les bandes d'absorption suivantes :

- Un bande de très faible intensité apparait vers les 3600 cm^{-1} correspondant aux vibration du groupement hydroxyle OH qui peut provenir de l'humidité de l'air [60].
- Deux bandes situées à 2863 et 2980 cm^{-1} sont attribué au dioxyde de carbone (CO_2) de l'air [61, 62].
- Une bande intense à 1781 cm^{-1} est attribué à des vibrations d'élongation dues aux ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-) [61].

- Une bande de vibrations d'élongation situé à 1490 cm^{-1} est observée et qui peut-être attribuée aux groupes NO_x^- présents dans la structure du gel au cours de la gélification de la solution mixte formée par les nitrates et l'acide propionique [4, 63].
- Deux bandes d'absorption à 420 cm^{-1} et 887 suggèrent la présence d'une liaison La-O [62, 63], tandis qu'une bande d'absorption à 572 cm^{-1} indique la présence d'une liaison Co-O [64].

B. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses DRX ont été réalisées avec un diffractomètre en utilisant le rayonnement de Cu-K α avec un angle de balayage de 0° à 90° . L'objectif de l'analyse du diagramme de diffraction des rayons X est de déterminer la structure du $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) synthétisé et de mesurer la taille des cristaux. La figure II-3 montre des pics 2θ à $23,49^\circ$, $33,21^\circ$, $33,3^\circ$, $39,25^\circ$, $40,99^\circ$, $47,81^\circ$, $53,90^\circ$, $59,37^\circ$, $59,99^\circ$, $69,45^\circ$, $70,21^\circ$, $74,99^\circ$, $79,26^\circ$, $79,95^\circ$, $84,27^\circ$ et $88,58^\circ$ avec des plans de diffraction (hkl) de (012), (110), (104), (202), (006), (116), (024), (116), (214), (018), (220), (208), (101), (134), (128), (226) et (404), respectivement.

Le diffractogramme DRX obtenu (Figure II-4) confirme la présence d'une phase pérovskite pure en accord avec les données de la carte JCPDS N° 00-048-0123 en utilisant le logiciel HighScore plus et un léger déplacement des pics dû à la substitution partielle de l'aluminium a été observé.

Le tableau II-3 montre les déplacements avec les positions des pics du $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) et la carte JCPDS N° 00-048-0123 avec des plans de diffraction (hkl).

Tableau II-3 : Positions des pics du $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x= 0,2$) et la carte JCPDS N° 00-048-0123 avec des plans de diffraction (hkl)

Pic	Position du pic $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$	Position du pic JCPDS N° 00-048-0123	hkl
1	23,4977	23,226	0 1 2
2	33,2137	32,878	1 1 0
3	33,5327	33,297	1 0 4
4	39,2529	40,655	2 0 2
5	40,9917	41,339	0 0 6
6	47,8184	47,498	0 2 4
7	53,908	53,792	1 1 6
8	59,3765	58,95	2 1 4
9	59,9922	59,761	0 1 8
10	69,4541	68,929	2 2 0
11	70,2185	69,915	2 0 8
12	74,9903	75,262	1 0 10
13	79,26	78,737	1 3 4
14	79,9565	79,433	1 2 8
15	84,2729	83,661	2 2 6
16	88,5814	87,989	4 0 4

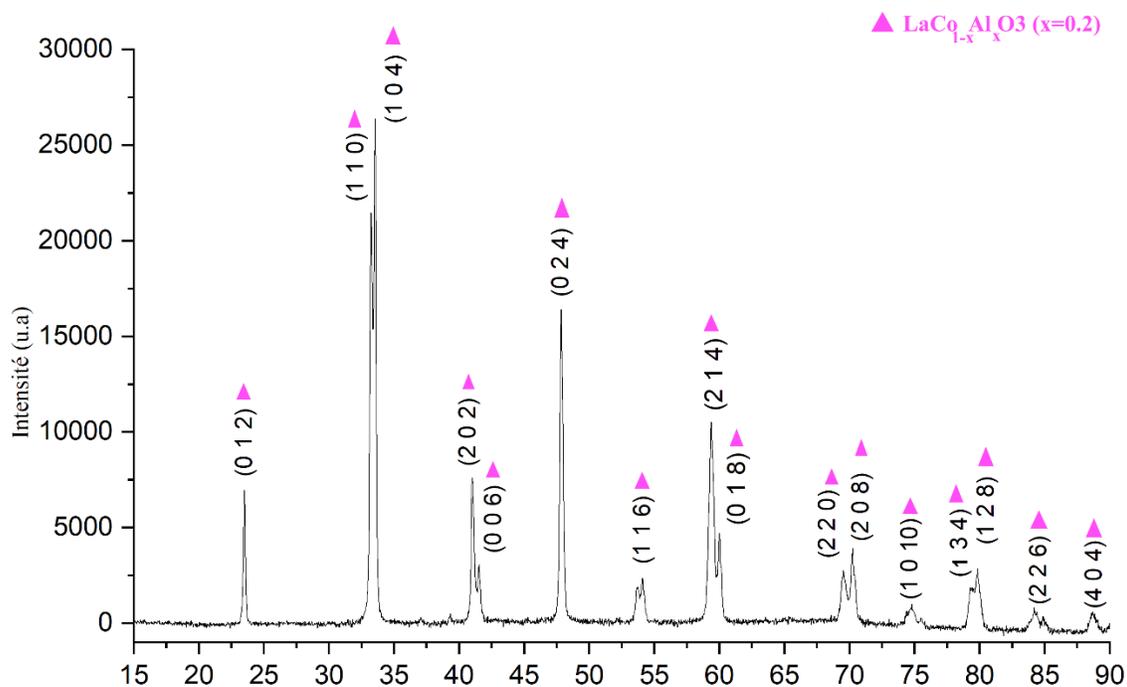


Figure II-3: Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x= 0,2$)

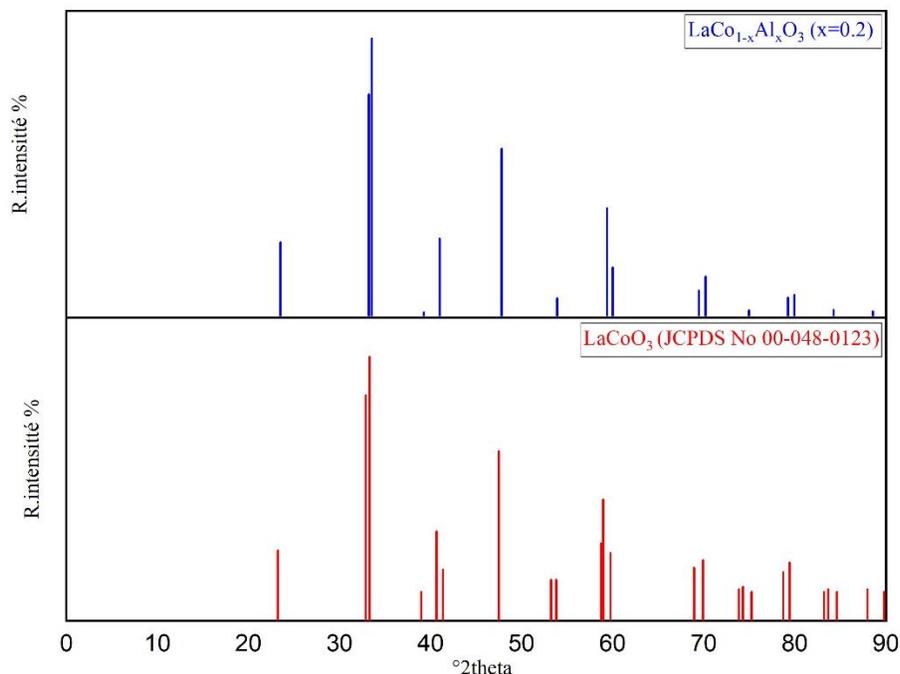


Figure II-4 : Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) et de la référence JCPDS N° 00-048-0123

Les paramètres cristallographiques qui correspondent à cette structure sont mentionnés dans le tableau II-4.

TableauII-4: Paramètres cristallographiques de la pérovskite $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$)

Catalyseur	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Volume de maille (10^6 pm^3)	Densité calculée (g/cm^3)
$\text{LaCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$	Rhomboédrique	R-3c	$a = b = 5,44 \text{ \AA}$ $c = 13,09 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	336,13	7,29

D'après le tableau II-4, le $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) présente une structure pérovskite, de type rhomboédrique (carte JCPDS N° 00-048-0123) et de groupe d'espace R-3c (167).

Détermination de la taille moyenne des cristallites

Nous avons calculé la taille D des cristallites de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) en se basant sur la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense ($2\theta = 33,5267^\circ$) du spectre DRX de la figure II-1 en utilisant la relation empirique de Debye Scherrer.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta}$$

$$k = 0,9$$

$$\lambda : 1,54178 \text{ \AA}$$

$$2\theta = 33,5267 \text{ deg} \text{ donc } \theta = 16,7633 \text{ deg} \text{ et } \theta = 0,292628 \text{ rad}$$

$$2\theta \text{ min} = 33,36 \text{ et } 2\theta \text{ max} = 33,653 \text{ donc } 2\beta = 33,653 - 33,368 = 0,285 \text{ deg}$$

$$2\beta = 0,285 \text{ deg} \text{ donc } \beta = 0,1425 \text{ deg} \text{ et } \beta = 0,002487 \text{ rad}$$

$$D = \frac{0,9 \times 1,54178}{0,002487 \times \cos(0,292628)} = 582,7 \text{ \AA}$$

$$D(\text{cristallite}) = 582,7 \text{ \AA} = 58,27 \text{ nm}$$

Dans notre cas, le pic le plus intense est représenté dans la figure II-5.

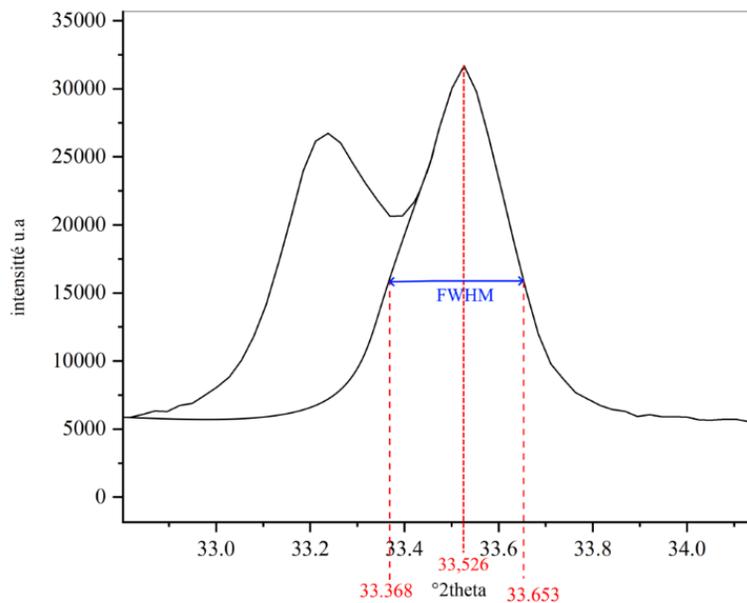


Figure II-5 : Agrandissement du pic le plus intense à la position $2\theta=33,5267$

Le tableau II-5 indique la taille moyenne des cristallites; l'une par la méthode empirique (Debye Scherrer) et l'autre à l'aide du logiciel HighScore Plus.

Tableau II-5 : Valeurs des cristallites de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) calculée et donné par le High Score Plus

Détermination de la taille moyenne des cristallites	Calculée Debye Scherrer	HighScore Plus (Graphique)	L'erreur
Taille de cristallite de $\text{LaCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$	58,3	56,8	1,5

En comparant les résultats de la taille moyenne des cristaux obtenus avec les deux méthodes, il apparaît que les valeurs sont assez proches ce qui démontre la fiabilité de la méthode de calcul selon la loi empirique.

De plus, il ressort que la taille du cristallite de 58,3 nm relève de l'échelle nanométrique.

C. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies MEB du $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) sont présentées dans la Figure II-6 (A et B). L'analyse a été réalisée avec un appareil de type FEI Quanta-650.

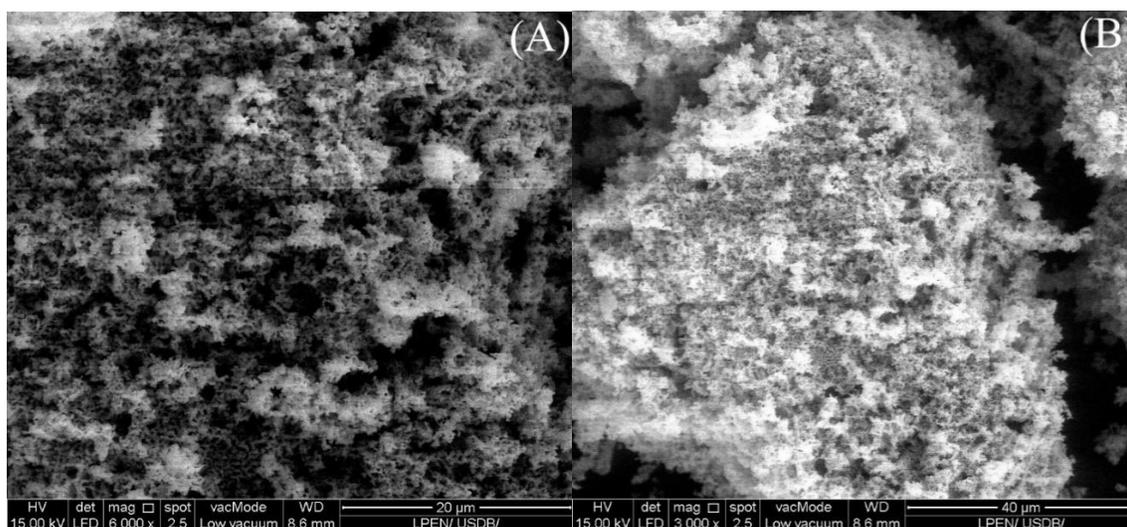


Figure II-6 : Micrographies MEB de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$)

Les résultats de l'analyse révèlent la présence de formes irrégulières, avec certaines agglomérations contenant des particules très fines. On observe également dans la figure II-6 une surface rugueuse et spongieuse, avec des pores visibles dû à la libération de gaz CO_2 et NO_x lors de l'étape de calcination du gel [32]. La formation de ces pores est caractéristique de la méthode de synthèse par voie sol-gel.

D. Analyse par dispersion d'énergie X (EDX)

Le spectre EDX est présenté dans la figure II-7 donnant une information sur la composition élémentaire de la pérovskite $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$).

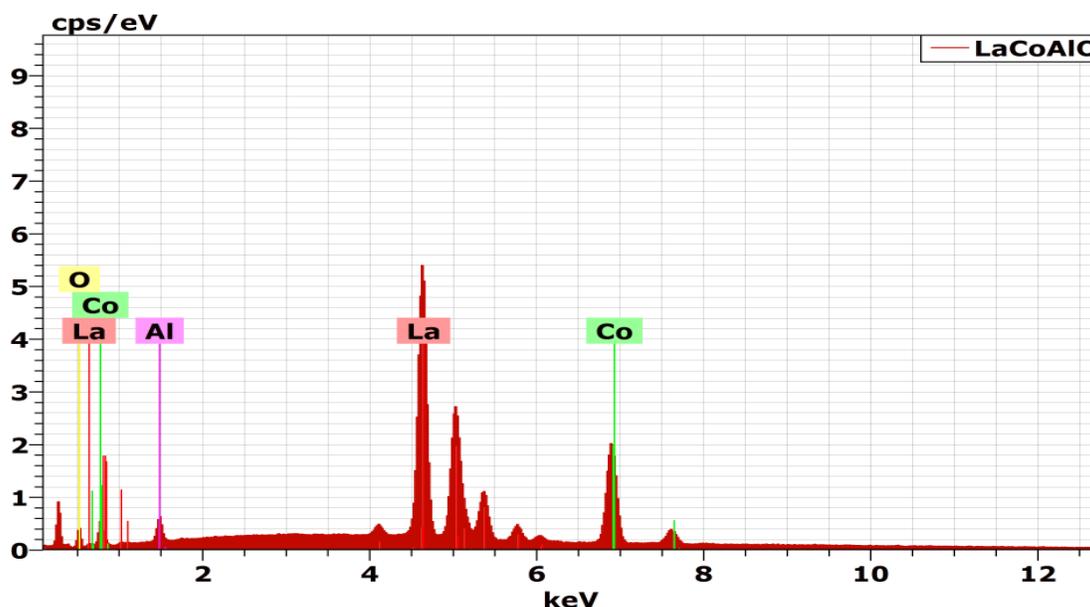


Figure II-7: Spectre EDX de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$)

Le tableau II-6 regroupe le pourcentage atomique des différents éléments de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$).

Tableau II-6 : Pourcentage atomique des éléments de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$)

Élément	[m. %]	[At. %]	Rapport La/Co
Lanthane	70,59	45,49	1,17
Cobalt	25,43	38,64	
Aluminium	2,82	9,35	
Oxygène	1,17	6,52	

Les résultats de l'analyse de l'énergie dispersive par rayons X (EDX) effectuée sur le $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x= 0,2$) montrent que seuls les éléments La, Co, Al et O sont présents et aucun autre élément n'a été détecté indiquant une pureté extrêmement élevée. On remarque dans le tableau II-6 que l'intensité (cps/ev) du pic de lanthane (La) est la plus élevée avec un taux de 70,59% suivie du cobalt (Co) à raison de 25,43%, tandis que celui de l'aluminium (Al) est présent à 2,82% avec et l'oxygène 1,17%.

Le rapport atomique lanthane /cobalt s'écarte de 1, à cause de la présence de l'aluminium. Ce qui montre la fiabilité de la méthode sol-gel.

Chapitre 03 : Application photocatalytique

Au cours de cette section, nous exposerons les résultats de l'application photocatalytique sur la dégradation d'un polluant organique, le méthyle orange (MO).

I. Introduction

La photodégradation est un processus important pour le traitement des eaux usées industrielles en raison de leur toxicité. Le processus de photodégradation dépend des caractéristiques de la molécule à dégrader, du photocatalyseur ainsi que de la source lumineuse utilisée. Le colorant méthyle orange a été dégradé par le semi-conducteur de type pérovskite, et une analyse UV-visible a été réalisée sur $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$).

Le méthyle orange, également connu sous le nom d'hélianthine, est un colorant azoïque sous forme de cristaux orange caractérisé par la présence du groupe sulfonique dans sa structure (Figure III-1) contribuant à sa grande solubilité dans l'eau [65].

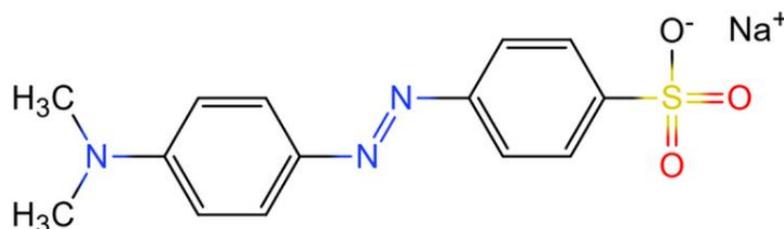


Figure III-1 : Molécule du méthyle orange MO

Ce colorant est utilisé en chimie pour indiquer la présence d'un milieu acide (violet-rouge) ou d'un milieu basique (jaune-orangé) et donc employé pour des mesures acido-basiques. Le tableau ci-dessous présente les principales caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange [65].

Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange [65]

Formule brute	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$
Masse molaire	327,34 g/mol
Point de fusion	> 300 °C
Couleur	Jaune-Orange
Solubilité	Soluble dans l'eau et l'alcool
Odeur	Inodore

II. Dispositif expérimental

Nous avons préparé une solution mère du méthyle orange à une teneur de 10 ppm par dissolution de 10 mg dans un litre d'eau distillée.

Les essais de la photocatalyse ont été réalisés à température ambiante et à pression atmosphérique. Une masse de 20 mg du catalyseur a été mélangé à une solution de 50 ml à 10 ppm de méthyle orange en milieu basique à laquelle a été ajouté 2 ml de H_2O_2 . La solution préparée a été agitée pendant une heure dans l'obscurité puis exposée à la lumière d'une lampe à 200 W pendant deux heures. Le dispositif représenté dans la figure III-2 est recouvert d'un couvercle en aluminium afin d'éviter les pertes de lumière et la perte d'énergie photonique de la lampe, avec un prélèvement à intervalle régulier (toutes les 15 minutes).



Figure III-2: Dispositif utilisé pour la photodégradation du MO

III. Analyse de la photodégradation du méthyl orange (MO) par UV-VIS

À la fin de chaque test, les échantillons prélevés ont été analysés à l'aide de la spectroscopie UV-Vis de type Shimadzu 1210. À la fin du test, nous avons estimé le rendement de photodégradation de ce polluant en utilisant la relation suivante :

$$R\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

Où :

- A_0 = absorbance initiale
- A_t = absorbance au temps t

Les résultats indiqués dans le tableau III-2 représentent l'absorption du méthyle orange par UV-visible en fonction du temps. Nous remarquons une diminution accrue de l'absorption entre la première demi-heure jusqu'à 75 minutes de test photocatalytique, puis elle reste stable au-delà atteignant la valeur de 0,002.

Tableau III-2: Absorption UV-VIS à 464 nm du méthyle orange en fonction du temps

Temps (min)	Absorptions
0	0.234
15	0,232
30	0,227
45	0,185
60	0,01
75	0,002
105	0,002
120	0,002

A. Calcul du rendement de dégradation

Le calcul du rendement de la photodégradation après près de deux heures d'essai est estimé comme suit :

$$R = \frac{0,234 - 0,002}{0,234} \times 100 = 99\%$$

Avec : $A_0=0,232$ et $A_{120}=0,002$

La figure III-3 illustre le spectre de photodégradation du méthyle orange par la méthode UV-visible.

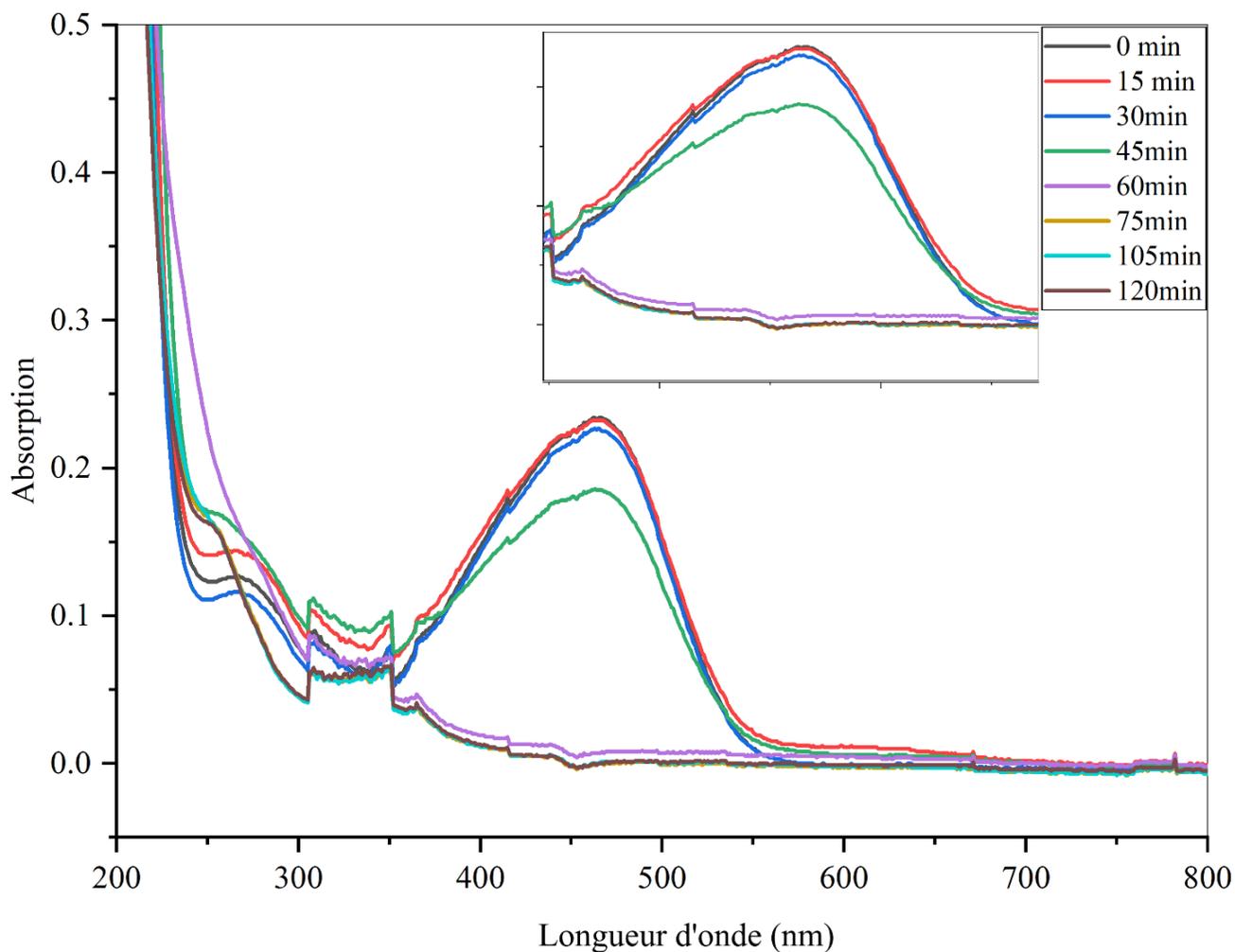


Figure III-3: Spectres de la photodégradation du méthyle orange par la méthode UV-visible

Les résultats de l'application photocatalytique sont représentés dans la figure III-3 et le tableau III-2. Nous avons observé et suivi l'évolution de l'absorbance du pic à 464 nm du MO, démontrant l'existence d'une dégradation du colorant tout au long de l'expérience de 15 à 120 minutes avec un taux élevé de 99 %.

Nous avons également constaté que dans la première demi-heure il n'y a pas eu de dégradation significative du polluant, dû à l'adsorption de l'accepteur d'électrons (H_2O_2) et des groupements hydroxyle OH^- à la surface du semi-conducteur pour produire des radicaux libres. Par la suite, nous avons remarqué une dégradation avec un rendement élevé à hauteur de 99% après 75 minutes d'exposition qui se stabilise au-delà. Nous pensons que ce taux de dégradation peut varier en fonction de : la concentration du photocatalyseur, la concentration du colorant et la présence de donneurs et/ou d'accepteurs d'électrons.

B. Mécanisme de la photodégradation

Quand il est exposé à la lumière visible, le semi-conducteur $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0,2$) absorbe des photons d'énergie supérieurs à la valeur de sa bande interdite appelé énergie de gap (E_g). Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction du semi-conducteur créant des paires d'électron (e^-)/trou (h^+) (Eq 1). L'électron (e^-) devient le site de réduction (Eq 2 et 3) et le trou le site d'oxydation (Eq 4) (Eq 5). Les électrons réagissent avec l'accepteur d'électrons tel que l'oxygène et le peroxyde et donne des ions superoxydes radicalaire $O_2^{\cdot-}$, OH^{\cdot} et des ions OH^- (Eq 2 et 3). Les trous (h^+) réagissent par la suite avec les donneurs d'électrons H_2O et HO^- (Eq 1 et 5) et produisent des radicaux OH^{\cdot} . Les radicaux OH^{\cdot} , $O_2^{\cdot-}$ ainsi formés sont extrêmement oxydants et ont la capacité de dégrader le méthyle orange.

En conclusion, l'application de la photocatalyse du MO avec $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0,2$) a donné d'excellent résultats avec un rendement de 99% confirmant l'efficacité du semi-conducteur synthétisé avec la méthode sol-gel.

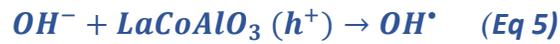
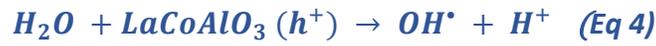
Les principales réactions possibles ayant lieu durant le processus de la photodégradation du MO à la surface du $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) sont comme suit :



- Réduction



- Oxydation



- Dégradation



Conclusion générale et perspective

Conclusion générale

Dans ce travail, un nouveau type d'oxyde mixte partiellement substitué de formule chimique $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) a été synthétisée par la méthode sol-gel. Des caractérisations physiques ont été effectuées en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) et l'énergie dispersive par rayons X (EDX). Enfin, afin de déterminer l'activité photocatalytique de la pérovskite synthétisée, une photodégradation du méthyle orange par spectroscopie UV-Vis a été réalisée.

Au terme de ce travail, nous pouvons résumer les principaux résultats obtenus comme suit :

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a clairement mis en évidence pour l'oxyde mixte des bandes de vibration vers $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des elongations des liaisons M-O-M (La-O et Co-O) confirmant ainsi la formation simultanée de pérovskites et d'oxydes qui caractérisent la structure pérovskite.
- L'étude par diffraction des rayons X nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure rhomboédrique avec un léger décalage des positions des pics dû à l'introduction de l'aluminium.
- La taille moyenne des cristallites de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ (58 nm) estimée selon la méthode empirique de Debye Scherrer relève de l'échelle nanométrique; cette valeur est confirmée par le logiciel HighScore Plus.
- L'analyse de surface de la pérovskite synthétisée par le MEB a montré que notre matériau présente des formes irrégulières, avec certaines agglomérations contenant des particules très fines avec une surface lisse et spongieuse.
- L'analyse de l'énergie dispersive par rayons X (EDX) montre que seuls les éléments La, Co, Al et O avec des pourcentages massiques de 70,59 %, 25,43 %, 2,82 % et 1,17 %, respectivement, sont présents et aucun autre élément n'a été détecté indiquant une pureté extrêmement élevée.
- L'application du catalyseur dans la photodégradation du polluant MO en présence d'eau oxygénée en milieu basique sous irradiation UV-visible, nous a montré l'efficacité photocatalytique de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0,2$) avec un taux de 99%.

Perspectives

Les objectifs initialement prévus pour ce projet de mémoire de master ont été partiellement accomplis. Toutefois, il serait opportun d'enrichir ce travail par des analyses approfondies telles que l'ATG, l'XPS, le MET, et l'XRF, ainsi que d'étudier l'influence de certains paramètres sur l'activité photocatalytique. Parmi ces paramètres figurent par exemple l'effet du pH et la variation de la masse du catalyseur dans la réaction de photodégradation du même polluant.

Annexes

Les techniques de caractérisations

Nous avons eu recours à diverses méthodes de caractérisations pour analyser la poudre de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, $x=0,2$ synthétisé à partir de la méthode sol-gel

Dans notre travail, nous avons employé les techniques suivantes :

1. La spectroscopies infrarouge (IR-TF)
2. La diffraction des rayons X (DRX)
3. La microscopie électronique à balayage (MEB)
4. Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)
5. La spectrophotométrie UV/Visible

A. La spectroscopie infrarouge en mode ATR

La spectroscopie infrarouge est une technique d'identification qui repose sur l'absorption ou la réflexion des radiations électromagnétiques par l'échantillon.

1. Principe

La réflexion totale atténuée (ATR) de la spectroscopie IR-TF implique l'utilisation d'un cristal (diamant, Ge, ZnSe, etc.) en contact avec l'échantillon et ne requiert aucune préparation de l'échantillon, contrairement à la spectroscopie IR-TF. Nos échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre ATR de Perkin Elmer (Spectrum One) dans le domaine de fréquence situé entre 450 et 4000 cm^{-1} . L'échantillon étudié a été prélevé directement sous forme de poudre sans pastillage [41].

Cette technique a la capacité de donner des renseignements sur les propriétés des structures pérovskites, car la fréquence de vibration entre le cation et l'oxygène dépend de la masse du cation, de la structure de la liaison cation-oxygène et du paramètre de la maille [13].

B. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse employée afin de donner une caractéristique aux matériaux en cristal.

Cette méthode permet d'obtenir des renseignements concernant les structures, les phases et les orientations des cristaux. L'unité principale d'un diffractomètre est constituée d'un tube monochromatique à rayons, d'un porte échantillon, d'un détecteur de rayons X et d'un goniomètre sur

lequel le détecteur marche. Selon le principe, les rayons X monochromatiques sont diffractés par les plans atomiques des cristaux des échantillons étudiés [66].

1. Principe

La poudre est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue, qui est produit par une anticathode de cuivre. Le rayonnement produit est caractérisé par un système de fenêtres (fentes Sollers) et de fenêtres situées à l'avant et à l'arrière de l'échantillon. Il est fixé sur un porte-échantillon qui se déplace de manière uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), ce qui permet d'accroître le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl). Étant donné que les particules sont orientées au hasard, une famille de plans sera toujours présente pour la diffraction, c'est-à-dire pour lesquels la relation de **BRAGG** est confirmée [13].

$$2d \sin \Theta = n \lambda$$

Où :

λ : est la longueur d'onde rayons X. en Å

d : la distance inter-réticulaire.

Θ : angle de diffraction

n : l'ordre de la diffraction

D'après l'analyse des spectres de rayons X, il est possible d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallines (position des pics)
- La taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur)
- Les défauts d'empilement (forme des pics)
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

2. Détermination de la taille moyenne des cristallites

La taille moyenne des grains peut être calculée en utilisant l'équation de Scherrer, qui est basée sur l'élargissement des pics de diffraction en relation avec la taille des cristallites.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où :

K : Facteur de forme $\approx 0,9$

D : diamètre moyen des cristallites en Å

λ : longueur d'onde des rayons X en Å

β : largeur du pic à mi-hauteur en rad

θ : angle de diffraction de la raie (h k l) en rad

C. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) offre la possibilité d'observer un échantillon à des grossissements impossibles à atteindre en microscopie de lumière visible, tout en présentant une profondeur de champ importante, ce qui permet de comprendre la nature des phases présentes, leurs morphologies, leurs nature, la densité et la taille des grains [67].

1. Le principe :

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, remets certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [68].

D. Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)

L'analyse élémentaire EDX utilise l'émission de rayons X caractéristiques d'un échantillon irradié par un faisceau d'électrons focalisé. Généralement, cette technique est utilisée avec un microscope électronique à balayage (MEB) pour obtenir une analyse localisée de la composition chimique d'un échantillon.

1. Le Principe

Quand les électrons du MEB entrent en contact avec l'échantillon, ils excitent les atomes de celui-ci, ce qui entraîne l'émission de photons X. Les photons X ont une énergie spécifique qui reflète

l'élément qui les a émis. Un dispositif EDX, fabriqué à partir d'un cristal semi-conducteur, transforme les photons X en signaux électriques. Par la suite, ces signaux sont amplifiés et examinés à l'aide d'un spectromètre afin de déterminer l'énergie de chaque photon X repéré. Un spectre est obtenu permettant d'identifier les éléments présents dans l'échantillon et de quantifier leur concentration relative.

E. La spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique utilisée pour analyser des échantillons organiques et inorganiques quantitativement et qualitativement, mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm-400 nm), du visible (400 nm-750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1 400 nm) [66].

1. Le principe

Dans les domaines de l'ultraviolet et du visible, une substance absorbe de l'énergie qui perturbe la structure électronique des atomes, des ions ou des molécules. La transition d'électrons de valence d'un état fondamental (σ , p ou π) à un état excité (anti liante σ^* ou π^*) est le principe de la spectrométrie d'absorption UV-visible. Cette transition se traduit par des modifications des niveaux de rotation et de vibration. Elle nécessite une quantité d'énergie suffisante qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible [57].

Cette technique d'analyse est souvent employée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert, et qui sera également exploitée pour le suivi d'une progression de la photodégradation d'un colorant.

La loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon lc$$

Où :

- **A**: absorbance
- **ϵ** : le coefficient d'absorption molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
- **l** : la largeur de cuve en cm
- **C** : la concentration de la solution en mol/L

Références bibliographiques

- [1] I. Benbessekri, "Dégradation du colorant AG25 dans l'eau en présence de nano-Ferrite-Cobalt par un procédé photocatalytique propre", Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2019).
- [2] L.E. Verduzco, R. Garcia-Díaz, A.I. Martinez, R.A. Salgado, F. Méndez-Arriaga, S.A. Lozano-Morales, M. Avendaño-Alejo, K.P. Padmasree, Degradation efficiency of methyl orange dye by $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ perovskite oxide under dark and UV irradiated conditions, *Dyes and Pigments*, 183 (2020) 108743.
- [3] S. Jayapandi, D. Lakshmi, S. Premkumar, P. Packiyaraj, K. Anitha, Augmented photocatalytic and electrochemical activities of Ag tailored LaCoO_3 perovskite semiconductor, *Materials Letters*, 218 (2018) 205-208.
- [4] I. Chadli, "Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol-gel", Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider-Biskra, (2017).
- [5] M. Maache, "Elaboration de films Minces d'oxydes Semiconducteurs Par Voie sol-Gel", Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider Biskra, (2014).
- [6] I. Saad, N. Ralha, M.R. Abukhadra, W. Al Zoubi, Y.G. Ko, Recent advances in photocatalytic oxidation techniques for decontamination of water, *Journal of Water Process Engineering*, 52 (2023) 103572.
- [7] R. Agarwala, L. Mulky, Adsorption of dyes from wastewater: A comprehensive review, *ChemBioEng Reviews*, 10 (2023) 326-335.
- [8] T. Tomar, N. Kahandawala, J. Kaur, L. Thounaojam, I. Choudhary, S. Bera, Bioremediation of synthetic dyes from wastewater by using microbial nanocomposites: An emerging field for water pollution management, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, (2023) 102767.
- [9] F. Amalina, A.S. Abd Razak, S. Krishnan, A.W. Zularisam, M. Nasrullah, Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent—a review, *Cleaner Waste Systems*, 3 (2022) 100051.
- [10] P. Sharma, K. Qanungo, Challenges in effluents treatment containing dyes, *Adv. Res. Text. Eng.*, 7 (2022) 1075.

- [11] Y. Hu, H. Dong, A.R. Tapa, J. Shamsi, J.S. Shayeh, A. Trokourey, B. Liu, X. Zhao, Y. Xie, NaBr-Assisted Aqueous Synthesis of Perovskite-Embedded PbBr (OH) Hierarchical Nanostructures for Dye Photodegradation, *ACS Applied Nano Materials*, 6 (2023) 2538-2548.
- [12] Y. Sayah, N. Zeghdoud, "Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ (M= Na)", Mémoire de Master Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).
- [13] B. Abdelhakim, "Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ", Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider-Biskra, (2018).
- [14] F. Marlec, "Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques: céramiques et couches minces issues de la solution solide $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ ", Thèse de Doctorat Université de Rennes 1 Comue Université Bretagne Loire, (2018).
- [15] H. Bouam, "Etude comparative sur la synthèse des Oxydes mixtes de structure pérovskite", Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2022).
- [16] B. Viswanathan, V. Suryakumar, B. Venugopal, S.H. Roshna, N. Hariprasad, Perovskite Materials an Introduction, viswanathan, v. suryakumar, b. venugopal, sh roshna and n. hariprasad national centre for catalysis research department of chemistry indian institute of technology madras,, (2019).
- [17] O.B. 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 de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2015).
- [18] C. Perca, "Structure cristalline et magnétique de perovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$ (où $d= 0$ et 0.5)", Thèse de Doctorat Université Paris Sud-Paris XI, (2005).
- [19] H.-S. Kim, S.H. Im, N.-G. Park, Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 5615-5625.
- [20] P.P. Khirade, Investigations of electrical and magnetic properties of some perovskite structured materials, (2017).
- [21] K. Adaika, "Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes. $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ", Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [22] M. Hasna, D. Roumaissa, "Synthèse et caractérisation d'un oxyde pérovskite pour les batteries $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ $0.05 \leq x \leq 0.20$ ", Mémoire de Master, Université Mohamed Seddik Benyahia Jijel, (2021).
- [23] T. Ishihara, *Inorganic Perovskite Oxides*, 2017, pp. 1-1.

- [24] H. sabah, L.N.K. chaima, "Etude bibliographique sur l'élaboration et caractérisation physico-chimique d'un Oxyde Mixte LaCrO_3 ", Mémoire de Master, Université Echahid Hamma Lakdhar-EL-Oeud, (2021).
- [25] C.J. Howard, Structures and phase transitions in perovskites--a group-theoretical approach, *Acta Crystallogr A*, 61 (2005) 93-111.
- [26] A. Gherbia, "Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des oxydes perovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ", Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2023).
- [27] R. Hasseni, "Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte", Mémoire de Master Université Mohamed Khider Biskra, (2014).
- [28] K. Tassadit, "Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$. Application: capteur d'humidité", Mémoire de Master Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, (2017).
- [29] F. Boukhtachi, S. Said, "Préparation et caractérisations de matériaux oxydes type pérovskites à base de nickel et d'alcalino-terreux.", Mémoire de Master, Université Saad Dahlab, Blida 1, (2020).
- [30] B.H. Christensen, F. Deganello, V. La Parola, M.K. Jørgensen, V. Boffa, M.B. Østergaard, Thermocatalytic Performance of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ Perovskites in the Degradation of Rhodamine B, *Catalysts*, 13 (2023) 325.
- [31] A.H. Alami, A. Alashkar, M.A. Abdelkareem, H. Rezk, M.S. Masdar, A.G. Olabi, Perovskite membranes: Advancements and challenges in gas separation, production, and capture, *Membranes*, 13 (2023) 661.
- [32] S. Berdja, M. 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, (2021).
- [33] A. Labeled, M. Makhoulfia, "Synthèse et caractérisation des oxydes de type Pérovskite à partir d'une source végétale, pour une application en photocatalyse solaire", Mémoire de Master Université Mohamed Seddik Benyahia Jijel, (2023).
- [34] C. Lamouri, "Etude des propriétés photocatalytique de MBiO_3 avec (M= Ce, Fe) synthétisés par voie Sol-Gel", Mémoire de Master, Université Ibn Khaldoun Tiaret, (2022).
- [35] H. Meddas, "effet du dopage par l'azote sur les propriétés des films minces de dioxyde de titane préparés par procédé sol gel (spin coating)", Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).
- [36] G. Carre, "Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes: application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminants", Thèse de Doctorat Université de Strasbourg, (2013).

- [37] N. Maatallah, M. Taouza, S. Souilem, "Synthèse et caractérisation physique et chimique de l'oxyde de phosphore", Mémoire de Master, Université Ahmed Draia Adrar, (2021).
- [38] Z.R. Salah, "Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène", Mémoire de Magister, Université Mentouri De Constantine, (2010).
- [39] Z. Fandi, "Materiaux Catalytiques Nanostructures Pour La Depollution De L'eau", Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen, (2021).
- [40] H.R. Boudermine, C. Rouibah, K.E. Rouibah, F.Z. Akika, "Etude de l'élimination de polluants organiques par les procédés d'adsorption et la photocatalyse solaire", Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia - Jijel, (2020).
- [41] B. Belgassim, "Contribution de la photocatalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieu aqueux", Mémoire de Master Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, (2019).
- [42] N. Abbas, "Synthèse et caractérisation de l'oxyde mixte BiMM'O₃ par la méthode sol-gel", Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2023).
- [43] J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, J. Li, Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis, *Acs Catalysis*, 4 (2014) 2917-2940.
- [44] S. Rabaste, "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe", Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, (2003).
- [45] A. Boukhriss, "Elaboration de revêtements hybrides par le procédé sol-gel pour conférer de nouvelles fonctions à des matériaux textiles", Thèse de Doctorat Université Hassan II de Casablanca universite et Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand 2, (2015).
- [46] S.A. Dargham, "Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS", Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes et du Hainautcambresis et de L'universite Libanaise, (2016).
- [47] S. Sallard, "Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels", Thèse de Doctorat, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, (2004).
- [48] H. Benelmadjat, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", Mémoire de Magister, Université Mentouri De Constantine, (2007).
- [49] S. Chelouche, "Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS", Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Setif (2012).

- [50] M.T. Taibi, H. Mebrouk, "Elaboration et caractérisation tfe multicouches de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ obtenues par voie Sol-gel", Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi -Tébessa, (2017).
- [51] M. Bekkouche, "Elaboration et caractérisation des couches minces de Zno pures et dopées en Bi par voie Sol-gel", Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, (2014).
- [52] H. Medjdoul, Z. Ouali, "Préparations Et Caractérisations Physico-chimiques De Matériaux À Structure Définie Spinnelle", Mémoire de Master, Université Saad Dahlab, Blida 1, (2019).
- [53] N. Madoui, "Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs", Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider-Biskra, (2017).
- [54] L. Djoudi, "Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel", Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider-Biskra, (2016).
- [55] S. Roslyakov, Z. Yermekova, G. Trusov, A. Khort, N. Evdokimenko, D. Bindug, D. Karpenkov, M. Zhukovskyi, A. Degtyarenko, A. Mukasyan, One-step solution combustion synthesis of nanostructured transition metal antiperovskite nitride and alloy, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 28 (2021) 100796.
- [56] A. Haliouche, Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, (2015).
- [57] S. Hazreche, T. Bounoua, "Etude électrocatalytique d'un matériau pérovskite LaCuO_3 ", Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2021).
- [58] D. Sellam, "Conversion du methane sur des catalyseurs a base de perovskite", Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012).
- [59] C. Bouabdallah, R. Guerraben, "Préparations et caractérisations d'oxydes à structure définie type pérovskites à base de lanthane", Mémoire de Master Université Saad Dahlab, Blida 1, (2020).
- [60] P. Xiao, J. Zhu, H. Li, W. Jiang, T. Wang, Y. Zhu, Y. Zhao, J. Li, Effect of textural structure on the catalytic performance of LaCoO_3 for CO oxidation, *ChemCatChem*, 6 (2014) 1774-1781.
- [61] N. Bensemmane, "Analyse et quantification du coke déposé sur un catalyseur industriel à base de nickel", Mémoire de Master, Université Saad Dahlab Blida 1, (2015).
- [62] V.V. Deshmukh, D.M. Tejashwini, H.P. Nagaswarupa, R. Naik, A.A. Al-Kahtani, Y.A. Kumar, Sr and Fe substituted LaCoO_3 nano perovskites: Electrochemical energy storage and sensing applications, *Journal of Energy Storage*, 89 (2024) 111724.

- [63] X. Fu, Y. Chen, G.Q. Yu, C. Yu, H.Z. Wang, G.D. Zhang, Preparation, characterization and photocatalysis properties of ultrafine perovskite-type LaCoO_3 , *Advanced Materials Research*, 197 (2011) 935-942.
- [64] L. Jia, J. Li, W. Fang, H. Song, Q. Li, Y. Tang, Visible-light-induced photocatalyst based on C-doped LaCoO_3 synthesized by novel microorganism chelate method, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1230-1234.
- [65] B. Kaib, "Adsorption de méthyle orange par Luffa Cyindrique", Mémoire de Master, Université Amar Thelidji- Laghouat, (2020).
- [66] S. Bousalem, Matériaux cristallins, oxydes métalliques, synthèse, étude physico-chimique et application sur des composites hybrides, (2021).
- [67] S. Salmi, S. Benchaabane, Synthèse Et Caractérisation Physicochimiques De La Pérovskite LaFeO_3 , (2019).
- [68] C. Ayrat, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, (2009).

