



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

N° :

THESE

Pour Obtenir

Le Diplôme de Doctorat LMD en Chimie

Option : Chimie Inorganique

Thème :

Élaboration et étude des propriétés structurales et photocatalytiques d'oxydes mixtes dérivés de pérovskites d'orthoferrite de Lanthane (LFO) : $La_{1-x}A_xFe_{1-y}B_yO_3$

Présentée Par

ACHOUR ACHOUAK

Soutenu le: 23 / 01 /2025.

Devant le jury composé de :

| | | | |
|--------------------------------|------|----------------------|---------------------|
| Mr DJANI Fayçal | Prof | Université de Biskra | Président |
| M ^{me} NECIRA Zelikha | MCA | Université de Biskra | Directrice de thèse |
| Mr BEN MYA Omar | Prof | Université d'El-Oued | Examineur |
| M ^{me} DJOUDI Lynda | MCA | Université de Biskra | Examinatrice |
| Mr HACHANI Salah Eddine | MCB | Université d'El-Oued | Invité |

Remerciements

Tout d'abord je remercie **ALLAH**, le très savant, l'infiniment sage, à qui je dois tout.

Cette thèse est issue de trois années de recherche menée au sein des laboratoires de Chimie appliquée (LCA), de Chimie Moléculaire et d'Environnement (LCME), et de Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels (LPPNM) de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université de Biskra, ainsi qu'au laboratoire de Matériaux Multifonctionnels et Applications (LaMMA) de l'Université de Sfax. J'ai également bénéficié des infrastructures des centres de recherche CRAPC et PTAPC de Biskra, et de l'École Nationale Polytechnique de Constantine. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'ensemble des équipes de ces laboratoires et centres pour leur accueil et leur contribution significative à la réalisation des travaux expérimentaux et analyses.

Je tiens à remercier tout particulièrement ma directrice de thèse, **Dr. Necira Zelikha**, Maître de Conférences A, de l'Université de Biskra, pour m'avoir confié ce sujet de thèse et pour son encadrement rigoureux. Ses connaissances approfondies, ses conseils éclairés et sa passion pour la recherche m'ont été une source d'inspiration constante. Je suis également très reconnaissante pour sa disponibilité et son soutien moral tout au long de ce parcours. Ses qualités scientifiques et humaines m'ont profondément marqué.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail ;

Je suis particulièrement honorée d'avoir eu le **Prof. DJANI Fayçal**, de l'Université de Biskra, comme président de jury. Ses connaissances approfondies en photocatalyse ont grandement enrichi mes recherches et m'ont permis d'acquérir une perspective plus globale de mon sujet.

J'exprime mes plus profonds respects et reconnaissances au **Prof. BEN MYA Omar**, de l'université d'Eloued pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail. Son expertise reconnue dans le domaine des matériaux est d'une grande valeur pour l'enrichissement de cette thèse.

Je tiens également à remercier **Dr. DJOUDI Lynda**, Maître de Conférences A, de l'Université de Biskra, pour sa précieuse contribution à ce travail. Ses connaissances approfondies dans le domaine de catalyse m'ont permis d'enrichir ma réflexion. Je la remercie également d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au **Dr. HACHANI Salah Eddine**, Maître de Conférences B, de l'Université d'El-Oued pour sa participation en tant qu'invité à mon jury. Je le remercie également pour sa précieuse collaboration tout au long de ce travail. Ses compétences et ses analyses critiques lors de nos nombreuses discussions ont été déterminantes pour l'enrichissement de mes recherches.

Je voudrais exprimer ma sincère reconnaissance à **Dr. ABBA Malika**, Maître de Conférences A, de l'université de Biskra pour son encouragement et ses conseils avisés lors de mes premières années de recherche. Ses qualités professionnelles ont contribué à créer un environnement de travail stimulant. Je garderai un excellent souvenir de son enthousiasme.

Grâce au soutien indéfectible du **Prof. KHEMAKHEM Hamadi**, directeur du Laboratoire des Matériaux Multifonctionnels et Applications (LaMMA) de l'université de

Sfax et de son équipe, notamment, **Dr. DIAFI Nabil** et **Dr. DAHRI Asma**, j'ai pu acquérir de solides connaissances en domaine de recherche des matériaux. Grâce à leur expertise en mesures RAMAN et l'affinement structurale, j'ai pu approfondir mes connaissances dans ce domaine durant mon stage. Je les remercie sincèrement pour l'accueil chaleureux et l'atmosphère de travail stimulante qu'ils m'ont offerts. Je garde un excellent souvenir de cette expérience enrichissante.

Je remercie chaleureusement le **Dr. MAKHLOUFI Sofiane**, Maître de Conférences A, de l'Université de Djelfa, pour son aide précieuse lors de nos travaux sur la partie spectroscopie UV-Visible de mes composés. Ses qualités humaines et professionnelles ont été très appréciables. Je serais ravi de poursuivre notre collaboration scientifique et de développer de nouveaux travaux de recherche.

Un grand merci à l'ensemble des Ingénieurs de Laboratoire de Chimie du Département des Sciences de la Matière (SM), pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à ma disposition pour mener à bien ce travail. Je citerai ici ; **M^{me} BEN MACHICHE Hayat**, **M^{me} KHELIFA Soumia**, **M^{me} BOUAZIZ Nadia**, **Mr DEKHILI Mourad** et **Mr BAIA Abdelkader** pour leur soutien indéfectible.

Je voudrais remercier chaleureusement tous mes amis et collègues pour leur collaboration et leur bonne humeur. Je citerai en particulier ; **KERBICHE Hind**, **ALLOUI Lina**, **RAHAL Rahima**, **CHAHBAOUI Narimene** et bien d'autres. Votre amitié et votre soutien ont rendu cette expérience particulièrement enrichissante.

J'ai également une dette de reconnaissance envers tous les Enseignants de Chimie de Département SM de m'avoir fait découvrir le monde de la science et de la recherche.

Je ne saurais clore cette page sans remercier ma famille, et plus particulièrement mes parents, pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Leurs encouragements constants et leur confiance en moi m'ont permis de surmonter les difficultés et d'atteindre mes objectifs. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

A tous pour tout 

Dédicace

Je dédie ce travail marquant de ma vie :

À mon très cher père,

À ma très chère mère,

Ce travail est le fruit de vos sacrifices.

Puisse Dieu, le Tout-Puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie

et bonheur.

À mes frères et sœurs.

Résumé

Résumé

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier l'impact de substitutions cationiques au sein d'une pérovskite de ferrite de lanthane LaFeO_3 sur ses propriétés physico-chimiques. En substituant partiellement le Lanthane par des éléments de terres rares (Nd, Sm, Gd, Y) et le Fer par du Chrome (Cr), nous avons synthétisé une série de nouveaux composés catalyseurs de formule $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{ByO}_3$ ($\text{A} = \text{Gd}^{3+}$; Nd^{3+} ; Y^{3+} et Sm^{3+} ; $\text{B} = \text{Cr}^{3+}$) avec $x = 0,25$ et $y = 0,3$ et nous avons cherché à améliorer les propriétés structurales, morphologiques et optiques de ce matériau, en vue d'optimiser son activité photocatalytique. Les différents catalyseurs ont été préparés par la méthode céramique, puis calcinés à 1200°C . Leur caractérisation a été réalisée par diverses techniques : diffraction des rayons X (DRX) et affinement de Rietveld, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage couplée à une analyse par dispersion d'énergie (MEB-EDS), désorption-adsorption de N_2 (BET) et spectroscopie UV-visible. Les analyses structurales (DRX, Rietveld, FTIR, Raman, EDS) ont confirmé la formation d'une structure pérovskite orthorhombique de groupe d'espace Pnma pour toutes les compositions, indiquant la réussite des substitutions cationiques aux sites A et/ou B. L'examen de la morphologie a révélé des grains de tailles variées présentant une forme pseudo-sphérique et des pores. Les isothermes de désorption-adsorption- d'azote ont mis en évidence un comportement de type II+IV avec une hystérésis de type H3, caractéristique de matériaux mésoporeux. Les surfaces spécifiques BET, généralement faibles, ont atteint une valeur maximale de $92,71 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le catalyseur (LGFCO). Les mesures d'absorption UV-visible ont permis de déterminer les gaps énergétiques (E_g) des différents matériaux. Ces valeurs sont systématiquement inférieures à celle du ferrite de lanthane non dopé ($2,50 \text{ eV}$), avec un minimum de $2,21 \text{ eV}$ pour le catalyseur LGFCO. Les tests photocatalytiques, réalisés sur la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation solaire, ont montré une efficacité de dégradation maximale de 67% après 240 minutes. La cinétique de réaction suit un modèle de pseudo-premier ordre, avec une constante de vitesse apparente (k_{app}) maximale de $0,00466 \text{ min}^{-1}$ pour le catalyseur LGFCO, témoignant d'une activité photocatalytique supérieure. Ces résultats suggèrent que ce matériau pourrait être un candidat prometteur pour la dégradation de polluants organiques en solution aqueuse et ouvrent des perspectives intéressantes dans le développement de nouveaux matériaux photocatalytiques performants pour la dépollution de l'eau.

Mots-clés: pérovskite, ferrite de Lanthane, substitution cationique, propriétés photocatalytiques, catalyseurs, dépollution de l'eau.

Abstract

This thesis aims to investigate the impact of cationic substitutions within a lanthanum ferrite perovskite LaFeO_3 on its physicochemical properties. By partially substituting Lanthanum with rare earth elements (Nd, Sm, Gd, Y) and Iron with Chromium (Cr), we synthesized a series of novel catalytic compounds with the formula $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{ByO}_3$ ($\text{A} = \text{Gd}^{3+}; \text{Nd}^{3+}; \text{Y}^{3+}$ and Sm^{3+} ; $\text{B} = \text{Cr}^{3+}$) with $x = 0.25$ and $y = 0.3$. We sought to improve the structural, morphological, and optical properties of this material with the goal of optimizing its photocatalytic activity. The various catalysts were prepared using the ceramic method and then calcined at 1200°C . Their characterization was carried out using various techniques: X-ray diffraction (XRD) and Rietveld's refinement, Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDS), nitrogen adsorption-desorption (BET), and UV-visible spectroscopy. Structural analyses (XRD, Rietveld refinement, FTIR, Raman, EDS) confirmed the formation of an orthorhombic perovskite structure with a space group Pnma for all compositions, indicating the successful cationic substitutions at the A and/or B sites. The examination of the morphology revealed grains of varying sizes with a pseudo-spherical shape and pores. Nitrogen adsorption-desorption isotherms showed a type II+IV behavior with a type H3 hysteresis, characteristic of mesoporous materials. The BET specific surface areas, generally low, reached a maximum value of $92.71 \text{ m}^2/\text{g}$ for the LGFCO catalyst. UV-visible absorption measurements allowed the determination of the energy bandgaps (E_g) of the different materials. These values are systematically lower than that of undoped lanthanum ferrite (2.50 eV), with a minimum of 2.21 eV for the LGFCO catalyst. Photocatalytic tests, performed on the degradation of methylene blue under solar irradiation, showed a maximum degradation efficiency of 67% after 240 minutes. The reaction kinetics follows a pseudo-first-order model, with a maximum apparent rate constant (k_{app}) of 0.00466 min^{-1} for the LGFCO catalyst, demonstrating superior photocatalytic activity. These results suggest that this material could be a promising candidate for the degradation of organic pollutants in aqueous solution and open up interesting perspectives in the development of new high-performance photocatalytic materials for water purification.

Keywords: perovskite, Lanthanum ferrite, a semiconducting, cationic substitution, photocatalytic properties, catalysts, water pollution.

ملخص

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير الاستبدال الأيوني في بنية بيروفسكيت فيريت اللانثانوم $LaFeO_3$ على خواصه الفيزيائية والكيميائية من خلال استبدال جزء من اللانثانوم بعناصر أرضية نادرة (Y، Gd، Sm، Nd) والحديد بالكروم (Cr). ولقد قمنا بتصنيع سلسلة جديدة من المركبات ذات الصيغة $La_{1-x}A_xFe_{1-y}B_yO_3$ حيث $(Nd^{3+}, Y^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+})$ و $A = Cr^{3+}$ مع $x = 0.25$ و $y = 0.3$ وسعينا إلى تحسين الخواص البنيوية والمورفولوجية والبصرية لهذا المادة بهدف تحسين فعاليتها الضوئية التحفيزية. تم تحضير المركبات المختلفة بطريقة السيراميك، ثم تم تليدها عند درجة حرارة 1200 درجة مئوية. تميزت هذه المركبات باستخدام تقنيات مختلفة: حيود الأشعة السينية (DRX) وتنقية ريبينغ، والطيف تحت الأحمر بتحويل فورييه (FTIR)، والطيف الرماني، والمجهر الإلكتروني الماسح المقترن بتحليل تشتت الطاقة (MEB-EDS)، وامتصاص ونزع امتزاز النيتروجين (BET)، والطيف فوق البنفسجي المرئي. أكدت التحليلات البنيوية (EDS، Raman، FTIR، Rietveld، DRX) تشكيل بنية بيروفسكيت معينة الزوايا بمجموعة Pnma لجميع المركبات، مما يشير إلى نجاح الاستبدال الأيوني في المواقع A و B. كشف فحص المورفولوجيا عن حبيبات بأحجام مختلفة ذات شكل شبه كروي ومسامات. أظهرت نظائر الامتزاز والنزع الامتزاز للنيتروجين سلوكًا من النوع II + IV مع تحلل من النوع H3 وهو ما يميز المواد المسامية. وصلت المساحات السطحية النوعية BET التي كانت منخفضة بشكل عام، إلى قيمة قصوى قدرها $92.71 \text{ m}^2/\text{g}$ للمحفز (LGFCO). وسمحت قياسات الامتصاص فوق البنفسجي المرئي بتحديد فجوات الطاقة (Eg) للمواد المختلفة. كانت هذه القيم أقل بشكل من قيمة فيريت اللانثانوم (2.50 eV)، مع حد أدنى يبلغ 2.21 eV للمركب LGFCO. أظهرت الاختبارات الضوئية التحفيزية، التي أجريت على تحلل الميثيلين الأزرق تحت الإشعاع الشمسي، كفاءة تحلل قصوى بنسبة 67% بعد 240 دقيقة. تتبع حركيات التفاعل نموذجًا خطيًا من الدرجة الأولى، مع ثابت سرعة ظاهر (k_{app}) أقصى يبلغ 0.00466 min^{-1} للمحفز LGFCO، مما يدل على نشاط ضوئي تحفيزي أعلى تشير هذه النتائج إلى أن هذه المادة يمكن أن تكون مرشحة واعدة لتحلل الملوثات العضوية في المحاليل المائية وتفتح آفاقًا واعدة في تطوير مواد تحفيزية ضوئية جديدة عالية الأداء لتنقية المياه.

الكلمات المفتاحية: فيريت اللانثانوم، الاستبدال الأيوني، بيروفسكيت، الخواص الضوئية التحفيزية، المحفزات،

تنقية المياه.

Sommaire

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Résumé

Liste des abréviations et Symboles **vii**

Liste des figures **x**

Liste des tableaux **xiii**

Introduction Générale **1**

Chapitre I: Revue Bibliographique

I.1. Introduction **6**

I.2. Généralités sur la structure pérovskite **6**

I.2.1. La structure d'une pérovskite **6**

I.2.2. La stabilité des pérovskites **7**

I.3. Les orthoferrites à base de Lanthane **9**

I.3.1. La structure **9**

I.3.2. Propriétés et applications **10**

I.3.3. Les différentes méthodes de synthèse de l'orthoferrite de Lanthane **13**

I.3.4. Études antérieures sur les orthoferrites à base de Lanthane **16**

I.4. Généralités sur Les colorants **18**

I.4.1. Définition **18**

I.4.2. Les catégories des colorants **18**

| | |
|---|----|
| I.4.3. L'utilisation et applications des colorants | 19 |
| I.5. La photocatalyse hétérogène | 20 |
| I.5.1. Définition | 19 |
| I.5.2. Principe de la photocatalyse hétérogène | 20 |
| I.5.3. Cinétique de réaction photocatalytique | 22 |
| I.5.4 Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse | 22 |
| I.5.5. Avantages de la photocatalyse et ses applications | 24 |
| Références Bibliographiques | 26 |
| <i>Chapitre II : Protocole de Synthèse et Technique de Caractérisation</i> | |
| II .1. Introduction | 34 |
| II.2. Synthèse par réaction à l'état solide (Méthode conventionnelle) | 34 |
| II.3.Choix des matériaux et des dopants | 35 |
| II.4.Procédure expérimentale d'élaboration | 37 |
| II.4.1. Précurseurs de départs | 37 |
| II.4.2. Synthèse des catalyseurs par voie solide | 37 |
| II.5. Techniques de caractérisation : Analyses et Appareillages | 39 |
| II.5.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X sur poudre (PDRX) | 39 |
| II.5.2. Analyse de la morphologie et de la microstructure de $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ | 44 |
| II.5.3.Analyse texturale : Adsorption – désorption d'azote N_2 | 47 |
| II.5.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) | 52 |
| II.5.5. Analyse Spectroscopique par RAMAN | 53 |
| II.5.6. Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis) | 56 |
| Références Bibliographiques | 60 |

Chapitre III : Caractérisations Structurales, Morphologiques, Texturales et Optiques.

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction | 62 |
| III.2. Caractérisation Structurale par PXRD | 63 |
| III.2.1. Identification de la phase cristalline par PXRD | 63 |
| III.2.2. L'affinement par la méthode de Rietveld | 65 |
| III.2.3. La densité électronique | 70 |
| III.2.4. Détermination de la taille des cristallites | 74 |
| III.2.5. Masse volumique ρ (ou Densité) et Porosité | 74 |
| III.3. Caractérisation par spectroscopie FT-IR | 76 |
| III.4. Caractérisation par spectroscopie Raman | 77 |
| III.5. Caractérisation morphologique par MEB/ (EDS) | 79 |
| III.6. Etude Texturale des oxydes LaFeO_3 pur et dopé | 83 |
| III.6.1. Mesure de surface spécifique par BET | 83 |
| III.6.2. Distribution du volume en fonction de la taille des pores | 86 |
| III.7. Caractérisation optique par Ultraviolet –Visible | 88 |
| III.8. Conclusion | 90 |
| Références Bibliographiques | 91 |

Chapitre IV : Activité Photocatalytique des nouveaux orthoferrite : $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$

| | |
|---|----|
| IV.1. Introduction | 94 |
| IV.2. Etude du colorant organique pour les tests photocatalytique | 95 |
| IV.2.1. Choix du colorant organique | 95 |
| IV.2.2. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène MB | 95 |
| IV.2.3. Toxicité de BM | 96 |

| | |
|---|------------|
| IV.2.4. Détermination de la longueur d'onde du BM | 96 |
| IV.2.5. Test d'auto dégradation du bleu de méthylène (BM) | 97 |
| IV.3. Activité photocatalytique de LaFeO ₃ pur et Co-dopé | 98 |
| IV.3.1. Protocole expérimental | 98 |
| IV.3.2. Activité photocatalytique de LaFeO ₃ et LaFe _{0,7} Cr _{0,3} O ₃ | 99 |
| IV.3.3. Activité photocatalytique de La _{0,75} A _{0,25} Fe _{0,7} Cr _{0,3} O ₃ (A= Nd ³⁺ , Gd ³⁺ , Y ³⁺ , Sm ³⁺) | 103 |
| IV.4. Étude cinétique de la dégradation du BM par LaFeO ₃ pur et Co-dopé | 106 |
| IV.5. Mécanisme photocatalytique sous irradiation solaire | 108 |
| IV.6. Conclusion | 110 |
| Références Bibliographiques | 112 |
| Conclusion Générale | 115 |

*Liste d'abréviations et
Symboles*

Liste des abréviations et symboles

| | |
|--------------------------|---|
| CaTiO₃ | Titanate de calcium |
| t | Le facteur de Goldschmidt (facteur de tolérance) |
| δ | Ionisation des liaisons |
| X_{A-O} | La différence d'électronégativité entre A et O |
| X_{B-O} | La différence d'électronégativité entre B et O |
| LaFeO₃ | L'oxyde de fer de Lanthane |
| λ | Longueur d'onde |
| θ | Angle incident (angle de Bragg) |
| (hkl) | Les plans réticulaires du cristal |
| N | L'ordre de la diffraction |
| D | La taille moyenne des cristallites |
| K | Facteur de correction d'élargissement instrumental (K=0.90) |
| B | La largeur intégrale (integral breadth) |
| FWHM | La largeur à mi hauteur (en rad) |
| w_i | Le poids donné à l'intensité de chaque réflexion |
| y_{obsi} | Intensité observée pour 2θ |
| y_{cali} | Intensité calculée pour 2θ |
| R_{Bragg} | Résidu de Bragg |
| R_{wp} | Facteur de profil pondéré |
| R_{exp} | Facteur de profil pondéré attendu |
| N | Le nombre des points expérimentaux |
| P | Le nombre des paramètres affinés |
| C | Le nombre des contraintes |

| | |
|----------------------|--|
| χ^2 | La qualité de l'affinement |
| ρ | La Masse volumique |
| C | La Compacité |
| D_r | La densité relative |
| P(%) | La porosité |
| B.E.T | La méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller |
| P | Pression partielle de vapeur du gaz adsorbé à l'équilibre |
| P₀ | Pression de saturation du gaz adsorbé à -196 °C |
| V_a | Volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre |
| V_m | Le volume du gaz adsorbé nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire |
| C | Constante sans dimension associée à la condensation du gaz adsorbé et à l'enthalpie d'adsorption |
| S | Surface spécifique (m ² /g) |
| σ | Surface de la section moyenne d'une molécule de N ₂ (σ = 16,2 Å ² pour N ₂ à -196 °C) |
| f | Facteur propre lié à la forme des pores (f = 2 pour un pore cylindrique) |
| V_m | Le Volume molaire de N ₂ liquide qui est 34,67 cm ³ mol ⁻¹ |
| Y | La Tension superficielle de N ₂ liquide qui égale 8,88.10 ⁻³ N m ⁻¹ . |
| r_p | Rayon du ménisque |
| UV-Vis | Spectrophotométrie UV-Visible |
| R | Constant des gaz parfaits |
| T | Température absolue en K° |
| FTIR | La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier |
| t | Epaisseur de la monocouche adsorbée |
| BV | La bande de valence |
| BC | La bande de conduction |

| | |
|------------------------|--|
| VBM | Le maximum de la bande de valence |
| CBM | Le minimum de la bande de conduction |
| A | Absorbance |
| COV | Composés organiques volatils |
| BM | Bleu de méthylène |
| C₀ | La concentration initiale du colorant |
| C_t | La concentration du colorant t (minutes) après irradiation |
| K_{app} | La constante de vitesse |

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I: Revue Bibliographique

| | |
|--|-----------|
| Figure .I.1 : Représentation de la structure pérovskite CaTiO_3 (groupe d'espace cubique P_{m3m}) | 7 |
| Figure. I.2: Représentation de la structure pérovskite LaFeO_3 | 9 |
| Figure. I.3 : Principe de la photocatalyse hétérogène | 21 |

Chapitre II: Protocole de Synthèse et Technique de Caractérisation

| | |
|---|-----------|
| Figure II.1 : Les différentes étapes de synthèse des composés LaFeO_3 pur et dopés par la voie solide | 39 |
| Figure II.2 : Principe de fonctionnement diffractomètre à rayons X | 40 |
| Figure II.3 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin | 41 |
| Figure II.4 : Diffractomètre à poudre Bruker-AXE- D8 (Bragg-Brentano) | 41 |
| Figure .II.5 : Schéma du principe d'interaction électron-matière en MEB | 46 |
| Figure II. 6 : Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM -6390 | 47 |
| Figure. II.7 : Les types des isothermes d'adsorption physiques donnée par l'IUPAC | 50 |
| Figure II.8: Classification empirique des boucles d'hystérésis | 51 |
| Figure II.9 : Appareil BET Quantachrome Autosorb iQ3 | 51 |
| Figure II.10 : Spectromètre infrarouge (IRTF) de type de type Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two | 53 |
| Figure II.11 : Diffusion de la lumière | 54 |
| Figure II.12: Illustration du Diagramme énergétique des différentes transitions élastique et inélastique lors de l'analyse Raman | 55 |
| Figure II. 13 : Spectromètre Raman HR800 | 56 |
| Figure II.14 : Absorption optique entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée | 57 |
| Figure II.15 : Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect | 58 |
| Figure II.16 : Un spectromètre UV-Visible-NIR de type Perkin Elmer Lambda 950 | 59 |

Chapitre III : Caractérisations Structurales, Morphologiques, Texturales et Optiques.

| | |
|---|-----------|
| Figure III.1 : Diffractogrammes des rayons X des composés $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Gd}^{3+}$, Y^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} / $\text{B} = \text{Cr}^{3+}$) | 64 |
| Figure III.2 : Elargissement du pic principal (121) de céramiques LaFeO_3 pur et dopé dans le domaine 2θ [$31,8^\circ$ - $32,8^\circ$] | 65 |

| | |
|--|------------|
| Figure III.3 : Diffractogrammes RX enregistrés et calculés par la méthode de Rietveld pour les compositions $La_{1-x}A_xFe_{1-y}B_yO_3$ pur et dopé | 67 |
| Figure .III.4 : Représentation schématique des orthoferrites à base de Lanthane pur et dopé après affinement Fullprof | 69 |
| Figure III.5 : Carte de densité électronique 2D des atomes individuels sur le plan xy dans la maille cristalline des pérovskites (a) LFO, (b) LFCO, (c) LGFCO, (d) LYFCO, (e) LNFCO et (f) LSFCO. | 71 |
| Figure III.6 : Carte de densité électronique 3D des atomes individuels sur le plan xy dans la maille cristalline des pérovskites (a) LFO, (b) LFCO, (c) LGFCO, (d) LYFCO, (e) LNFCO et (f) LSFCO. | 73 |
| Figure.III.7: Spectres FTIR des céramiques $La_{0.75}A_{0.25}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ (A= Nd , Sm , Y ,Gd) | 77 |
| Figure.III.8 : Les spectres RAMAN des six compositions | 79 |
| Figure.III.9 : a. Micrographies MEB des céramiques b. Histogrammes granulométriques $La_{0.75}A_{0.25}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ (A= Y,Sm, Nd ,Gd) | 81 |
| Figure III.10: Les spectres EDS des composés synthétisés | 82 |
| Figure III.11 : Isothermes d'adsorption / désorption des catalyseurs | 85 |
| Figure III.12 : Distributions en volume de la taille des pores | 87 |
| Figure.III.13 : Les tracés de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'énergie (hν) pour les six compositions étudiées | 89 |
| Chapitre IV : Activité photocatalytique des nouveaux orthoferrites : $La_{1-x}A_xFe_{1-y}B_yO_3$ | |
| Figure IV.1 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de BM | 97 |
| Figure. IV.2 : Dispositif expérimental utilisé lors des essais de dégradation photocatalytique du BM sous irradiations solaires | 99 |
| Figure .IV.3 : spectres d'absorption de la solution de BM en présence des catalyseurs de $LaFeO_3$ et $LaFe_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ | 100 |
| Figure IV.4. Évolution de la concentration relative C_t/C_0 du BM en fonction du temps d'irradiation en présence de $LaFeO_3$ et $LaFe_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ | 100 |
| Figure IV.5: Efficacité photocatalytique de dégradation de BM par les catalyseurs $LaFeO_3$ et $LaFe_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ | 101 |
| Figure IV.6 : Évolution des spectres d'absorption de la solution de BM en présence des catalyseurs $La_{0.75}A_{0.25}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ (A= Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+}) | 103 |
| Figure IV.7 : Évolution du rapport de concentration C_t/C_0 de BM en fonction du temps d'irradiation en présence de $La_{0.75}A_{0.25}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ (A= Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+}) | 104 |

| | |
|--|------------|
| Figure IV.8: Efficacité photocatalytique de dégradation de BM par les différents catalyseurs | 105 |
| Figure. IV.9 : Evaluation de $\ln (C_0/C_t)$ en fonction du temps de la dégradation de MB pour les différents composés | 107 |
| Figure. IV.10 : Illustration schématique du mécanisme réactionnel impliqué lors de l'activité photocatalytique de $\text{La}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$ (LGFCO). | 110 |

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Chapitre I: Revue Bibliographique

Tableau I.1. Différentes déformations structurales en fonctions de la valeur de tolérance de Goldschmidt (t). **8**

Tableau. I.2 : Les différentes classes des colorants **18**

Chapitre II: Protocole de Synthèse et Technique de Caractérisation

Tableau II.1 : Les rayons ioniques des ions constituant les matériaux élaborés **35**

Tableau II.2 : Les formules chimiques des compositions choisies, leurs désignations et leurs facteurs de tolérance t **36**

Tableau II.3 : Caractéristiques des réactifs utilisés lors de la synthèse **37**

Tableau II.4 : Compositions et leurs équations équivalentes **38**

Chapitre III : Caractérisations Structurales, Morphologiques, Texturales et Optiques.

Tableau. III.1 : Résultats d'affinement par la méthode Rietveld des diffractogrammes de RX des composés $\text{La}_{0.75}\text{A}_{0.25}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$ (A=Y, Nd, Sm et Gd) **66**

Tableau .III.2 : Les valeurs de la taille des cristallites pour LFO, LFCO, LGFCO, LYFCO, LSFCO et LNFCO **74**

Tableau III.3 : les valeurs de la densité théorique et expérimentale, la porosité et la compacité de LaFeO_3 pur et dopé **75**

Tableau III.4 : Surface spécifique par BET de différentes compositions **84**

Chapitre IV : Activité Photocatalytique de nouveaux orthoferrites : $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimique du BM **96**

Tableau .IV.2 : Évolution de la concentration du BM (sans catalyseur) sous différentes conditions pendant 4 heures **98**

Tableau .IV.3 : Les valeurs de S_{BET} , E_g et le taux de dégradation (D%) de LFO et LFCO **102**

Tableau. IV.4 : Les valeurs de S_{BET} , E_g et le taux de dégradation (D %) des catalyseurs **106**

Tableau .IV.5 : Les constantes de vitesse (K_{app}) estimées à partir du modèle de Langmuir et les coefficients de régression linéaire (R^2) pour la dégradation de BM par les différents photocatalyseurs. **108**

Introduction Générale

Introduction Générale

Les oxydes de type pérovskite, de formule générale ABO_3 (où A représente des éléments des terres rares ou des métaux alcalino-terreux et B des métaux de transition), constituent une classe de matériaux aux propriétés multiples, notamment catalytiques, électriques, magnétiques et optiques. Ces propriétés sont étroitement liées à leurs structures cristallines uniques et à leurs fortes interactions électroniques [3–1] .

Bien que la photocatalyse soit une technologie prometteuse pour la dégradation de polluants, elle présente certaines limitations. La recombinaison rapide des paires électron-trou générés par la lumière réduit significativement l'efficacité des processus photocatalytiques. De plus, la pénétration limitée de la lumière dans les milieux opaques ou fortement colorés restreint l'application de cette technologie au traitement de certaines eaux usées [4–6].

Pour pallier ces inconvénients, la photocatalyse hétérogène, souvent basé sur des semi-conducteurs à base de Fer, est une alternative intéressante. Parmi ces matériaux, $LaFeO_3$, un oxyde de Fer à structure pérovskite, suscite un intérêt particulier en raison de son potentiel pour la dégradation de polluants. En effet, le photocatalyse hétérogène permet de générer des radicaux hydroxyl, très réactifs, capables de dégrader une large gamme de composés organiques [7–11].

Les colorants organiques, tels que le bleu de méthylène (MB) , sont des polluants préoccupants en raison de leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement. Des données statistiques récentes révèlent qu'une proportion importante de ces composés est rejetée dans les eaux usées pendant les phases de fabrication et d'application [11]. Le MB peut provoquer des effets indésirables comme un œdème pulmonaire, une anémie hémolytique, une détresse respiratoire, une phototoxicité et la manifestation d'une coloration bleuâtre dans les sécrétions trachéales et l'urine [12].

La photocatalyse, notamment avec le semi-conducteur $LaFeO_3$, est une technique prometteuse pour leur dégradation. Cette méthode est favorisée pour ses avantages inhérents, notamment sa simplicité, son rapport coût-efficacité, l'absence d'intermédiaires de pollution secondaire et un processus respectueux de l'environnement [4]. Ce composé a démontré son efficacité dans plusieurs applications, notamment l'électrocatalyse [4,13–16], les piles à combustible à oxyde solide [17], la catalyse environnementale [18] et les cellules à oxyde

solide réversibles. LaFeO_3 a attiré beaucoup d'attention dans la photocatalyse, grâce à sa stabilité structurale et chimique, sa nature non toxique et sa bande interdite allant entre 2 et 3 eV.

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la substitution cationique dans LaFeO_3 par des éléments de terres rares (Gd, Y, Nd, Sm ; dans le site du Lanthane (A)) et d'élément de transition (Cr ; dans le site du Fer (B)) sur ses propriétés structurales, morphologiques et photocatalytiques. L'objectif est d'améliorer les performances de LaFeO_3 pour la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation solaire et de mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliqués.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

- **Chapitre I** : État de l'art : ce chapitre présente une revue de la littérature sur les oxydes de type pérovskite ABO_3 , avec un accent particulier sur l'orthoferrite de Lanthane (LaFeO_3). Les principes fondamentaux de la photocatalyse hétérogène y sont également introduits.
- **Chapitre II** : Matériaux et méthodes : ce chapitre détaille les méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des matériaux dérivés du LaFeO_3 (LFO) pur et dopé. Les techniques de caractérisation structurales, morphologiques, optiques et photocatalytiques sont présentées.
- **Chapitre III** : ce chapitre présente et discute les résultats obtenus de l'étude de l'influence de la substitution cationique dans le site A et/ou B sur les propriétés structurales, morphologiques, texturales et optiques des différents catalyseurs élaborés.
- **Chapitre IV** : ce chapitre synthétise les principaux résultats de l'étude des performances photocatalytiques des oxydes mixtes $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ (pur et dopé ; avec $\text{A}(x=25\%)$: Gd, Y, Nd, Sm et $\text{B}(y=30\%)$: Cr) substitués pour la dégradation du BM. L'objectif est d'établir une corrélation entre la structure et la propriété photocatalytique, facilitant l'identification du paramètre essentiel qui améliore considérablement les performances des catalyseurs.

Ce manuscrit est terminé par une conclusion générale des principaux résultats obtenus et propose des perspectives pour des travaux futurs.

Références bibliographiques

- [1] S. Gong, Z. Xie, W. Li, X. Wu, N. Han, and Y. Chen, *Appl. Catal. B Environ.* **241**, 578 (2019).
- [2] S. Hussain and M. M. Shahid, <https://www.intechopen.com/journals/7/articles/3303>, (2024).
- [3] M. Lebid and M. Omari, *Arab J Sci Eng* **39**, 147 (2014).
- [4] G. Takalkar, R. R. Bhosale, F. AlMomani, A. Kumar, A. Banu, A. Ashok, S. Rashid, M. Khraisheh, A. Shakoor, and A. al Ashraf, *Appl. Surf. Sci.* **509**, (2020).
- [5] W. Azouzi, W. Sigle, H. Labrim, and M. Benaissa, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **104**, 104682 (2019).
- [6] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J. M. Herrmann, *Appl. Catal. B Environ.* **31**, 145 (2001).
- [7] S. Thirumalairajan, K. Girija, N. Y. Hebalkar, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, and N. Ponpandian, *RSC Adv.* **3**, 7549 (2013).
- [8] K. M. S. Khalil, A. H. Mahmoud, and M. Khairy, *Adv. Powder Technol.* **33**, 103429 (2022).
- [9] V. M. Gaikwad, J. R. Sheikh, and S. A. Acharya, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2015).
- [10] M. Kaewpanha, T. Suriwong, W. Wamae, and P. Nunocha, *J. Phys. Conf. Ser.* **1259**, (2019).
- [11] N. Abdessalem, Z. Necira, H. Menasra, S. E. Hachani, A. Achour, S. Makhloufi, R. Rahal, A. Dahri, and L. Djoudi, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2024** 1 (2024).
- [12] L. Djoudi, A. Achour, Z. Necira, M. Abba, and M. Omari, *React. Kinet. Mech. Catal.* **137**, 1141 (2024).
- [13] Y. Lu, S. Keav, V. Marchionni, G. L. Chiarello, A. Pappacena, M. Di Michiel, M. A. Newton, A. Weidenkaff, and D. Ferri, *Catal. Sci. Technol.* **4**, 2919 (2014).
- [14] H. Huang, Q. Liu, B. Lu, X. Wang, and J. Hu, *Diam. Relat. Mater.* **91**, 199 (2019).
- [15] T. Vijayaraghavan, R. Sivasubramanian, S. Hussain, and A. Ashok, *ChemistrySelect* **2**, 5570 (2017).
- [16] W. Li, F. Yang, P. Xiong, Y. Jia, J. Liu, X. Yan, and X. Chen, *J. Mater. Sci.* **54**, 7460 (2019).
- [17] H. Obayashi, Y. Sakurai, and T. Gejo, *J. Solid State Chem.* **17**, 299 (1976).
- [18] P. Ciambelli, S. Cimino, L. Lisi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, and P. Porta, *Appl. Catal. B Environ.* **33**, 193 (2001).

Chapitre I

Revue Bibliographique

Chapitre I : Revue Bibliographique

I.1. Introduction

Le présent chapitre a pour objectif de fournir un aperçu complet des pérovskites LaFeO_3 . Nous aborderons successivement leur définition, leurs propriétés physico-chimiques, les procédés de synthèse les plus couramment utilisées. Une attention particulière sera portée à leurs applications potentielles, notamment dans le domaine de la photocatalyse.

I.2. Généralités sur la structure pérovskite

Le terme "Pérovskite" provient du minéral titanate de calcium (CaTiO_3), découvert dans la nature. Ce minéral a été identifié par le géologue russe Gustav Rose, qui lui a attribué le nom honorifique de L.A. Perovski en 1839, en hommage à un ministre et minéralogiste russe de renom [1].

I.2.1. La structure d'une pérovskite

Les composés ayant la formule chimique ABO_3 adoptent une structure de type pérovskite, similaire à celle du CaTiO_3 . Dans des conditions idéales, cette structure correspond à un réseau cristallin cubique avec un groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, caractérisé par un assemblage d'octaèdres réguliers. Les cations A et B, dont les valences combinées sont égales à +6 dans un même matériau, forment un réseau cubique centré, tandis que les anions O^{2-} occupent une position dans un réseau cubique à faces centrées. Les cations A ont généralement un rayon ionique élevé (entre 1,2 et 1,6 Å), une faible valence allant de +1 à +3, et un nombre de coordination de 12 (exemples : Ba^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} , K^+). En revanche, les cations B possèdent un rayon plus faible (entre 0,6 et 0,7 Å) et un nombre de coordination de 6 (exemples : Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}). Dans cette structure, chaque ion oxygène est coordonné avec 6 cations, comprenant 2 du type B et 4 du type [2–4] (**Fig. I.1**).

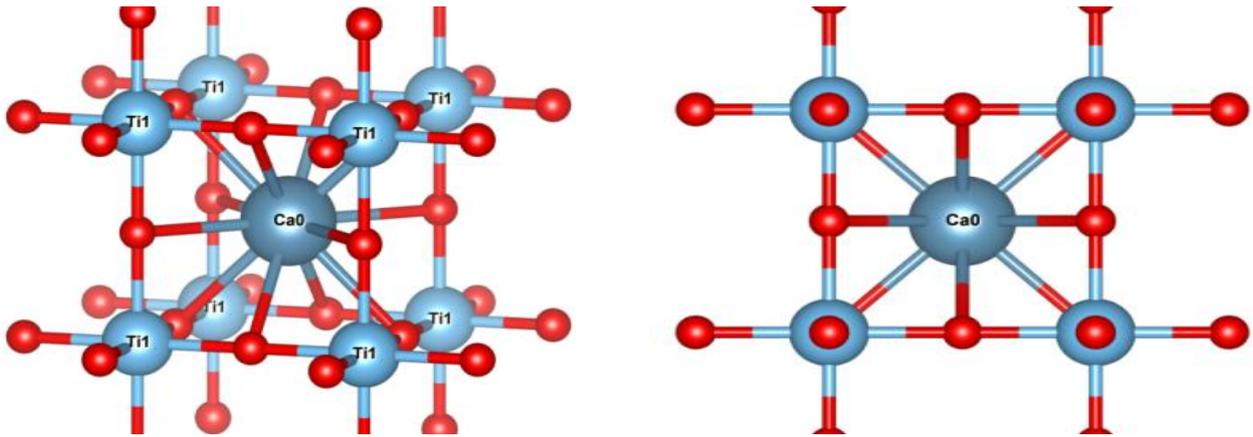


Figure I.1 : Représentation de la structure pérovskite CaTiO_3
(groupe d'espace cubique P_{m3m})

I.2.2. La stabilité des pérovskites

La stabilité d'une structure pérovskite dépend de critères stériques, en fonction des différents rayons ioniques. La taille de l'élément B doit être adéquate pour la formation des octaèdres avec l'oxygène, constituant ainsi la charpente de la structure. et la taille de l'élément A est également déterminante, car ses déformations dans cette charpente peuvent entraîner des modifications du groupe d'espace de la structure cristalline. En résumé, trois facteurs principaux influencent la stabilité de la structure pérovskite : l'ionicité des liaisons entre les anions et les cations, ainsi que le facteur de tolérance t , introduit par V. M. Goldschmidt [5]:

➤ **Le facteur de Goldschmidt**

V.M. Goldschmidt [5], a proposé une condition de stabilité et de la distorsion de la structure appelée facteur de tolérance t , qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion O par la relation suivante [6]:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad \text{Éq.I.1}$$

Selon **Shannon** et **C.T. Prewitt** [7], les rayons ioniques des cations de site A, de site B et de l'ion O^{2-} sont respectivement r_A , r_B et r_O . Ce facteur permet d'estimer l'écart de la pérovskite par rapport à la pérovskite cubique idéale.

D'après cette condition, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t

compris entre 0,85 et 1,06 , ou la structure idéale subit des déformations qui peuvent conduire à d'autres symétries tels que Hexagonal, orthorhombique ou rhomboédrique [8].

D'après J. B. Phillip et al [9] ,l'évolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance t peut être résumée comme le montre le **Tableau I.1**.

Tableau I.1 : Différentes déformations structurales en fonctions de la valeur de tolérance de Goldschmidt (t)

| Valeur de t | Symétrie observée |
|------------------|--|
| $t < 0,85$ | Passage de pérovskite à fluorine |
| $0,85 < t < 0,9$ | Orthorhombique (CaTiO ₃ , GdFeO ₃) |
| $0,9 < t < 1$ | Rhomboédrique (Na _{0,5} Bi _{0,5} TiO ₃ , BiFeO ₃) |
| $t = 1$ | Cubique (SrTiO ₃ , BaZrO ₃ ...) |
| $1 < t < 1,06$ | Hexagonal (BaTiO ₃ , NaNbO ₃) |

➤ **L'ionicité des liaisons cation anion**

L'ionicité des liaisons constitue un facteur clé dans la stabilité des pérovskites. Elle se base sur les différences d'électronégativité entre les ions présents dans la structure ABO₃. Cette différence peut être estimée à l'aide de l'échelle de Pauling, permettant d'évaluer le degré d'ionicité des liaisons. Cet aspect contribue à une meilleure compréhension de la stabilité globale de la structure cristalline de la pérovskite.

La formule suivante [9] permet de calculer l'ionicité des liaisons :

$$\delta = \frac{(X_{A-O}) + (X_{B-O})}{2} \quad \text{Éq.I.2}$$

Où ; X_{A-O} et X_{B-O} représentent respectivement les différences d'électronégativité entre les éléments A et O, et B et O.

I.3. Les orthoferrites à base de Lanthane

L'orthoferrite de Lanthane (LaFeO_3) a suscité un grand intérêt en raison de ses propriétés remarquables, attribuées à sa structure et sa morphologie uniques.

I.3.1. La structure

LaFeO_3 est un composé de type pérovskite qui cristallise dans un système orthorhombique avec des paramètres cristallographiques où $b \neq a \neq c$ et les angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Le site A est occupé par l'atome de lanthane (La), tandis que le site B est occupé par l'atome de fer (Fe) [11].

Les orthoferrites à base de lanthane sont largement utilisées dans des domaines variés tels que les piles à combustible à oxyde solide, la catalyse, et les dispositifs exploitant ses propriétés diélectriques et piézoélectriques élevées. De plus, LaFeO_3 a montré son efficacité en tant que photocatalyseur, notamment pour la dégradation de divers colorants organiques sous lumière visible [12]. Ses propriétés sont fortement influencées par la méthode de synthèse utilisée, qui affecte la structure cristalline, les performances électrochimiques, la répartition et la morphologie de la taille des particules [12]

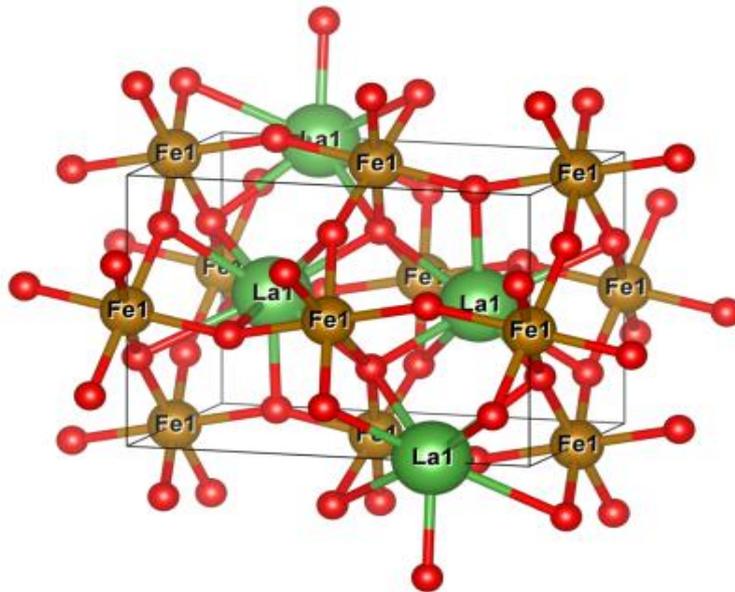


Figure I.2: Représentation de la structure pérovskite LaFeO_3

I.3.2. Propriétés et applications

De nombreuses recherches ont contribué de mettre en lumière diverses propriétés de LaFeO_3 , ouvrant la voie à plusieurs applications :

➤ Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du LaFeO_3 sont bien connues pour son comportement antiferromagnétique, qui dépend de sa structure cristallographique qui est constituée de deux unités octaédriques FeO_6 pseudo-cubiques d'interpénétration face-centrées avec un arrangement colinéaire, ainsi aucune interaction magnétique entre les ions La^{3+} non magnétiques et les ions Fe^{3+} [13]. La distorsion de l'octaèdre FeO_6 affecte la température de Néel antiferromagnétique. LaFeO_3 possède une température de Néel (TN) de 740K, la plus élevée de la famille des ortho ferrites et une très faible aimantation spontanée de 0,044 $\mu\text{B}/\text{Fe}$ [14–16]. En outre, la croissance de la surface en diminuant la taille des particules provoque un changement majeur de l'ordre magnétique en raison de la formation de spins de surface non compensés [17,18]. En revanche, le contrôle de la taille, de la morphologie et de la cristallinité de LaFeO_3 dépendent fortement de la méthode de préparation, ce qui devrait favoriser son comportement ferromagnétique.

Acharya et ses collaborateurs [19] ont reporté que l'orthoferrite de lanthane est un matériau présentant simultanément plusieurs propriétés ferroïques avec cycles d'hystérésis magnétique et électrique, dont il est possible de contrôler une caractéristique physique par l'application d'un champ extérieur. Rezanezhad et ses collaborateurs [20] ont révélé que LaFeO_3 dopé au Mn et au Nd synthétisé par la méthode hydrothermale présente un comportement ferromagnétique et que cela est lié à la taille de leurs cristallites.

Les propriétés magnétiques intéressantes de cette famille de composés, les ont conduits à être proposés, comme candidats prometteurs dans le domaine de la réfrigération magnétique [11] et comme charges potentielles pour les aimants nanocomposites polymères [12].

➤ Propriétés électriques

LaFeO_3 est un conducteur mixte de type pérovskite qui possède une conductivité électronique et ionique en raison du mouvement des lacunes d'oxygène à des températures élevées. Selon les travaux de Khetre et ses collaborateurs [21] sur des échantillons polycristallins ont démontré qu'à basse température les mécanismes de saut de polarons sont

majoritaires, tandis qu'à haute température, la conduction suit une loi d'Arrhenius assurée essentiellement par le saut des phonons. Par ailleurs, Warhnus et ses collaborateurs [22] ont démontré sur des échantillons polycristallin, un recuit prolongé à haute température, favorise la création de défauts de Schottky, qui agissent comme des accepteurs d'électrons, ce qui permet d'augmenter la conductivité.

Cependant, les propriétés de ces composés ouvrent un vaste champ d'applications potentielles dans l'industrie de la microélectronique.

➤ Propriétés optiques

La Ferrite de lanthane LaFeO_3 est un semi-conducteur dont l'estimation du gap optique a été calculée par différentes méthodes, avec des valeurs comprises entre 2 et 3 eV [23,24]. En combinant des mesures par spectroscopie, l'ellipsométrie et calculs ab initio, Scafetta et ses collaborateurs [25] ont déterminé sur des échantillons épitaxiés, le gap optique de LaFeO_3 , ainsi que Mya Theingi et ses collaborateurs [26] ont estimé le gap optique sur une poudre nanocristalline LaFeO_3 fritté à 900 °C à 2,45 eV. En outre, Moghadam et Ranjbar [27] ont trouvé que la bande interdite de LaFeO_3 égale 3 eV.

La bande interdite étroite de LaFeO_3 lui rend un candidat prometteur dans le domaine des énergies durables et solaires pour l'application en photocatalyse, cellule photovoltaïques, capteur de gaz [27,28].

➤ Propriétés catalytiques

Les oxydes pérovskite à base du métal de transition fer ont été largement étudiés ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène. Les travaux de recherche publiés dans la littérature sur les composés à base de LaFeO_3 ont montré que le fer tétravalent (Fe^{4+}) est le site actif pour la réaction d'évolution d'oxygène [29–31].

Par ailleurs, la présence du fer à l'état d'oxydation (Fe^{4+}) par addition de cations divalents sur les sites B, améliore le recouvrement entre les bandes de valence occupées 2p avec les bandes de conduction inoccupées 3d et donc augmente la conductivité. De plus, dans la structure pérovskite l'ion (Fe^{4+}) à une configuration de spin élevé $d^4 t_{2g}^3 e_g^1$ [32], c'est-à-dire le remplissage de l'orbitale e_g est proche de l'unité pour le site B. Ceci permet d'atteindre

un équilibre entre l'adsorption des réactifs et la désorption des produits intermédiaires qui aide à améliorer l'activité électrochimique [33,34].

Cependant, De nombreuses études électrochimiques ont été effectuées en milieu aqueux alcalin, concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base LaFeO_3 [35,36]. Ces études ont révélé un comportement électro catalytique très important vis-à-vis du dégagement et de réduction de l'oxygène (O_2) à température ambiante.

En effet, les études récentes ont montré que l'activité catalytique des pérovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes [37,38].

Ces matériaux sont extrêmement importants puisque, ils présentent un grand potentiel pour contribuer aux applications dans les pile à combustible solide (SOFC), les électrolytes solides,... [39–41].

➤ Propriétés photocatalytique

La photocatalyse hétérogène est un procédé basé sur la photoexcitation d'un catalyseur solide qui est un semi-conducteur avec une bande interdite comprise 1,4 et 3,8 eV, sous l'effet d'une irradiation naturelle ou artificielle afin d'obtenir la dégradation de polluants organiques en générant, des espèces radicalaires très oxydantes et réactives, permettant de décomposer une grande diversité de molécules et de minéraliser entièrement les polluants.

Parmi les matériaux photocatalytiques, les oxydes à base de LaFeO_3 se sont avéré des photocatalyseurs prometteurs et efficaces sous irradiation de la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines, les propriétés électroniques et optiques.

Cette famille de composés présente une bande interdite optique étroite qui couvre une plage de longueurs d'onde, à la fois dans l'ultraviolet et dans le visible, permettant ainsi d'utiliser une grande partie de la lumière visible de l'énergie solaire totale.

Les oxydes pérovskites à base de LaFeO_3 se sont révélés être des photocatalyseurs très prometteurs pour le traitement des contaminants organiques de l'eau [11,42,43].

LaFeO_3 nanocristallin est largement utilisé comme photocatalyseur pour la dégradation des colorants [42–47], ou il a montré une meilleure efficacité photocatalytique que celle du photocatalyseur TiO_2 (P25) en raison de sa bande interdite optique étroite [42]. **Kumar et ses**

collaborateurs [43] ont déterminé une dégradation photocatalytique du méthyle orange de 83 % durant 180 min, en utilisant des nanoparticules de LaFeO_3 .

Récemment, des études approfondies ont été menées pour développer de nouveaux catalyseurs à base de LaFeO_3 , par le dopage avec des éléments appropriés, pour augmenter les performances photocatalytiques de ce matériau de base [48–57]. Cependant, ces photocatalyseurs dopés ont nécessité une durée plus longue (>180 minutes), pour une dégradation efficace du colorant [58].

I.3.3. Les différentes méthodes de synthèse de l'orthoferrite de lanthane

Diverses méthodes de préparation de l'orthoferrite de lanthane (LaFeO_3) ont été adoptées par un grand nombre de chercheurs [59–62]. Nous allons présenter brièvement quelques voies de synthèse, les plus utilisées pour obtenir des matériaux homogènes et bien cristallisés.

➤ **Synthèse par voie solide (céramique)**

La réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus fréquentes pour la synthèse des oxydes pérovskites. Les réactifs, tels que les oxydes et les carbonates, sont mesurés en proportions stœchiométriques, puis finement broyés dans un mortier. La vitesse de réaction et l'homogénéité du produit dépendent de la taille des particules, En raison de la lenteur de la diffusion à l'état solide. Des broyages intermédiaires permettent d'améliorer la réaction. Après homogénéisation, le mélange est soumis à divers traitements thermiques à des températures inférieures au point de fusion, généralement autour de 1000°C . La réaction débute à l'interface des grains solides et se poursuit par diffusion des réactifs vers l'interface. Une augmentation de la température accélère cette diffusion, souvent l'étape limitante du processus [63,64].

➤ **Synthèse par co-précipitation**

La méthode de synthèse par co-précipitation consiste à préparer une solution de différents précurseurs (acétate, chlorure, nitrate) puis l'ajout d'une base forte de type ammoniacale (ou dérivés) ou NaOH , qui mènent à la formation d'hydroxydes ou de carbonates. Après les étapes intermédiaires de décantation, de rinçage et de filtration, le précipité est soumis à un lavage pour éliminer les agglomérats puis séché et calciné afin de le décomposer thermiquement en oxyde de type pérovskite. Les pérovskites obtenues par cette méthode de synthèse ont des surfaces spécifiques $38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [65].

Les étapes de cette synthèse sont influencées par les paramètres suivants :

- Contrôle du pH
- Mise en place des réactifs ; dans la solution de base
- Détermination de la température ambiante
- Temps d'agitation
- Température de calcination

➤ **Synthèse par sol-gel**

Hongfang Shen et ses collaborateurs [66], ont synthétisé des xérogels LaFeO_3 en utilisant des précurseurs tels que $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ainsi que de l'acide acétique, de l'acide lactique glaciale, du glycérol et de l'éthylène glycol, sans purification supplémentaire. Toutes les expériences ont été réalisées avec de l'eau ultra pure, présentant une résistivité électrique de $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans un premier temps, le $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été dissous dans de l'acide acétique glacial sous agitation magnétique vigoureuse. Parallèlement, le $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été dissous dans de l'eau avant d'y ajouter de l'acide acétique. Ensuite, la solution de nitrate ferrique a été chauffée dans un bain d'huile à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes pour évaporer l'eau. Une solution de nitrate de lanthane a ensuite été progressivement ajoutée à la solution de nitrate ferrique chauffée, toujours sous forte agitation. Les mélanges ont été maintenus à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes avant d'être laissés à refroidir naturellement à température ambiante. Finalement, de l'acide lactique, du glycérol et de l'éthylène glycol ont été ajoutés progressivement aux mélanges. Le sol obtenu a été filtré, séché dans un four infrarouge à $110 \text{ }^\circ\text{C}$, produisant un xérogel brun jaunâtre.

➤ **Synthèse par auto-combustion**

Dans cette méthode, la formation de la phase pérovskite résulte de la combustion d'un mélange de précurseurs. Le combustible, comme le saccharose, l'urée, la glycine ou l'acide citrique, est mélangé aux ions métalliques (La, Sr, Fe, Mn, etc.) pour former une résine. Celle-ci est ensuite séchée et enflammée dans un réacteur pour provoquer la combustion. Les cendres qui en résultent sont broyées afin de produire une poudre, laquelle peut être soit directement une pérovskite pure, soit nécessiter une calcination supplémentaire.

La glycine est souvent utilisée comme combustible dans ce procédé pour la production de céramiques. Une fois séchées et calcinées à une température de 500 °C, les pérovskites produites présentent des surfaces spécifiques allant de 20 à 38 m²/g. on compare ensuite les caractéristiques physiques des échantillons à celles des matériaux obtenus par d'autres techniques (comme la co-précipitation, le séchage à froid, et la céramique). Parmi ces techniques, seul le séchage à froid permet d'obtenir des surfaces spécifiques similaires. Selon le rapport entre le combustible et le précurseur, il est possible d'obtenir des surfaces spécifiques allant jusqu'à 20 m²/g [67,68].

L'ajout de sels tels que NaCl ou KCl pendant la combustion permet de diminuer la taille des agglomérats et des cristallites formés. Les cristaux obtenus ont généralement une taille de cristallite allant de 10 à 20 nm, avec des surfaces spécifiques élevées (> 15 m²/g) [69].

➤ **Synthèse par la méthode hydrothermale**

La méthode hydrothermale ; est un procédé de synthèse qui consiste en un traitement thermique sous pression, réalisé dans un autoclave qui contient une solution aqueuse d'oxydes ou d'hydroxydes. Les réactions se déroulent à des températures variant entre 100 et 350 °C, tandis que la pression dans l'autoclave peut atteindre jusqu'à 15 MPa. Il est important de noter que la pression dépend du volume de remplissage de l'autoclave, de la température de chauffage et des substances utilisées.

Parmi les autres facteurs influençant cette méthode, on retrouve le temps de réaction, la température, le pH, ainsi que la nature des réactifs. Bien que la synthèse hydrothermale présente certains avantages, elle comporte également des inconvénients en raison de la complexité des variables en jeu : les réactifs, les conditions de température et de pression, la durée de la réaction, ainsi que le pH du milieu. Contrairement aux méthodes plus traditionnelles ou à la méthode sol-gel, qui opèrent à des températures plus basses et permettent un dépôt plus rapide, cette technique permet de produire des phases stables à des températures et des pressions élevées. Elle offre également l'avantage de produire des particules ultrafines, sans nécessiter de broyage [70].

I.3.4. Études antérieures sur les orthoferrites à base de Lanthane

De nombreuses recherches ont été effectuées sur l'orthoferrites à base de Lanthane (LaFeO_3), afin d'étudier l'effet de la substitution dans le site A (Lanthane : La), B (Fer : Fe) ou A(La)/B(Fe), sur les propriétés électriques, optiques et magnétiques.

R.J. Wiglusz et al. [71] ont synthétisé des nanoparticules de pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($x=0$ à 1) par auto-combustion. Les matériaux obtenus se cristallisent dans un groupe spatial orthorhombique Pnma. La réduction du volume cellulaire unitaire, liée à la diminution du rayon ionique du site A, s'explique par l'augmentation de la concentration en Gd^{3+} . L'étude inclut également une caractérisation magnétique afin de comprendre le comportement magnétique de cette série.

Gloria Elena et al. [72] ont préparé une pérovskite de composition $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3,8}$ par la méthode sol-gel de Pechini à quatre températures différentes : 600°C , 700°C , 800°C et à $T=900^\circ\text{C}$. L'analyse par DRX et raffinement de Rietveld montre que tous les échantillons possèdent un paramètre cellulaire identique ($a = 3,89 \text{ \AA}$, structure cubique). La taille des cristaux a augmenté de 21 à 46 nm lorsque la température de calcination passe de 600°C à 900°C . En évaluant l'activité photocatalytique sous irradiation UV et solaire pour la dégradation du noir réactif 5 (RB5), ils ont observé que la photo-activité diminue avec l'augmentation de la température, probablement due à une perte de porosité et à une réduction de la surface spécifique.

M. Kaewpanha et al. [20] ont synthétisé des pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6$ et $0,8$) en utilisant les procédés sol-gel et l'auto-combustion. Ils ont étudié l'influence de la teneur en Sr sur la structure et la morphologie du LaFeO_3 . L'augmentation de la concentration en Sr a montré un effet limité sur la taille et la morphologie des particules, n'affectant principalement que le mode d'étirement des liaisons Fe-O.

Hongfang Shen et al. [73] ont synthétisé des nanoparticules de pérovskite LaFeO_3 à structure orthorhombique en utilisant la méthode sol-gel et une calcination par micro-ondes sous vide. Ils ont observé que cette technique réduit efficacement le temps de cristallisation des nanoparticules et améliore leur efficacité photocatalytique pour la dégradation de colorants organiques comme le méthyle orange et le bleu de méthyle.

Orawan et al. [12] ont synthétisé avec succès des nanoparticules de LaFeO_3 à l'aide d'un plasma micro-ondes et d'une calcination à haute température (700-1000 °C). L'échantillon calciné à 900 °C a montré la meilleure photo-dégradation de la rhodamine B (77,8 %), en raison d'un rétrécissement de la bande interdite, d'un degré élevé de cristallinité et d'une meilleure adsorption de l'oxygène.

A. Boulahouache et al. [74] ont synthétisé du LaFeO_3 par sol-gel. L'analyse de la magnétisation à T ambiante a révélé un comportement magnétique avec une magnétisation à saturation de 0,14 emu/g, due à la présence d'électrons 3d localisés. Ce matériau présente également des propriétés semi-conductrices avec une bande interdite étroite de 2,08 eV, permettant d'exploiter une large part du spectre solaire.

Suram Singh et al. [75] ont fabriqué des nanoparticules de LaFeO_3 par combustion. Ces nanoparticules présentent une structure orthorhombique, avec une granulométrie plus fine et une surface spécifique plus grande lorsque l'urée est utilisée comme combustible, en comparaison avec l'alcool polyvinylique. Le comportement antiferromagnétique des nanoparticules est principalement attribué aux interactions de super échange $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$.

A. Sehrish et al. [76] ont rapporté que les composés LaFeO_3 dopé au Cr par voie microémulsion les propriétés diélectriques, ferroélectriques et photocatalytiques ont été améliorées.

Lin et al. [77] ont rapporté que les catalyseurs de LaFeO_3 dopés par Ba et Mg préparés par la voie sol-gel, présentent une excellente performance catalytique.

Choudhary et al. [78] ont trouvé également, que les catalyseurs LaFeO_3 dopés par Ag et Co préparés via la méthode de co-précipitation présentent une excellente activité photocatalytiques.

E. Omari et al. [69] ont montré que les catalyseurs à base de LaFeO_3 dopés au Co et au Zn, préparés par la méthode sol-gel, présentent de meilleures propriétés électrocatalytiques.

Hu et al. [79] ont indiqué que les catalyseurs de LaFeO_3 dopés par Ca, Sr et Ba présentent des performances électrocatalytiques remarquables.

Dhiman and Singha [80] ont démontré que les catalyseurs LaFeO_3 dopés aux terres rares (Eu, Gd, Dy, Nd) préparés via la voie sol-gel, présentent une excellente activité photocatalytiques.

I.4. Généralités sur les colorants

I.4.1. Définition

Un colorant est un produit chimique coloré capable de teindre des substances qui sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Actuellement, la plupart des colorants utilisés proviennent des hydrocarbures présents dans le goudron de houille [81].

Les composés colorés capable d'absorber les radiations lumineuses dans le spectre visible (400 nm-750 nm). Ils possèdent des groupements, appelés chromophores, qui leur donnent la couleur et des groupements auxochromes, qui permettent leur fixation sur un support. Les chromophores sont des systèmes conjugués de liaisons π ou des complexes de métaux de transition, et la coloration correspond aux différentes transitions qui peuvent survenir après l'absorption du rayonnement lumineux entre les différents niveaux d'énergie propres à chaque molécule [82].

I.4.2. Les catégories des colorants

On peut classer les colorants en fonction d'une classification chimique ou d'une classification tinctoriale.

- La classification chimique repose sur la composition chimique du colorant, plus précisément sur la nature de son groupe chromophore.
- La classification tinctoriale repose sur la manière dont la couleur est utilisée, ce qui dépend à son tour du groupe auxochrome [83].

Tableau. I.2 : Les différentes classes des colorants

| Classification chimique | Classification tinctoriale |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ Les colorants anthraquinoniques ➤ Les colorants indigoïdes ➤ Les colorants xanthène ➤ Les phtalocyanines ➤ Les colorants nitrés et nitrosés | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Les colorants acides ou anioniques. ➤ Les colorants basiques ou cationiques ➤ Les colorants de cuve ➤ Les colorants directs ➤ Les colorants à mordants ➤ Les colorants ou azoïques insolubles ➤ Les colorants réactifs ➤ Les colorants disperses. |

I.4.3. L'utilisation et l'application des colorants

On utilise les colorants dans presque tous les secteurs : ils sont employés pour imprimer et teindre les fibres textiles, les papiers, les cuirs, les fourrures, les bois, les matières plastiques et les élastomères.

Ils sont également utilisés pour fabriquer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et comme additifs pour colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques différents.

Ils sont employés dans le domaine de la cosmétique, de la coloration des métaux (aluminium anodisé), de la photographie (sensibilisateurs), de la biologie (coloration des préparations microscopiques), des indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont utilisés dans le domaine de la thérapeutique (antiseptiques, malaria, etc.) [84].

I.5. La photocatalyse hétérogène

I.5.1. Définition

La photocatalyse hétérogène est une transformation (accélération) de la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement envisageable sous l'influence de la lumière en présence d'une substance, connue sous le nom de photocatalyseur. En général, le photocatalyseur est présent en quantité plus faible que les réactifs, car il n'est pas consommé par la réaction et doit rester constant à la fin de celle-ci [85].

Le photocatalyseur est une substance semi-conductrice de type oxyde ou sulfure, qui peut absorber les photons dont l'énergie dépasse ou égale sa largeur de bande interdite ($h\nu \geq E_g$). Différents oxydes métalliques peuvent servir de catalyseurs tels que le ZrO_2 , le SnO_2 , le TiO_2 , le WO_3 , le Fe_2O_3 et le CdS .

La photocatalyse hétérogène peut être réalisée en cinq étapes distinctes, tout comme toute autre catalyse hétérogène [86].

- La matière polluante se diffuse du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur.
- Adsorption sur la surface du catalyseur.
- Réactions de réduction d'oxyde en surface.
- Le produit de la réaction est dissous.
- Le produit est diffusé vers le milieu liquide (dans une phase homogène) [87].

I.5.2. Principe de la photocatalyse hétérogène

On peut décrire le processus de dégradation par la photocatalyse hétérogène en utilisant les étapes principales suivantes :

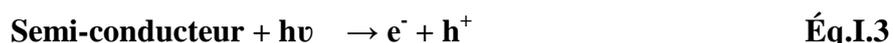
➤ Adsorption à l'obscurité

L'objectif de l'adsorption des réactifs à la surface du photo-catalyseur est de trouver un équilibre entre l'adsorption et la désorption, et de déterminer la quantité adsorbée. Cette étape revêt une grande importance car le processus de dégradation se déroule à la surface du semi-conducteur, ce qui peut avoir un impact sur l'absorbance des photons et/ou modifier les caractéristiques de surface du solide [88,89].

➤ Activation du semi-conducteur

L'activation d'un semi-conducteur par photocatalyse hétérogène repose sur l'absorption d'irradiations naturelles ou artificielles dont l'énergie dépasse ou égale l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

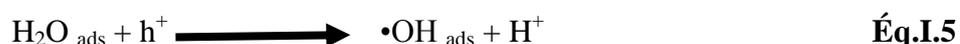
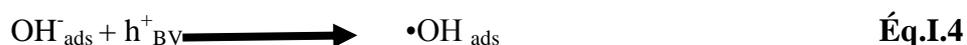
Quand les photons excitent le semi-conducteur, un électron est photo-libéré en passant de l'orbitale occupée la plus haute énergie de la bande de valence (BV) à l'orbitale non occupée la plus basse énergie de la bande de conduction (BC). Dans le matériau, cette transition crée une paire électron-trou (e^-/h^+) (Éq.I.3) [89].



➤ Réactions d'oxydoréductions

Les propriétés oxydo-réductrices du solide sont obtenues grâce au trou d'oxydation, ce qui provoque des réactions avec les polluants adsorbés sur la surface du photo-catalyseur. Ces espèces adsorbées sont soumises à des réactions d'oxydoréduction qui créent différents radicaux [88].

La réaction entre le trou h^+ et des molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur peut entraîner la formation de radicaux hydroxyles :



Selon la réaction suivante [90], l'électron présent dans la bande de conduction peut réagir avec l'oxygène adsorbé sur la surface du photocatalyseur afin de créer le radical anion superoxyde ($O_2^{\cdot-}$).



La concentration en oxygène dissous est un facteur limitant de la réaction photocatalytique, car elle empêche la recombinaison e^-/h^+ [88]. Finalement, le polluant « P » (molécules organiques) a la capacité de provoquer la dégradation oxydante, ce qui peut entraîner une minéralisation totale [87,91].



La recombinaison électron/trou est un facteur qui restreint l'efficacité du traitement par photocatalyse hétérogène [87].

➤ Désorption des sous-produits

Les sous-produits d'oxydation résultant de la dégradation de la molécule du polluant sont désorbés et diffusés dans la solution.

Les étapes mentionnées précédemment peuvent être synthétisées dans la **Figure I.3**.

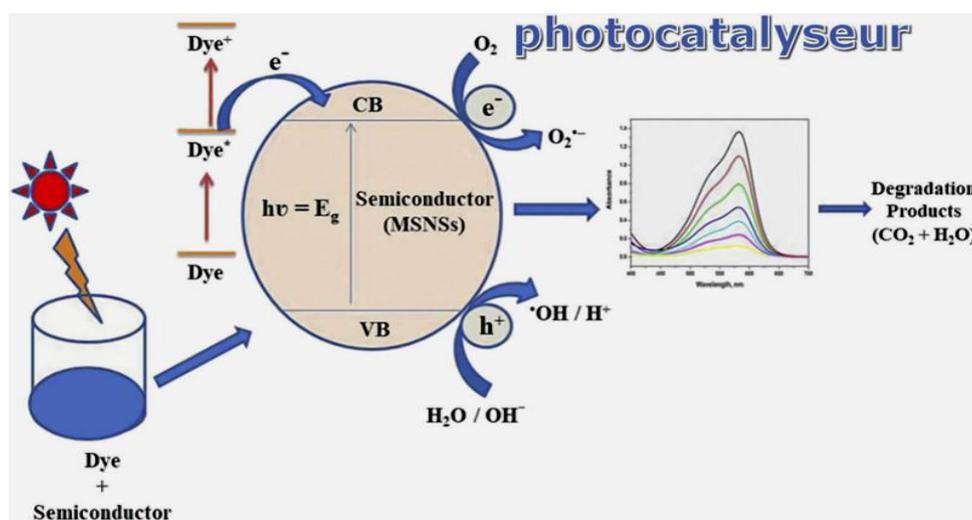


Figure. I.3 : Principe de la photocatalyse hétérogène

I.5.3. Cinétique de réaction photocatalytique

Divers modèles ont été développés afin de décrire la cinétique de la dégradation photocatalytique. Cependant, le modèle cinétique de Langmuir–Hinshelwood (L–H) est le plus utilisé pour décrire la dégradation photocatalytique de la plupart des polluants, en particulier celle des colorants [92,93]. Le modèle de Langmuir–Hinshelwood (L–H) propose que :

- ↪ A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption à la surface du catalyseur reste stable;
- ↪ Une seule molécule est adsorbée sur chaque site ;
- ↪ La quantité d'énergie requise pour adsorber chaque molécule sur chaque site est identique, et cela, indépendamment du recouvrement de la surface;
- ↪ Aucune interaction n'a lieu entre molécules adsorbées;
- ↪ La vitesse d'adsorption du réactif dépasse tout potentiel de réaction chimique présent dans le milieu;
- ↪ L'occupation des sites d'adsorption par les molécules est une opération réversible.

Le modèle Langmuir–Hinshelwood (L–H) est relié à la concentration initiale en polluant par l'équation ci-dessous, relie le modèle Langmuir-Hinshelwood (L–H) à la concentration initiale en polluant :

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{KkC}{1+KC} \quad \text{Éq.I.5}$$

Avec, r est la vitesse de dégradation du réactif, C est la concentration du réactif, t est la durée d'illumination, k est la constante de vitesse de réaction observée, et K est le coefficient d'adsorption du réactif [93–95] .

I.5.4 Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

➤ Influence de la masse du photocatalyseur

La vitesse initiale de la réaction est directement liée à la quantité de catalyseur employée. Toutefois, dès qu'une concentration en catalyseur est établie, la vitesse de la réaction devient indépendamment de la quantité de catalyseur [96]. Ce seuil varie en fonction de la configuration et des conditions de fonctionnement du photo-réacteur. Effectivement, pour une quantité précise de catalyseur, il est essentiel de bien identifier la surface réellement

irradiée par le catalyseur ; lorsque la quantité de catalyseur est très importante, la lumière peut difficilement atteindre le cœur du réacteur.

➤ **Influence de la surface spécifique et de la taille des particules**

L'efficacité photocatalytique est directement liée à la taille des particules, qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique. Selon la littérature [97], il est suggéré que la réduction de la taille des particules réduit la probabilité de recombinaison des paires électrons trous. Ismat et ses collaborateurs [98] ont étudié la dégradation de solutions de 2-chlorophénol sous irradiation UV, en utilisant une couche de TiO₂ anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17, 23 nm). Les chercheurs ont découvert une photo-réactivité accrue de l'anatase à une longueur d'onde de 17nm.

➤ **Influence de la concentration du polluant**

En règle générale, la vitesse de la réaction est liée à la concentration des réactifs. Effectivement, à mesure que la concentration initiale du polluant augmente, celle des sous-produits augmentera également, ce qui entraîne une réduction de la vitesse de dégradation. La concurrence entre tous ces composés entraîne une adsorption compétitive, ce qui peut restreindre l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [99].

➤ **Influence du flux lumineux**

Les photons jouent un rôle essentiel dans l'activité photocatalytique, ce qui a un impact direct sur la vitesse de réaction. Il a été établi que pour tout type de réactions photocatalytiques, la vitesse de réaction est proportionnelle à l'énergie d'exposition [86]. Ollis et ses collaborateurs [100] ont étudié l'effet du flux lumineux sur la cinétique du processus photocatalytique en milieu colloïdal; ils concluent que pour un faible flux photonique, la dégradation est proportionnelle à l'énergie lumineuse. Pour un flux plus grand, la dégradation est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie. Cette transition résulte de la prédominance des phénomènes de recombinaison des paires électrons/trous. Alors que, pour des intensités lumineuses plus grandes, la vitesse de dégradation devient indépendante du flux de photons et un système gouverné par le transfert de masse se produit [101].

➤ **Influence de pH**

L'importance du pH dans les réactions photo-catalytiques réside dans son impact sur la charge du catalyseur et les espèces présentes dans les composés à oxyder (qu'ils soient dissociés ou moléculaires) [102]. Lorsqu'il s'agit de photocatalyseurs en suspension, le pH joue un rôle crucial sur la répartition des charges à la surface du photocatalyseur et la taille des agrégats formés. Le pH où l'oxyde n'a aucune charge de surface est appelé point de charge nulle ou point isoélectrique (PHPZC) [103].

Les radicaux OH^\cdot peuvent être créés, lors de la réaction qui se produit entre les trous et les ions hydroxyde. On considère, que Les trous sont les espèces oxydantes majoritaires à un pH acide, tandis que les radicaux hydroxyles sont prédominants à un pH basique [93,104] . Il est logique que ce constat favorise l'efficacité du processus photocatalytique à un pH élevé [96]. Le pH influe sur l'adsorption des colorants, ce qui entraîne une modification de leur vitesse de dégradation.

➤ **Influence de l'oxygène dissous**

Selon le principe de la photocatalyse hétérogène, l'oxygène présent dans la solution est un élément positif car il réduit les risques de recombinaison trou/électron. Selon Simon et ses collaborateurs, une fois que tout l'oxygène a été utilisé, le processus s'interrompt. Toutefois, si l'oxygène est réintroduit dans le milieu, la réaction reprend. Il n'est pas nécessaire d'injecter de l'oxygène dans le réacteur. Effectivement, l'eau peut être oxygénée grâce à son agitation et à son échange avec l'air [102].

➤ **Influence de la température**

Le processus photocatalytique n'est pas chauffé, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. La plupart des réactions photo-réactions sont insensibles aux légères fluctuations de température. La baisse de la température encourage l'adsorption, qui est un processus exothermique spontané. En revanche, lorsque la température dépasse 80°C , l'adsorption exothermique des polluants est diminuée [88].

I.5.5. Avantages de la photocatalyse et ses applications

En raison de sa capacité à détruire des molécules, les utilisations de la photocatalyse ont connu un développement récent. Plusieurs entreprises spécialisées dans le traitement des eaux offrent des systèmes qui utilisent cette méthode. Il s'agit principalement de réacteurs utilisés

pour épurer les effluents phytosanitaires provenant de l'industrie agricole. Une autre application de la photocatalyse hétérogène consiste à purifier l'air et à désodoriser les espaces confinés tels que les rames de métro et les lieux publics [105] . Dans le domaine industriel, on utilise le principe de la photocatalyse pour fabriquer des verres autonettoyants. L'application de couches de peinture à base de TiO_2 sur les façades des bâtiments permet leur auto-entretien [106].

Le processus photocatalytique en tant que processus écologique présente de nombreux avantages par rapport à certaines technologies existantes :

- Une technologie qui n'est pas sélective et destructive.
- La possibilité de minéraliser une variété étendue de composés organiques dans l'eau et l'air, avec une minéralisation complète envisageable.
- L'irradiation photonique entraîne la réaction photocatalytique, qui peut se produire à température ambiante et à pression atmosphérique, avec une installation simple et abordable.
- Catalyseur non toxique, disponible sous diverses formes physiques, à prix abordable.
- Elle fonctionne avec de faibles niveaux de polluants [86] .

Références Bibliographiques

- [1] C. Perca, Thèse de Doctorat. Université Paris Sud - Paris XI, 2005.
- [2] H. Lidjici, Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine, 2011.
- [3] R. Roukos, Thèse de Doctorat. Université de Bourgogne, 2017.
- [4] O. Ben Mya, Thèse de Doctorat. Université de Biskra., 2015.
- [5] B. Abdelhakim, Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra ., n.d.
- [6] A. Bouhenna, O. Zeggai, M. Belarbi, A. Ouledabbes, S. Khettaf, and H. Mouloudj, ECS J. Solid State Sci. Technol. **13**, (2024).
- [7] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **25**, 925 (1969).
- [8] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori, **94**, (2000).
- [9] H. Menasra, Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra., 2015.
- [10] Z. Necira, Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra., 2018.
- [11] M. Ismael and M. Wark, Catalysts **9**, (2019).
- [12] O. Wiranwetchayan, S. Promnopas, S. Phadungdhitidhada, A. Phuruangrat, T. Thongtem, P. Singjai, and S. Thongtem, Ceram. Int. **45**, 4802 (2019).
- [13] D. Treves, Phys. Rev. **125**, 1843 (1962).
- [14] J. B. Goodenough, Reports Prog. Phys. **67**, 1915 (2004).
- [15] J. W. Seo, E. E. Fullerton, F. Nolting, A. Scholl, J. Fompeyrine, and J. P. Locquet, J. Phys. Condens. Matter **20**, 264014 (2008).
- [16] H. J. Shin, J. S. Kim, K. W. Jeong, J. H. Kim, N. Lee, and Y. J. Choi, Sci. Reports 2023 131 **13**, 1 (2023).
- [17] S. Phokha, S. Pinitsoontorn, S. Rujirawat, and S. Maensiri, Phys. B Condens. Matter **476**, 55 (2015).
- [18] J. H. Jeong, C. G. Song, K. H. Kim, W. Sigmund, and J. W. Yoon, J. Alloys Compd.

- 749**, 599 (2018).
- [19] S. Acharya, J. Mondal, S. Ghosh, S. K. Roy, and P. K. Chakrabarti, *Mater. Lett.* **64**, 415 (2010).
- [20] M. Kaewpanha, T. Suriwong, W. Wamae, and P. Nunocha, *J. Phys. Conf. Ser.* **1259**, (2019).
- [21] S. M. Khetre, H. V. Jadhav, P. N. Jagadale, S. R. Kulal, and S. R. Bamane, *Pelagia Res. Libr. Adv. Appl. Sci. Res.* **2**, 503 (2011).
- [22] S. H. Chung, K. C. Chiu, and J. H. Jean, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8498 (2008).
- [23] M. D. Scafetta, A. M. Cordi, J. M. Rondinelli, and S. J. May, **505502**, (n.d.).
- [24] T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **48**, 17006 (1993).
- [25] M. D. Scafetta, A. M. Cordi, J. M. Rondinelli, and S. J. May, *J. Phys. Condens. Matter* **26**, (2014).
- [26] M. Theingi, K. T. Tun, and N. N. Aung, *SciMedicine J.* **1**, 151 (2019).
- [27] L. Nejati Moghadam and Z. Rashidi Ranjbar, *J. Alloys Compd.* **785**, 117 (2019).
- [28] W. Azouzi, W. Sigle, H. Labrim, and M. Benaissa, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **104**, 104682 (2019).
- [29] M. Kinoshita, I. Yamada, S. Kawaguchi, K. Oka, and S. Yagi, *Mater. Trans.* **61**, 1507 (2020).
- [30] T. Takashima, K. Ishikawa, and H. Irie, *Chem. Commun.* **52**, 14015 (2016).
- [31] T. Takashima, S. Hemmi, Q. Liu, and H. Irie, (2020).
- [32] M. Takano, T. Okita, N. Nakayama, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **73**, 140 (1988).
- [33] J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Science* **334**, 1383 (2011).
- [34] J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Nat. Chem.* **3**, 546 (2011).

- [35] M. Lebid and M. Omari, Arab J Sci Eng **39**, 147 (2014).
- [36] A. Ashok, A. Kumar, R. R. Bhosale, F. Almomani, S. S. Malik, S. Suslov, and F. Tarlochan, J. Electroanal. Chem. **809**, 22 (2018).
- [37] E. Omari and M. Omari, J. Sol-Gel Sci. Technol. **96**, 219 (2020).
- [38] X. Gao, Z. Sun, J. Ran, J. Li, J. Zhang, and D. Gao, Sci. Rep. **10**, (2020).
- [39] Z. Li, L. Lv, J. Wang, X. Ao, Y. Ruan, D. Zha, G. Hong, Q. Wu, Y. Lan, C. Wang, J. Jiang, and M. Liu, Nano Energy **47**, 199 (2018).
- [40] S. Ajmal, I. Bibi, F. Majid, S. Ata, K. Kamran, K. Jilani, S. Nouren, S. Kamal, A. Ali, and M. Iqbal, J. Mater. Res. Technol. **8**, 4831 (2019).
- [41] M. Sukumar, L. J. Kennedy, J. J. Vijaya, B. Al-Najar, and M. Bououdina, Mater. Sci. Semicond. Process. **100**, 225 (2019).
- [42] P. Tang, Y. Tong, H. Chen, F. Cao, and G. Pan, Curr. Appl. Phys. **13**, 340 (2013).
- [43] R. Dhinesh Kumar and R. Jayavel, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **25**, 3953 (2014).
- [44] S. Thirumalairajan, K. Girija, V. R. Mastelaro, and N. Ponpandian, New J. Chem. **38**, 5480 (2014).
- [45] S. Thirumalairajan, K. Girija, I. Ganesh, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, A. Balamurugan, and N. Ponpandian, Chem. Eng. J. **209**, 420 (2012).
- [46] S. Li, L. Jing, W. Fu, L. Yang, B. Xin, and H. Fu, Mater. Res. Bull. **42**, 203 (2007).
- [47] S. Thirumalairajan, K. Girija, N. Y. Hebalkar, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, and N. Ponpandian, RSC Adv. **3**, 7549 (2013).
- [48] L. Hou, G. Sun, K. Liu, Y. Li, and F. Gao, J. Sol-Gel Sci. Technol. **40**, 9 (2006).
- [49] H. Wu, R. Hu, T. Zhou, C. Li, W. Meng, and J. Yang, CrystEngComm **17**, 3859 (2015).
- [50] J. Li, X. Pan, Y. Xu, L. Jia, X. Yi, and W. Fang, Int. J. Hydrogen Energy **40**, 13918 (2015).
- [51] A. Eyssler, P. Mandaliev, A. Winkler, P. Hug, O. Safonova, R. Figi, A. Weidenkaff,

- and D. Ferri, *J. Phys. Chem. C* **114**, 4584 (2010).
- [52] Q. Peng, B. Shan, Y. Wen, and R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 15423 (2015).
- [53] X. P. Xiang, L. H. Zhao, B. T. Teng, J. J. Lang, X. Hu, T. Li, Y. A. Fang, M. F. Luo, and J. J. Lin, *Appl. Surf. Sci.* **276**, 328 (2013).
- [54] I. Natali, F. Fontana, R. Passalacqua, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, F. Parrino, and L. Palmisano, *Electrochim. Acta* **109**, 710 (2013).
- [55] J. K. Li, X. Liu, L. Q. Huang, and Y. X. Wang, *Wuji Cailiao Xuebao/Journal Inorg. Mater.* **30**, 1223 (2015).
- [56] G. Iervolino, V. Vaiano, D. Sannino, L. Rizzo, and V. Palma, *Appl. Catal. B Environ.* **207**, 182 (2017).
- [57] B. Gilbert, C. Frandsen, E. R. Maxey, and D. M. Sherman, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Phys.* **79**, 035108 (2009).
- [58] T. Vijayaraghavan, M. Bradha, P. Babu, K. M. Parida, G. Ramadoss, S. Vadivel, R. Selvakumar, and A. Ashok, *J. Phys. Chem. Solids* **140**, 109377 (2020).
- [59] X. Li and Z. Q. Duan, *Mater. Lett.* **89**, 262 (2012).
- [60] G. Jia, H. You, M. Yang, L. Zhang, and H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **113**, 16638 (2009).
- [61] X. Wang, Y. Zhang, and Z. Wu, *Mater. Lett.* **64**, 486 (2010).
- [62] A. E. Henkes, J. C. Bauer, A. K. Sra, R. D. Johnson, R. E. Cable, and R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **18**, 567 (2006).
- [63] A. G. Murillo, Thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon I (2002)., 2002.
- [64] M. Benchikhi, Thèse de doctorat. Université de Toulouse 3, 2012.
- [65] R. E. G. Van Hal, J. C. T. Eijkel, and P. Bergveld, *Adv. Colloid Interface Sci.* **69**, 31 (1996).
- [66] H. Shen, T. Xue, Y. Wang, G. Cao, Y. Lu, and G. Fang, *Mater. Res. Bull.* **84**, 15 (2016).
- [67] D. A. Fumo, M. R. Morelli, and A. M. Segadães, *Mater. Res. Bull.* **31**, 1243 (1996).

- [68] Z. X. Wei, L. Wei, L. Gong, Y. Wang, and C. W. Hu, *J. Hazard. Mater.* **177**, 554 (2010).
- [69] E. Omari, M. Omari, and D. Barkat, *Polyhedron* **156**, 116 (2018).
- [70] G. Abdelmadjid, Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra (2022).
- [71] R. J. Wiglusz, G. Boulon, Y. Guyot, M. Guzik, D. Hreniak, and W. Strek, *Dalt. Trans.* **43**, 7752 (2014).
- [72] G. E. de la Huerta-Hernández, J. Chávez-Carvayar, T. Rodríguez-Flores, I. Castro-Cisneros, A. Reyes-Montero, and I. Hernández-Pérez, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **30**, 102986 (2023).
- [73] H. Shen, T. Xue, Y. Wang, G. Cao, Y. Lu, and G. Fang, *Mater. Res. Bull.* **84**, 15 (2016).
- [74] A. Boulahouache, M. Benlembarek, N. Salhi, A. M. Djaballah, C. Rabia, and M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy* (2023).
- [75] S. Singh and D. Singh, *Indian J. Chem.* **56**, 1041 (2017).
- [76] S. Abbas, I. Bibi, F. Majid, S. Ata, S. M. Ibrahim, S. Kamal, M. Sultan, K. Jilani, S. Iqbal, and M. Iqbal, *Int. J. Chem. React. Eng.* **18**, 1 (2020).
- [77] Q. Lin, J. Lin, X. Yang, Y. He, L. Wang, and J. Dong, *Ceram. Int.* **45**, 3333 (2019).
- [78] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, and S. G. Pataskar, *Fuel* **78**, 919 (1999).
- [79] S. Hu, L. Zhang, H. Liu, Z. Cao, W. Yu, X. Zhu, and W. Yang, *J. Power Sources* **443**, 227268 (2019).
- [80] M. Dhiman and S. Singhal, *J. Rare Earths* **37**, 1279 (2019).
- [81] H. Ben Mansour, U. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, *Rev. Des Sci. l'Eau* **24**, 209 (2011).
- [82] C. A. Levitan, J. Ren, A. T. Woods, S. Boesveldt, J. S. Chan, K. J. McKenzie, M. Dodson, J. A. Levin, C. X. R. Leong, and J. J. F. Van Den Bosch, *PLoS One* **9**, e101651 (2014).

- [83] M. A. Gouda, H. F. Eldien, M. M. Girges, and M. A. Berghot, *J. Saudi Chem. Soc.* **20**, 151 (2016).
- [84] I. Mourtzinou, P. Prodromidis, S. Grigorakis, D. P. Makris, C. G. Biliaderis, and T. Moschakis, *Electrophoresis* **39**, 1975 (2018).
- [85] M. Guinset, Ref TIP142WEB - “Chimie Verte” (2005).
- [86] J. M. Herrmann, *Catal. Today* **53**, 115 (1999).
- [87] C. Minero and D. Vione, *Appl. Catal. B Environ.* **67**, 257 (2006).
- [88] N. Fessi, Thèse de Doctorat .Université de GABES (Tunisie)., 2019.
- [89] R. Huchon, Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I., 2007.
- [90] C. G. Joseph, G. Li Puma, A. Bono, and D. Krishnaiah, *Ultrason. Sonochem.* **16**, 583 (2009).
- [91] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, *Water Res.* **44**, 2997 (2010).
- [92] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, *Appl. Catal. B Environ.* **49**, 1 (2004).
- [93] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J. M. Herrmann, *Appl. Catal. B Environ.* **31**, 145 (2001).
- [94] W. Z. Tang and Huren An, *Chemosphere* **31**, 4157 (1995).
- [95] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, and J. M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **158**, 27 (2003).
- [96] A. Mills and S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **108**, 1 (1997).
- [97] G. Rothenberger, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone, and D. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8054 (1985).
- [98] D. D. and M. B. S. Ismat Shah, C.P. Huang, J. G. Chen, in *NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference* (2003), pp. 16–18.
- [99] L. V. Hoang, Thèse de Doctorat. Université de Poitiers, Ecole National Supérieur d’Ingénieur de Poitiers., 2009.

- [100] D. F. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1522 (1991).
- [101] M. E. M. Zekri, Thèse de Doctorat. Université Paris Sud - Paris XI., 2012.
- [102] I. J. C. Simon, *Rev. Sci. Des ISILF* **22**, 18 (2008).
- [103] K. Madoui, Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas – Sétif 1., 2019.
- [104] I. Poulios and I. Tsachpinis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **74**, 349 (1999).
- [105] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2664 (2007).
- [106] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, and A. Fujishima, *Electrochim. Acta* **84**, 103 (2012).

Chapitre II

Protocole de Synthèse et

Techniques de Caractérisation

Chapitre II : Protocole de Synthèse et Techniques de Caractérisation

II.1. Introduction

Ce chapitre débute par la présentation de la méthode utilisée pour la synthèse et la mise en forme des oxydes de fer à structure pérovskite, suivie d'une description des différentes techniques de caractérisation physico-chimique appliquées dans ce travail de thèse. Ces techniques sont essentielles pour évaluer les propriétés structurales, microstructurales, morphologiques et optiques des oxydes synthétisés. Les caractéristiques des oxydes mixtes de type pérovskite ne dépendent pas uniquement de leur composition, mais aussi des méthodes et conditions de synthèse, tels que la température de synthèse. Ces paramètres influencent divers aspects, tels que la texture, la morphologie, la taille des cristallites et la surface spécifique de la pérovskite.

Plusieurs méthodes chimiques sont couramment utilisées pour synthétiser les orthoferrites de lanthane à structure pérovskite, visant à obtenir une homogénéité optimale et des particules à l'échelle nanométrique. Parmi ces méthodes, on trouve la voie sol-gel, la co-précipitation, la synthèse hydrothermale et la synthèse par réaction à l'état solide (méthode céramique). Dans le cadre de cette recherche, la méthode céramique se révèle particulièrement appropriée pour la fabrication de nano-catalyseurs, à cause de son coût relativement faible et de sa simplicité.

II.2. Synthèse par réaction à l'état solide (méthode conventionnelle)

La synthèse des oxydes mixtes par voie solide est un procédé simple à mettre en œuvre, largement employé tant dans les laboratoires que dans l'industrie. Ce processus consiste à mélanger des solides précurseurs en poudre à des températures inférieures à leurs points de fusion, permettant ainsi aux réactions de se produire dans l'état solide. Les réactions se déroulent à l'interface des réactifs et se réalisent par diffusion des espèces réactives depuis le cœur des grains vers l'interface. L'augmentation de la température favorise cette diffusion, souvent considérée comme l'étape limitante du processus. Malgré sa large utilisation, cette méthode présente quelques inconvénients [1]:

- Elle nécessite des températures élevées, entraînant une consommation importante d'énergie.
- Les réactions à l'état solide peuvent être lentes et dépendent du cycle thermique employé.
- La composition du produit final peut présenter une hétérogénéité.

Pour surmonter ces problèmes, il est essentiel que les matériaux de départ soient finement broyés et compactés afin d'augmenter les surfaces de réaction et de réduire la distance de diffusion des réactifs.

II.3. Choix des matériaux et des dopants

Dans cette étude, nous avons synthétisé divers composés de LaFeO_3 , pur et dopé, en utilisant un mélange d'oxydes par la méthode céramique. Nous avons effectué une substitution partielle sur les sites A et B, notée $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ (où $\text{A} = \text{Gd}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ et $\text{B} = \text{Cr}^{3+}$), avec $x=25\%$ et $y=30\%$. L'objectif était d'examiner l'effet de la substitution cationique par des éléments de terre rare et des métaux de transition dans les sous-réseaux A/B sur les propriétés physico-chimiques du composé LaFeO_3 . Le **Tableau II.1** présente les rayons ioniques des ions constituant les matériaux synthétisés.

Tableau II.1 : Les rayons ioniques des ions constituant les matériaux élaborés

| | Ion | Rayon ionique (Å) |
|-------------------------|------------------|--------------------------|
| Ion de base | La^{3+} | 1,360 |
| | Fe^{3+} | 0,645 |
| Dopant au site A | Nd^{3+} | 1,270 |
| | Sm^{3+} | 1,240 |
| | Gd^{3+} | 0,938 |
| | Y^{3+} | 0,900 |
| Dopant au site B | Cr^{3+} | 0,615 |
| | O^{2-} | 1,40 |

Avant d'entreprendre la synthèse de composés pérovskites, il est crucial de déterminer le facteur de tolérance t . Ce facteur permet d'évaluer si une structure pérovskite peut être formée.

Le facteur de tolérance pour chaque composé a été calculé selon la relation de Goldschmidt :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad \text{Éq.II.1}$$

Où : r_O représente le rayon ionique de l'oxygène (1,40 Å), tandis que les rayons ioniques des atomes situés aux sites A et B sont désignés r_A et r_B .

Le **Tableau II.2** compile les différentes compositions choisies, ainsi que leurs formules chimiques, leurs désignations et leurs facteurs de tolérance t .

Tableau II.2 : Les formules chimiques des compositions choisies, leurs désignations et leurs facteurs de tolérance t

| Composition | Désignation | t |
|--|-------------|--------|
| LaFeO₃ | LFO | 0,9543 |
| LaFe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | LFCO | 0,9585 |
| La_{0,75}Nd_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | LNFCO | 0,9507 |
| La_{0,75}Sm_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | LSFCO | 0,9481 |
| La_{0,75}Gd_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | LGFCO | 0,9219 |
| La_{0,75}Y_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | LYFCO | 0,9186 |

Les valeurs du facteur de tolérance calculées pour les différentes compositions présentent des variations légères, mais significatives. Les échantillons purs et ceux dopés au chrome (Cr^{3+}) affichent des facteurs de tolérance légèrement supérieurs, suggérant une distorsion structurale plus prononcée par rapport à la structure pérovskite idéale. À l'inverse, les autres compositions présentent des facteurs de tolérance inférieurs, indiquant une distorsion moins marquée.

Ces résultats suggèrent que le dopage affecte sensiblement la structure cristalline des composés. En général, le dopage tend à réduire le facteur de tolérance en raison des contraintes induites par la substitution d'ions de rayons ioniques différents. Cette diminution est particulièrement notable lorsque le rayon ionique du dopant est inférieur à celui de l'ion qu'il remplace, comme dans le cas du l'Yttrium (Y^{3+}). Cependant, pour les compositions LFO et LFCO dopées au Chrome, les rayons ioniques similaires de Cr^{3+} et Fe^{3+} limitent l'impact du dopage sur le facteur de tolérance.

II.4. Procédure expérimental d'élaboration

II.4.1. Précurseurs de départ

Les réactifs utilisés sont des précurseurs d'oxydes. Le **Tableau II.3** présente les caractéristiques des réactifs commerciaux. Ces composés sont de qualité pure, avec des niveaux d'impuretés résiduelles qui n'ont pas d'impact significatif sur les propriétés physiques.

Tableau II.3 : Caractéristiques des réactifs utilisés lors de la synthèse

| Oxydes | | Pureté <i>P</i> (%) | Masse Molaire <i>M</i> (g/mol) | Fournisseur |
|-----------------|--------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------|
| Matrice de base | La ₂ O ₃ | 99,9 | 325,81 | Biochem |
| | Fe ₂ O ₃ | 98,5 | 159,69 | Biochem |
| Dopants | Cr ₂ O ₃ | 99 | 151,99 | Biochem |
| | Gd ₂ O ₃ | 99,9 | 362,5 | ALDRICH |
| | Y ₂ O ₃ | 99,9 | 225,81 | Biochem |
| | Nd ₂ O ₃ | 99,9 | 336,48 | ALDRICH |
| | Sm ₂ O ₃ | 99,9 | 348,72 | Biochem |

II.4.2. Synthèse des catalyseurs par voie solide

Les composés ont été préparés par voie solide, en mélangeant des poudres d'oxydes commerciales dans les proportions stœchiométriques indiquées au **Tableau II.4**. Les mélanges ont été traités thermiquement sous atmosphère d'air pour obtenir les phases désirées.

Tableau. II.4 : Compositions et leurs équations équivalentes

| Composition | L'équation |
|--|--|
| LaFeO₃ | $\frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{LaFeO}_3$ |
| LaFe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | $\frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3 + \frac{0,7}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{0,3}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{LaFe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ |
| La_{0,75}Gd_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | $\frac{0,75}{2} \text{La}_2\text{O}_3 + \frac{0,25}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3 + \frac{0,7}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{0,3}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ |
| La_{0,75}Y_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | $\frac{0,75}{2} \text{La}_2\text{O}_3 + \frac{0,25}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 + \frac{0,7}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{0,3}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ |
| La_{0,75}Nd_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | $\frac{0,75}{2} \text{La}_2\text{O}_3 + \frac{0,25}{2} \text{Nd}_2\text{O}_3 + \frac{0,7}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{0,3}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{La}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ |
| La_{0,75}Sm_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | $\frac{0,75}{2} \text{La}_2\text{O}_3 + \frac{0,25}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3 + \frac{0,7}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{0,3}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{La}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ |

La synthèse des échantillons par la méthode solide se déroule selon le protocole suivant : les différents précurseurs sont mélangés dans des proportions stœchiométriques appropriées dans un bécher. Par la suite, de l'acétone est ajoutée au mélange, qui est agité magnétiquement pendant 2 heures pour garantir une homogénéité optimale. L'acétone a été choisie en raison de sa faible volatilité, ce qui permet un séchage efficace sans altérer la réactivité des composants du mélange. Une fois le mélange parfaitement homogène obtenu, l'acétone est évaporée dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures.

Ensuite, le mélange correspondant à chaque composition est broyé manuellement à sec dans un mortier en verre pendant quatre heures afin d'améliorer la réactivité et l'homogénéité des réactifs, obtenant ainsi une granulométrie plus fine. Les poudres broyées sont ensuite compactées et placées dans un creuset en alumine pour être soumises à un processus de calcination dans un four programmable refroidi par air. Deux cycles de calcination sont effectués à des températures de 1000 °C et 1200 °C pendant 4 heures, avec une montée en température de 2 °C/min et des broyages intermédiaires pour garantir l'obtention d'une phase pure. Après la calcination (**Fig.II.1**), les poudres résultantes sont à nouveau broyées à sec pendant quatre heures dans un mortier en verre afin d'homogénéiser les échantillons et de réduire la taille des agglomérats formés durant le traitement thermique, ce qui permet de procéder aux analyses ultérieures.

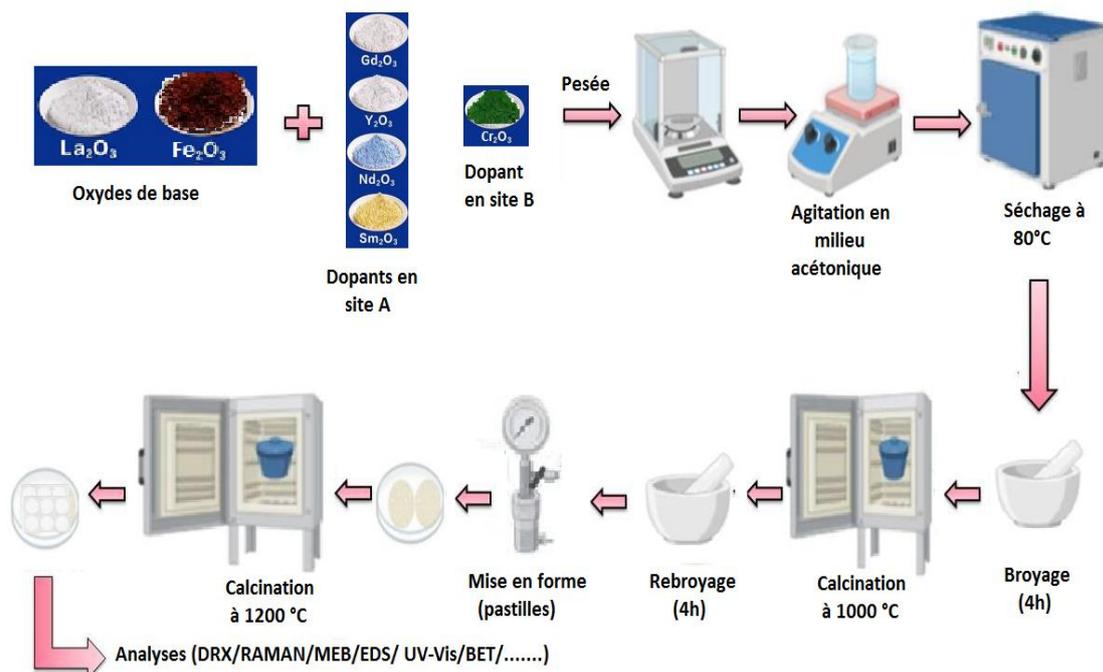


Figure II.1 : Les différentes étapes de synthèse des composés LaFeO_3 pur et dopés par voie solide

II.5. Techniques de caractérisation : Analyses et Appareillages

II.5.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X sur poudre (PDRX)

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode simple et non destructive, permettant d'effectuer une analyse quantitative et qualitative des échantillons polycristallins. Cette technique est cruciale pour l'identification des différentes phases cristallines présentes dans le matériau ainsi que les structures et les paramètres de maille.

- **Principe de fonctionnement**

Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X, qui est focalisé sur l'échantillon placé au centre d'un goniomètre. Les rayons X sont diffractés par l'échantillon, et le signal émis est enregistré par un détecteur, permettant ainsi de visualiser les angles 2θ et les intensités des raies de diffraction obtenues (**Fig.II.2** et **Fig.II.3**).

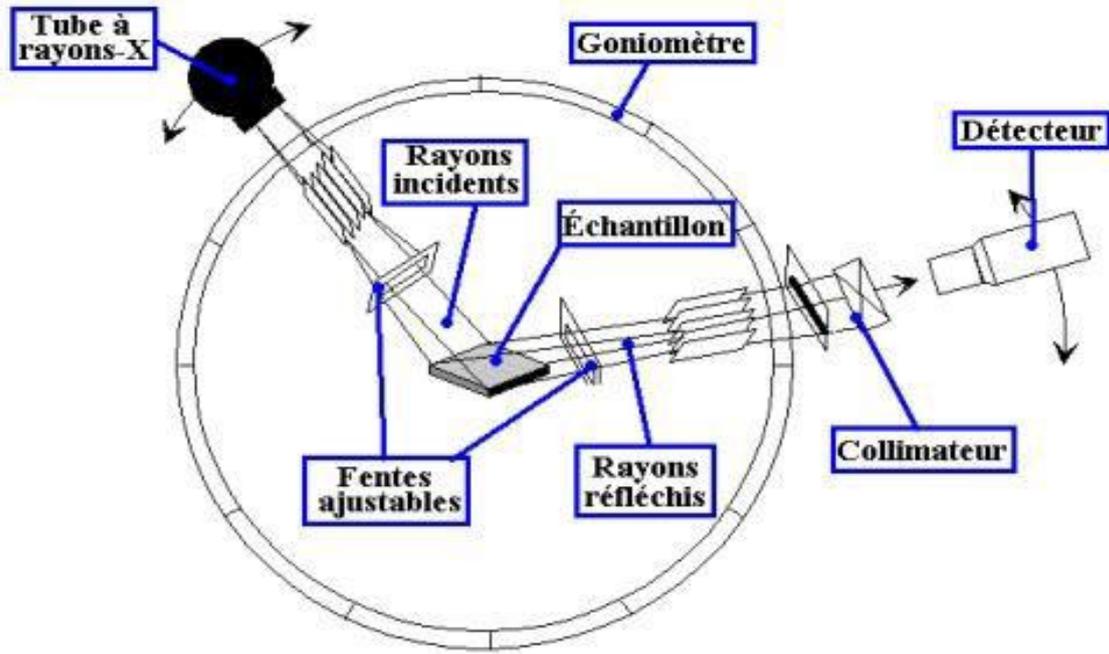


Figure II.2 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre à rayons X

Lorsqu'un rayon X avec une longueur d'onde λ est dirigé vers l'échantillon à un angle d'incidence θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal se comportent comme des miroirs parallèles et réfléchissent l'onde électromagnétique, provoquant une diffusion cohérente dans toutes les directions (**Fig.II.3**). En présence d'une distribution périodique des atomes, les ondes diffusées peuvent interférer lorsqu'elles sont en phase. L'émission d'onde en phase est associée à la direction de diffraction, qui est définie par la relation de Bragg [2,3]:

$$2 d(hkl) \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{Éq.II.2}$$

Où :

λ : La longueur d'onde du rayon X

θ : L'angle d'incidence

n : l'ordre de diffraction,

$d_{(hkl)}$: la distance interréticulaire correspondant aux indices de Miller hkl.

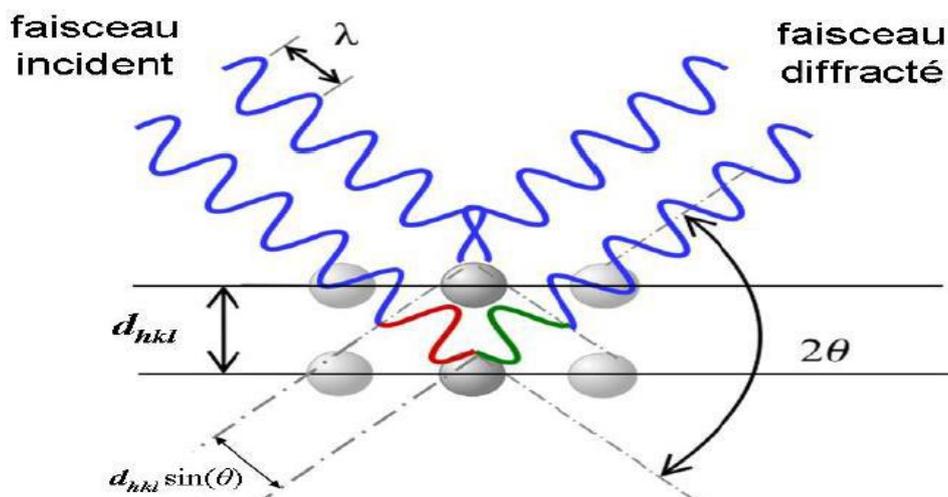


Figure II.3 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin

Les diffractogrammes obtenus dans le cadre de cette étude pour les différentes compositions, ont été effectués au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) de l'Université de Biskra. Nous avons utilisé un diffractomètre Bruker AXE D8 en configuration Bragg-Brentano (**Fig.II.4**), équipé d'une anticathode en cuivre $\text{CuK}\alpha$ avec une longueur d'onde $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. Les mesures ont été enregistrées à température ambiante sur un domaine angulaire 2θ allant de 10° à 90° , avec un pas de $0,02^\circ$.

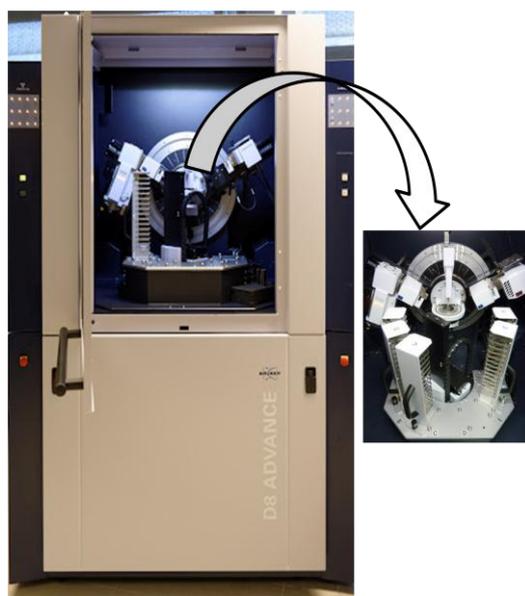


Figure II.4 : Diffractomètre à poudre Bruker-AXE- D8 (Bragg-Brentano)

- **Identification des phases**

Le diagramme de poudre constitue une empreinte caractéristique du matériau cristallin. L'analyse des diffractogrammes enregistrés a été effectuée à l'aide des fichiers de référence JCPDS ou ASTM et du logiciel X'Pert HighScore, permettant ainsi d'identifier la structure cristalline du matériau.

- **Détermination de la taille des cristallites**

Le diagramme de diffraction DRX fournit des informations sur la taille moyenne des cristallites, estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense, à l'aide de la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Éq.II.3}$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites

K : le facteur de correction pour l'élargissement instrumental (avec K=0,90)

λ : la longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

β : la largeur intégrale (en rad) au lieu de la largeur à mi-hauteur

θ : l'angle de Bragg.

- **Affinement par la méthode Rietveld**

L'affinement de Rietveld est une technique employée pour l'affinement des diffractogrammes issus des rayons X et des neutrons. Développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld [4], cette méthode consiste à modéliser un diffractogramme théorique basé sur un modèle cristallographique, puis à le comparer au diffractogramme mesuré de l'échantillon. Les paramètres du modèle sont ajustés pour que le spectre simulé corresponde le plus possible au spectre mesuré.

L'affinement repose sur une méthode de moindres carrés, visant à minimiser la différence entre un spectre mesuré et un spectre calculé selon la fonction suivante :

$$M = \sum w_i (y_{\text{obsi}} - y_{\text{cali}})^2 \quad \text{Éq.II.4}$$

Où w_i est le poids attribué à l'intensité de chaque réflexion, y_{obs} est l'intensité observée pour l'angle 2θ , et y_{cal} est l'intensité calculée pour cet angle.

La qualité des résultats d'affinement est vérifiée à l'aide de plusieurs fonctions résiduelles qui estiment l'efficacité de l'affinement :

- Le résidu de Bragg R_{Bragg} :

$$R_{\text{Bragg}} = 100 \times \frac{\sum |I_{\text{K}} - I_{\text{K cal}}|}{\sum I_{\text{K}}} \quad \text{Éq.II.5}$$

- Le facteur de profil pondéré R_{wp} :

$$R_{\text{wp}} = 100 \times \left\{ \frac{\sum w_i (y_{\text{iobs}} - y_{\text{ical}})^2}{\sum w_i (y_{\text{iobs}})^2} \right\}^{1/2} \quad \text{Éq.II.6}$$

- Le facteur de profil pondéré attendu R_{exp} :

$$R_{\text{exp}} = 100 \times \left\{ \frac{N - P + C}{\sum w_i (y_{\text{iobs}})^2} \right\}^{1/2} \quad \text{Éq.II.7}$$

Où :

N : est le nombre de points expérimentaux

P : est le nombre de paramètres ajustés

C : représente le nombre de contraintes

La qualité de l'affinement est également évaluée par χ^2 :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right]^2 \quad \text{Éq.II.8}$$

Dans un affinement idéal selon Rietveld, χ^2 devrait se rapprocher de 1, ce qui est rarement atteint.

Parmi les nombreux logiciels disponibles pour appliquer la méthode de Rietveld, nous avons utilisé FULLPROF pour notre étude, afin d'exploiter les informations obtenues par la diffraction des rayons X sur poudre.

II.5.2. Analyse de la morphologie et de la microstructure de $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$

- **Masse volumique ρ (ou Densité) et Porosité**

La masse volumique ou la densité, est une propriété physique cruciale pour les céramiques. La mesure de la densité des échantillons solides préparés ont été réalisées sous forme de pastilles. Les masses volumiques expérimentales (ρ_{exp}) de composés synthétisés ont été obtenues directement par des mesures directes, sur des échantillons pastilles, en utilisant la technique de poussée d'Archimède (balance électrique couplée à l'instrument basé sur la technique de poussée d'Archimède) de type Ohaus Explorer. La valeur de ρ_{exp} est donnée directement par l'appareil de mesure. La densité théorique calculée à partir de la composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon, obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille, donc le volume théorique de celle-ci:

$$\rho_{th} = \frac{M.Z}{N_A V} \quad \text{Éq.II.9}$$

Où :

- Z : le nombre de motifs par une maille élémentaire
- M : la masse molaire du matériau
- V : le volume d'une maille élémentaire
- N : le nombre d'Avogadro

Pour obtenir davantage d'informations sur le degré de densification du matériau après un traitement thermique, il est nécessaire de calculer la densité relative D ou la compacité C, qui est définie par la formule suivante :

$$D_r = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{théo}} \quad \text{Éq.II.10}$$

Un autre paramètre pertinent pour évaluer la densification est la porosité des composés, calculée selon la formule :

$$\text{Porosité}(\%) = 1 - \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}} \times 100 \quad \text{Éq.II.11}$$

- **Microstructure : Analyse par MEB et EDS**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique fréquemment utilisée pour caractériser les matériaux synthésés. Elle fournit des informations sur la morphologie, la taille et la forme des particules. Cette méthode repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière, permettant d'obtenir des images à fort grossissement de la surface de l'échantillon, avec une résolution pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres [5]. En plus de la caractérisation morphologique, la microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'échantillon peut être effectuée grâce à la méthode EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), qui est généralement couplée à la MEB.

- **Principe de l'analyse**

Un ensemble d'électrons de haute énergie est dirigé sur la surface de l'échantillon, placé dans une chambre sous vide et monté sur un plateau mobile, à partir d'une source d'électrons (canon à électrons) (**Fig.II.5**). Ce faisceau passe à travers une colonne électronique comportant des diaphragmes et des lentilles magnétiques, produisant ainsi un faisceau fin et focalisé. Les électrons secondaires générés par l'interaction entre le faisceau et l'échantillon sont détectés par des capteurs. Grâce à des bobines de balayage, le faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon point par point de manière synchrone, chaque point correspondant à un signal électrique qui sera amplifié et analysé. Cela permet de créer une image fondée sur l'intensité du courant électrique généré à chaque point de la surface. L'analyse de ces photons permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon grâce à la méthode EDX, qui exploite l'énergie dispersive des rayons X [6].

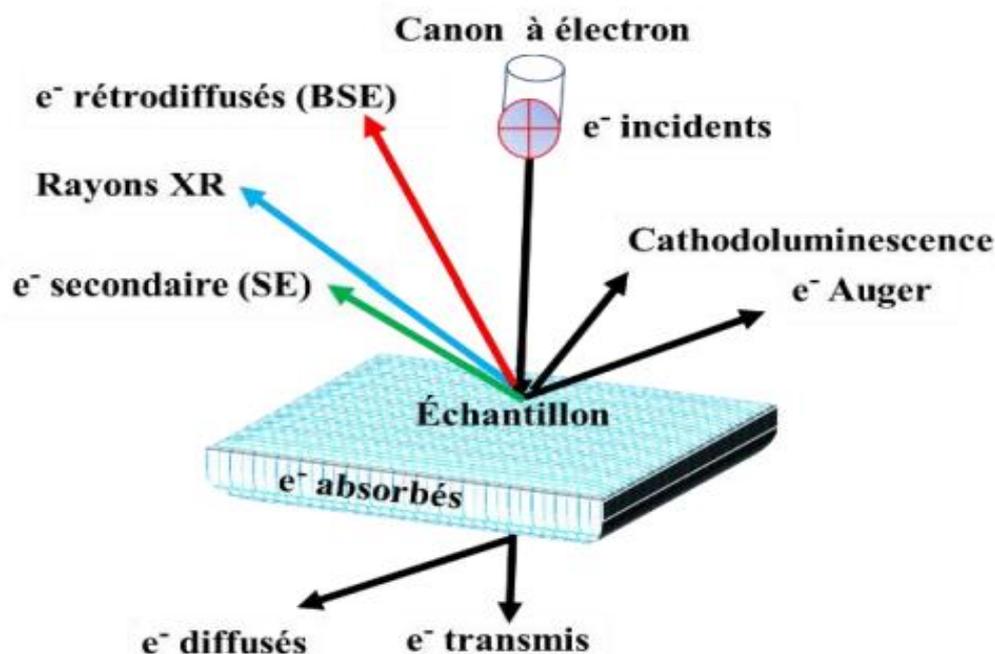


Figure II. 5 : Schéma du principe d'interaction électron-matière en MEB

➤ **Dispositif expérimental**

Les micrographies MEB des composés synthétisés, ont été réalisées au CRAPC (Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques) de l'Université de Biskra, en utilisant un microscope électronique de type JEOL JSM -6390 (Fig.II.6). Les observations ont été effectuées avec des tensions accélératrices variant entre 10 et 15 kV et des grossissements allant de 500 à 20 000. Le MEB a été associé à un dispositif de microanalyse par rayons X, EDX, afin d'observer la morphologie des particules des échantillons et déterminer la composition élémentaire, tout en permettant d'identifier d'éventuelles impuretés.



Figure II.6 : Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM -6390

II.5.3. Analyse texturale : Adsorption – désorption d'azote N₂

Cette méthode repose sur l'adsorption d'un gaz, en l'occurrence l'azote, à la surface d'un matériau, en utilisant les forces intermoléculaires de Van der Waals. La quantité d'azote adsorbée à une pression donnée permet d'évaluer la taille, la surface spécifique, la distribution et le volume des pores, ainsi que les énergies des réactions d'adsorption et de désorption.

- **Mesure de la surface spécifique**

La surface spécifique correspond à la somme des surfaces internes des pores et des surfaces externes des grains, mesurée par unité de masse. Cette surface spécifique est déterminée par les isothermes adsorption- désorption d'azote à -196 °C, suivant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T). Le principe consiste à adsorber l'azote de manière isotherme, en augmentant progressivement la pression de l'adsorbat jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante, suivie par une phase de désorption. L'isotherme d'adsorption obtenue en fonction de la pression d'azote permet de calculer le volume de la monocouche d'azote adsorbée, proportionnelle à la surface spécifique recherchée [7]. La relation entre le volume V et la pression P est donnée par :

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad \text{Éq.II.12}$$

Où :

- P : pression partielle du gaz adsorbé à l'équilibre
- P_0 : pression de saturation du gaz adsorbé à $-196\text{ }^\circ\text{C}$
- V_a : volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre
- V_m : volume de gaz nécessaire pour former une monocouche
- C : c^{te} sans dimension liée à la condensation du gaz et à l'enthalpie d'adsorption

En traçant $(P/P_0)/V (1-P/P_0)$ en fonction de P/P_0 , une droite est obtenue pour P/P_0 compris entre 0,05 et 0,35. La pente de cette droite $(C-1)/(V_m C)$ permet de déterminer V_m (en cm^3/g). En connaissant V_m et l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote (σ), la surface spécifique est calculée avec :

$$S = \frac{V_m \times N_A \times \sigma}{22414} \quad \text{Éq.II.13}$$

Où :

- S : surface spécifique (m^2/g) ;
- σ : surface de section moyenne d'azote ($16,2\text{ \AA}^2$ à $-196\text{ }^\circ\text{C}$)
- 22414 cm^3 : volume molaire à des conditions normales ($0\text{ }^\circ\text{C}$ et 1 atm)
- N_A : nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$).

La distribution des pores est déterminée par le traitement BJH (Barrett, Joyner, Halenda) appliqué à la branche de désorption de l'isotherme. En considérant des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités et en utilisant l'équation de Kelvin, le volume adsorbé à une pression P peut être relié à un rayon de pore par la relation [8]:

$$\ln(P/P_0) = (-f \cdot V_m \gamma) / ((r_p - t) \times R \cdot T) \quad \text{Éq.II.14}$$

- ✚ f : facteur dépendant de la forme des pores (2 pour un pore cylindrique),
- ✚ V_m : Volume molaire de N_2 liquide qui est $34.67\text{ cm}^3/\text{mol}$.
- ✚ γ : Tension superficielle de N_2 liquide qui égale $8.88 \times 10^{-3}\text{ N/m}$.
- ✚ r_p : Rayon du ménisque,
- ✚ t : Epaisseur de la monocouche adsorbée,

- ✚ R : constant des gaz parfaits,
- ✚ T : Température absolue en Kelvin.

- **Isothermes d'adsorption-désorption**

Les données collectées à des pressions croissantes et décroissantes permet de représenter de tracer les isothermes désorption-adsorption. Lorsque les courbes de désorption et d'adsorption ne coïncident pas, une boucle d'hystérésis se forme. La forme des isothermes fournit des informations sur les types de pores présents dans les matériaux, notamment :

- **Macropores** : une largeur de pore supérieure à 50 nm.
- **Mésopores** : $2 \text{ nm} < \text{largeur de pore} < 50 \text{ nm}$,
- **Micropores** : ont une largeur inférieure à 2 nm.

L'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) a identifié six types distincts d'isothermes (**Fig.II.7**) :

- **Type I** : Les adsorbants microporeux présentent une isotherme caractéristique qui se remplit à des pressions relatives faibles.
- **Type II** : typique des matériaux non poreux ou des adsorbants macroporeux, avec une adsorption monocouche suivie d'une multicouche.
- **Type IV** : montre une condensation capillaire dans les mésopores, entraînant une hystérésis.
- **Types III et V** : moins courants, ces isothermes présentent une inversion de courbure indiquant des interactions faibles entre adsorbant et adsorbat, par exemple avec de la vapeur d' H_2O sur une surface hydrophobe.
- **Type VI** : observée uniquement avec des surfaces énergétiquement homogènes, où les couches se forment successivement, comme pour certains carbones.

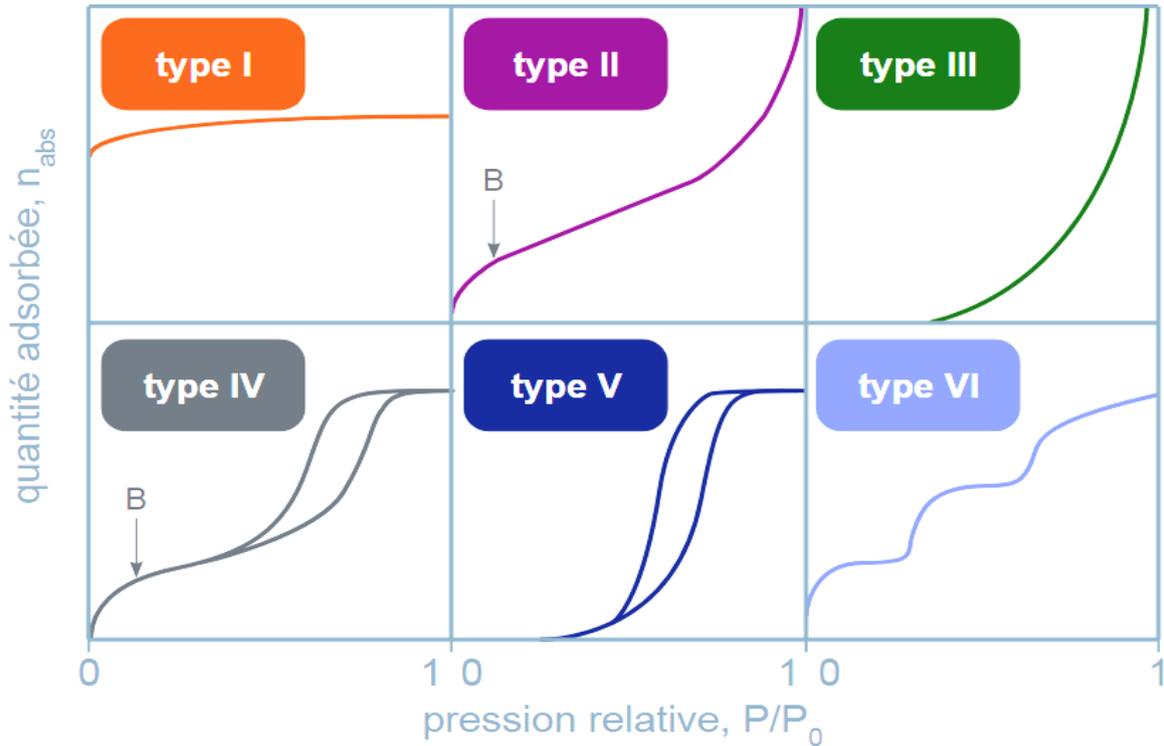


Figure II.7: Les types des isothermes d'adsorption physiques donnée par l'IUPAC

L'hystérésis résultant de la condensation capillaire peut être directement associée à la forme des pores et à leur structuration (interconnexions). L'IUPAC a établi une classification empirique des boucles d'hystérésis (**Fig.II.8**) :

- **Type H1** : les branches de désorption et d'adsorption sont presque parallèles, indiquant des solides constitués d'agglomérats avec des distributions de tailles de pores étroites.
- **Type H2** : la désorption commence lentement, ce qui implique une structure poreuse complexe, où les effets de réseau sont significatifs.
- **Type H3** : pas de palier à la fin de l'adsorption, généralement associé à des particules en forme de plaquettes ou des agrégats.
- **Type H4** : il n'a pas de palier et est fabriqué à partir de particules en feuillets. avec une forte microporosité coexistante.

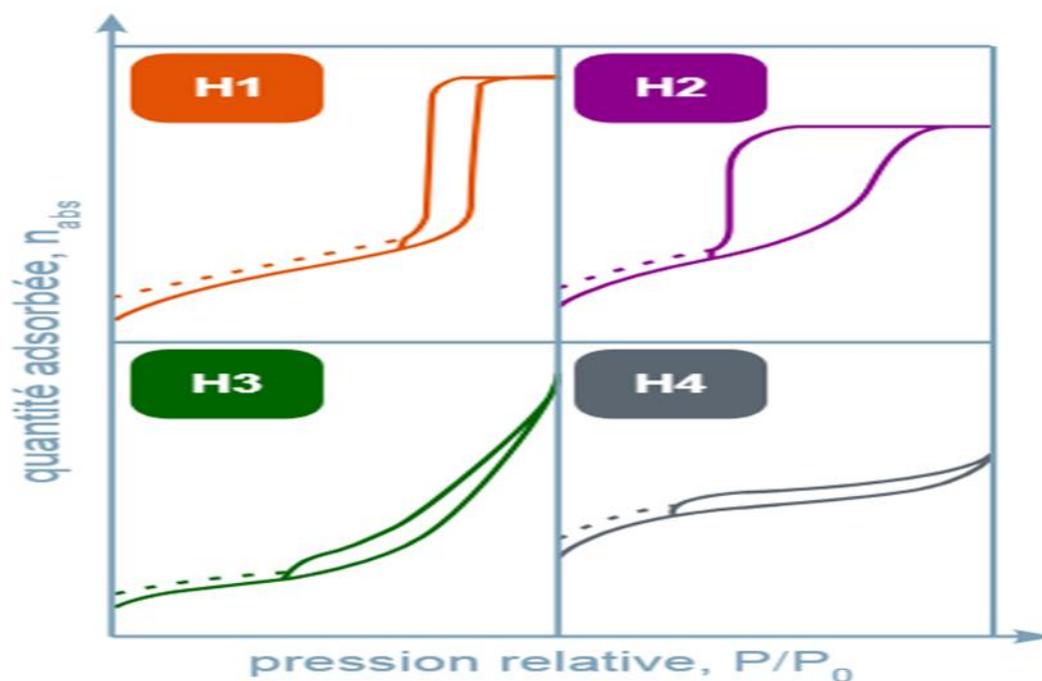


Figure II.8: Classification empirique des boucles d'hystérésis

Les mesures de surface spécifique et de porosité ont été réalisées avec un appareil Quantachrome AutosorbiQ3 (**Fig.II.9**) à l'École Nationale Polytechnique de Constantine (ENPC). Les expériences ont été effectuées avec de l'azote à une température d'adsorption de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, après un dégazage des échantillons à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 12 heures.



Figure II.9 : Appareil BET Quantachrome Autosorb iQ3

II.5.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse rapide et efficace qui repose sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique infrarouge et la matière. Elle est utilisée pour identifier des liaisons chimiques spécifiques dans un matériau et peut également révéler des impuretés invisibles par diffraction des rayons X, ce qui est crucial pour examiner les propriétés photocatalytiques et optiques des matériaux, qui en dépendent fortement.

Le principe de cette technique basée sur l'absorption de rayonnement infrarouge, lorsque la longueur d'onde fournie par le faisceau lumineux est proche de l'énergie de vibration d'une molécule. Cela entraîne une absorption du rayonnement et une diminution de l'intensité du signal réfléchi ou transmis [9]. La plage infrarouge, allant de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5 à 25 μm), englobe les énergies des vibrations de la plupart des molécules (infrarouge moyen). La fréquence d'absorption est déterminée par la nature des liaisons chimiques, la masse des atomes concernés et l'environnement proche du groupe fonctionnel étudié.

Un spectre infrarouge constitue une représentation de l'empreinte d'un composé, où les pics d'absorption correspondent aux fréquences de vibration des atomes. L'intensité des bandes d'absorption peut être mesurée en termes de transmittance ou d'absorbance et est généralement indexée en nombre d'ondes exprimé en cm^{-1} .

Dans le cadre de cette recherche, l'analyse FTIR est utilisée pour confirmer la formation de la structure pérovskite de type ABO_3 dans les échantillons synthétisés de LaFeO_3 , non dopés et dopés, en observant les modes de vibration associés à cette structure. Les spectres en transmittance sont acquis en utilisant un spectromètre FTIR de type Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two (**Fig.II.10**), situé au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) de l'Université de Biskra. Pour les mesures, les poudres échantillonnées sont mélangées avec du bromure de potassium (KBr) et compressés en pastilles.



Figure .II.10 : Spectromètre infrarouge (IRTF) de type de type Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two

II.5.5. Analyse Spectroscopique par Raman

La spectroscopie Raman est une méthode optique non destructive, développée par le physicien Sir Chandrasekhara Venkata Raman en 1928. Elle repose sur la diffusion inélastique de la lumière monochromatique (photons) par la matière, permettant d'obtenir des données qualitatives et quantitatives sur les modes de vibration et de rotation des matériaux analysés. Cela permet d'examiner et de caractériser la structure des matériaux, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux et la composition moléculaire [2].

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à exciter le matériau jusqu'à un « état virtuel » d'énergie élevée en utilisant un rayonnement électromagnétique monochromatique, tel qu'un laser. La lumière diffuse ensuite dans toutes les directions, absorbant ou restituant une partie de l'énergie (**Fig.II.11**) [2,10].

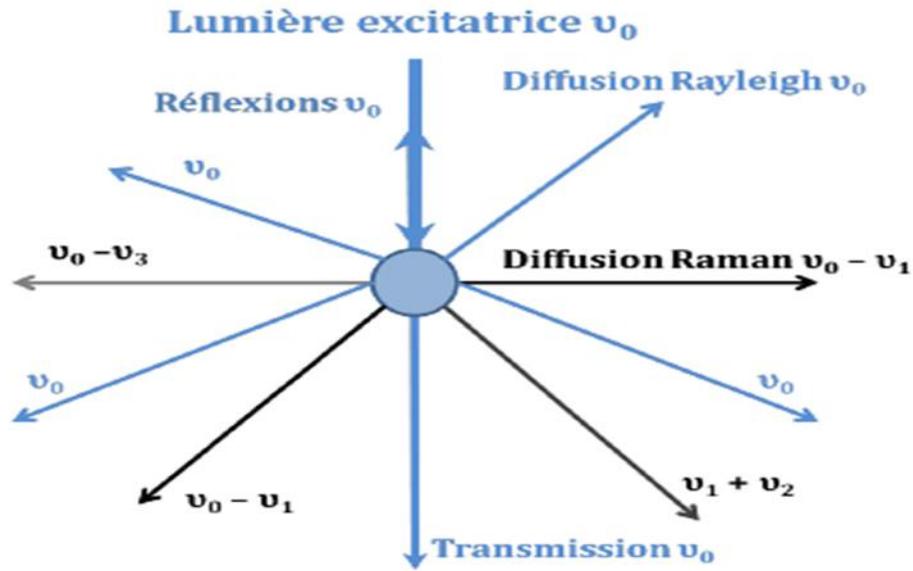


Figure II.11 : Diffusion de la lumière

Lorsque la lumière est diffusée, trois types de rayonnements peuvent être observés :

- **Diffusion Rayleigh** : l'énergie du photon diffusé est identique à celle du photon incident (diffusion élastique).
- **Diffusion inélastique Stokes** : L'énergie du photon diffusé est plus faible que celle du photon incident.
- **Diffusion inélastique anti-Stokes** : le photon diffusé possède une énergie supérieure à celle du photon incident.

La **Figure II.12** présente le diagramme énergétique des phénomènes de diffusion Raman élastique (Rayleigh) et inélastique (anti-Stokes et Stokes).

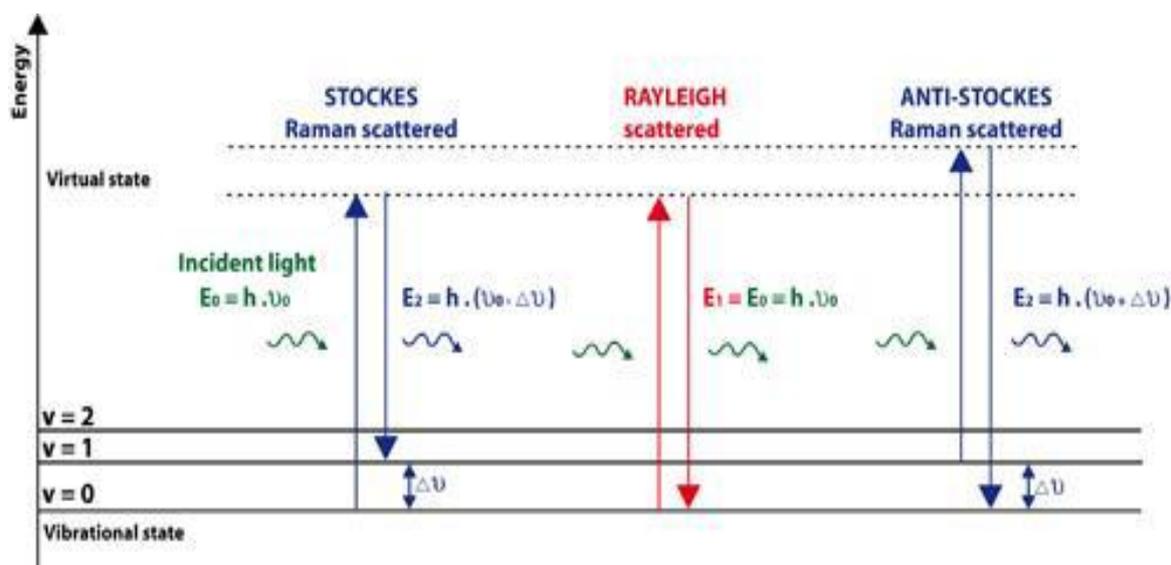


Figure II.12: Illustration du diagramme énergétique des différentes transitions élastique et inélastique lors de l'analyse Raman

Pour la diffusion Raman inélastique, la variation d'énergie fournit des informations sur les niveaux d'énergie vibratoire et rotative impliqués dans le matériau soumis au rayonnement [10], permettant ainsi d'identifier les modes de vibration (phonons) caractéristiques des liaisons présentes [11].

La spectroscopie Raman est souvent complémentaire à la spectroscopie infrarouge, car les modes de vibration d'une molécule ou d'un solide possédant un centre de symétrie sont actifs soit en Raman, soit en IR. Les modes de vibration peuvent entraîner soit une variation de la polarisabilité du milieu (mode actif en Raman), soit une variation du moment dipolaire (mode actif en IR) [11].

Cependant, cette méthode présente certains inconvénients, comme l'échauffement local provoqué par le rayonnement laser, qui peut induire des effets de fluorescence, de rayonnement thermique, voire des modifications structurales dans des composés sensibles à la température.

Les mesures Raman des différents composés synthétisés ont été réalisées au Laboratoire des Matériaux Ferroélectriques (LMF) de l'Université de SFAX (Tunisie), à l'aide d'un spectromètre Raman HR800 (**Fig.II.13**) à température ambiante.

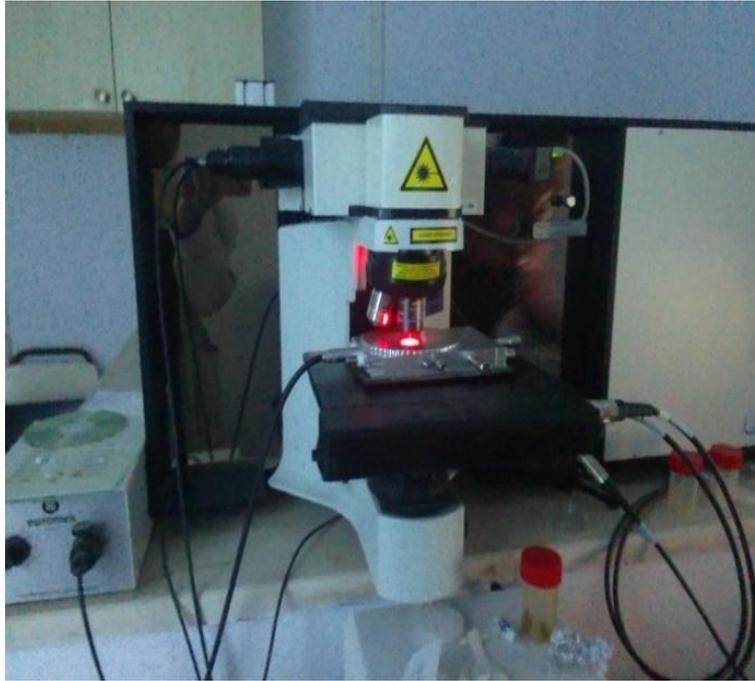


Figure. II. 13 : Spectromètre Raman HR800

II.5.6. Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis)

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d'analyse non destructive qui permet d'examiner les caractéristiques optiques des matériaux. Elle fournit des informations essentielles sur les propriétés optiques de l'échantillon, telles que la transmission, l'absorption de la lumière et l'évaluation du gap optique [12].

Le fonctionnement de cette méthode est basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique incident et l'échantillon. Une partie de ce faisceau est soit transmise, soit absorbée par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans la plage de l'ultraviolet (200-400 nm) ou du visible (400-800 nm), l'énergie absorbée provoque des modifications dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Cette énergie est alors absorbée par un ou plusieurs électrons, permettant à ces derniers de passer d'un niveau d'énergie plus bas à un niveau d'énergie plus élevé [12].

a) Absorption Optique

Dans le processus d'absorption optique, l'énergie d'un photon absorbé est transférée à un électron, entraînant son déplacement de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). L'écart d'énergie entre le sommet de la bande de valence (VBM) et le fond

de la bande de conduction (CBM) est défini comme l'énergie de bande interdite (E_g), souvent appelée « gap ». L'absorption ne se produit que lorsque l'énergie du photon ($h\nu$) dépasse l'énergie de bande interdite (E_g) [13].

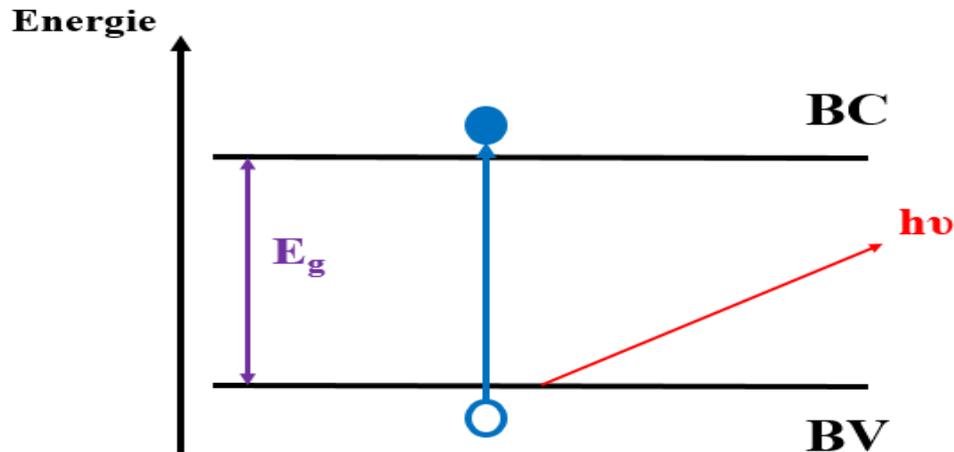


Figure II.14 : Absorption optique entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée

b) Gap Optique

Les concepts de gap direct et indirect d'un semi-conducteur sont associés à la représentation de la dispersion d'énergie, illustrée par le diagramme $E = f(k)$, qui montre comment l'énergie (E) varie en fonction du vecteur d'onde k [14]. Ce diagramme permet de définir les bandes de conduction et de valence, où l'on observe deux types de gaps [15] :

- **Gap direct** : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident en termes de vecteur d'onde.
- **Gap indirect** : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne sont pas alignés (différents vecteurs d'onde).

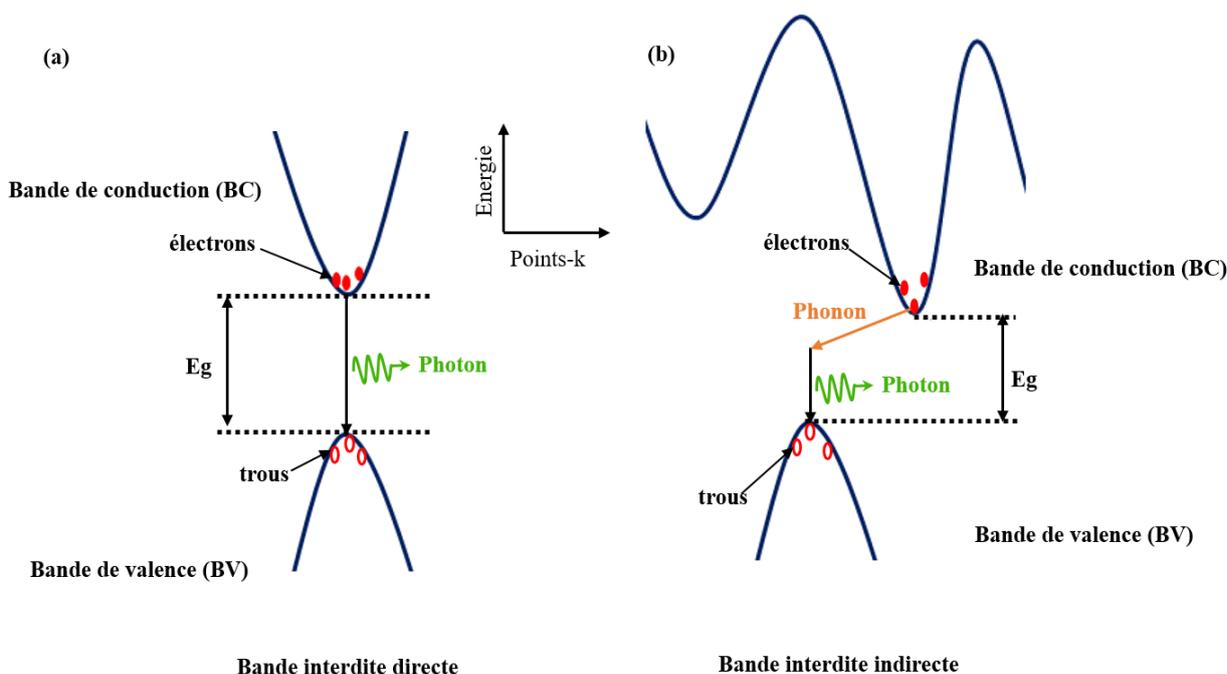


Figure II.15 : Structure de la bande d'un semi-conducteur à : **a)** gap direct, **b)** gap indirect

➤ **Estimation de la Valeur de la bande interdite (E_g)**

L'énergie de gap optique (E_g) est un paramètre crucial pour la description des matériaux semi-conducteurs. La relation suivante établit une corrélation entre cette énergie et la longueur d'onde de la lumière excitatrice (λ_{ex}) [16] :

$$\lambda_{ex} (nm) = \frac{1240}{E_g(eV)} \quad \text{Éq.II.15}$$

On distingue deux types de semi-conducteurs [15] :

- Ceux à faible bande interdite (< 3 eV), qui absorbent dans la plage visible.
- Ceux à large bande interdite (> 3 eV), qui absorbent dans l'ultraviolet.

Les mesures d'absorbance effectuées sur les composés synthétisés sont réalisées par un spectrophotomètre UV-Vis de type Perkin Elmer Lambda 950 (**Fig.II.16**), au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) de l'Université de Biskra, qui permettent de déterminer leur énergie de gap optique. Les spectres d'absorbance, sont enregistrés entre 200 et 800 nm à température ambiante.



Figure II.16 : Un spectromètre UV-Visible-NIR de type Perkin Elmer Lambda 950

Le gap optique a été calculé à partir de la relation empirique de Tauc, donné par l'équation suivante [17]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Éq.II.16}$$

Où :

n : un entier dépendant de la nature de la transition ; pour un gap direct, $n = \frac{1}{2}$, tandis que pour un gap indirect $n=2$.

h : représente la constante de Planck

ν : la fréquence et A est une constante liée aux propriétés du matériau

α : le coefficient d'absorption, déterminé par les mesures d'absorbance selon la relation [18]:

$$\alpha = \frac{2.3026 A}{d} \quad \text{Éq.II.17}$$

Où : d est l'épaisseur de l'échantillon. En extrapolant la courbe pour obtenir une ordonnée nulle, c'est-à-dire lorsque $(\alpha h\nu)^n=0$, nous pouvons déduire la valeur expérimentale du gap optique E_g .

Références Bibliographiques

- [1] M. Lebid, Thèse de Doctorat.Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.
- [2] A. Rosset, Thèse de Doctorat.Université de Perpignan Via Domitia, 2017.
- [3] T. Ben Ghzaïel, Thèse de doctorat.Université Paris Saclay (COMUE); Université de Tunis, 2020.
- [4] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- [5] I. Abidat, Thèse de doctorat.Université de Poitiers, 2019.
- [6] S. R. Babu and S. K. Michelic, *MetalMat* (2024).
- [7] F. Djani, Thèse de Doctorat .Université de Biskra., 2016.
- [8] E. Omari, Thèse de Doctorat.Université Mohamed Khider-Biskra, 2021.
- [9] C. X. Zhang, H. L. Xia, H. Liu, Y. M. Dai, B. Xu, R. Yang, Z. Y. Qiu, Q. T. Sui, Y. W. Long, S. Meng, and X. G. Qiu, *Phys. Rev. B* **95**, 1 (2017).
- [10] M .EL AMRANI, Thèse de Doctorat. Université François Rabelais De Tours, 2014.
- [11] C. Benjamin, Thèse de doctorat.Université de Picardie Jules Verne, 2006.
- [12] L. Ben Amor,Thèse de Doctorat.Université Montpellier; Université de Tunis El Manar, 2021.
- [13] A. Yangui, Thèse de doctorat. Université de Sfax, 2017.
- [14] N. Aichhorn and J. Puck, *J. World Bus.* **52**, 386 (2017).
- [15] A. P. Levanyuk and V. V. Osipov, *Uspekhi Fiz. Nauk* **133**, 427 (1981).
- [16] S. Zhang, Z. Yan, Y. Li, Z. Chen, and H. Zeng, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 3112 (2015).
- [17] J. Tauc, *Mater. Res. Bull.* **3**, 37 (1968).
- [18] H. M. Pathan, J. D. Desai, and C. D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* **202**, 47 (2002).

Chapitre III

Caractérisations Structurales, Morphologiques, Texturales et Optiques

Chapitre III: Caractérisations Structurales, Morphologique, Texturales et Optiques

III.1. Introduction

Les pérovskites sont des solides homogènes composés de divers cations métalliques ayant des états d'oxydations variés. Ces cations interagissent avec des ions oxygène (O^{2-}) pour former des structures cristallographiques bien définies. Il est crucial de considérer les méthodes de synthèse, la composition chimique des oxydes impliqués et la nature des cations. Les propriétés physiques des cations, telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, peuvent subir des modifications, entraînant ainsi des variations notables dans le comportement catalytique des matériaux.

Dans ce chapitre, nous examinerons les propriétés physico-chimiques de l'orthoferrites de lanthane co-dopée sur les sites A et B, selon la formule $L_{1-x}A_xFe_{1-y}B_yO_3$ ($A = Y^{3+}; Nd^{3+}; Sm^{3+};$ et $Gd^{3+}; B = Cr^{3+}$) avec $x = 0,25$ et $y = 0,3$. Ces matériaux seront élaborés par voie céramique afin de mieux comprendre l'origine de leurs propriétés.

Pour atteindre cet objectif, nous réaliserons des caractérisations structurales, morphologiques, texturales et optiques en utilisant plusieurs techniques, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse élémentaire (EDS), l'évaluation de la surface spécifique par BET, ainsi que la spectroscopie UV-visible.

En nous basant sur l'étude des propriétés des différentes compositions synthétisées, nous viserons à établir une corrélation entre les propriétés physico-chimiques et la structure, et ainsi envisager des applications potentielles pour ces matériaux.

III.2. Caractérisation structurale par PXR

III.2.1. Identification de la phase cristalline par PXR

La **Figure III.1**, illustre les diffractogrammes RX, des différentes compositions céramiques calcinées à 1200°C. Les pics de diffraction obtenus par PXR ont été indexés à partir des fichiers ICSD intégrés dans le programme X'Pert High Score Plus. L'indexation des pics est faite par comparaison avec les pics d'une maille orthorhombique de LaFeO₃ de groupe d'espace P_{nma} présentée dans le fichier ICSD (ICSD N°98-016-0736).

L'analyse des diagrammes de diffraction des poudres (PXR) pour les échantillons LFO pure et dopés a révélé que les pics détectés dans les positions angulaires $2\theta \approx 22.54^\circ$, 25.16° , 32.14° , 34.07° , 37.90° , 39.69° , 41.33° , 46.13° , 47.50° , 51.89° , 53.26° , 57.37° , 63.54° , 67.38° , 72.05° et 76.57° correspondent respectivement aux plans de réseau (101), (111), (121), (210), (112), (022), (131), (040), (212), (222), (311), (321), (331), (242), (303) et (402) de la phase orthorhombique de LaFeO₃ avec un groupe d'espace P_{nma} (ICSD N°98-016-0736). Dans les diffractogrammes, les pics caractéristiques de LFCO, LGFCO, LYFCO, LNFCO, et LSFCO sont similaires à ceux de LFO. Aucune phase secondaire n'est détectée sur ces diagrammes montrant ainsi une bonne cristallisation des échantillons préparés. Notamment, le plan (121) de chaque motif apparaît comme le plus important, désignant la structure cristalline orthorhombique avec un groupe spatial P_{nma} [1].

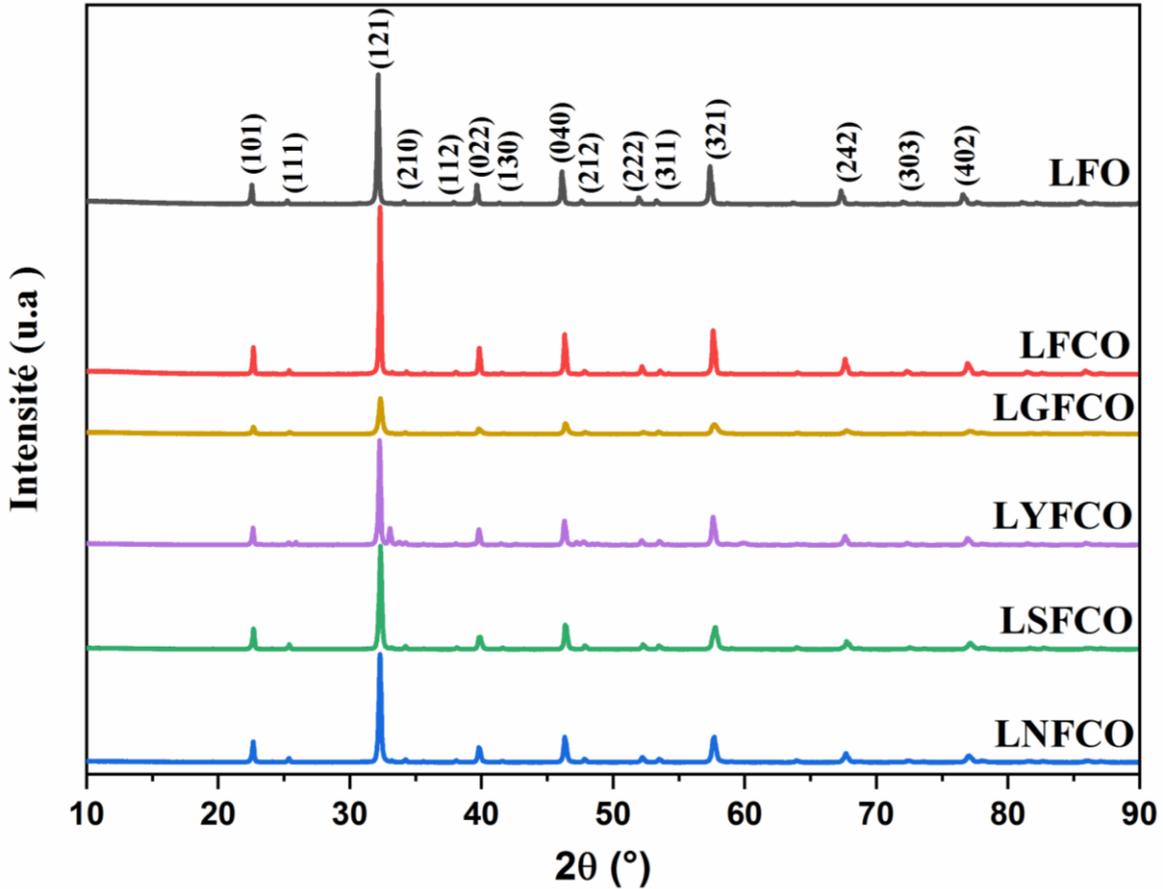


Figure III.1 : Diffractogrammes des rayons X des composés $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Gd}^{3+}$, Y^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} / $\text{B} = \text{Cr}^{3+}$)

Afin d'évaluer plus précisément l'effet du co-dopage sur le composé LaFeO_3 par les différents dopants dans le site A ($\text{A} = \text{Y}^{3+}$; Nd^{3+} ; Sm^{3+} ; et Gd^{3+}) et dans le site B (Cr^{3+}), un agrandissement dans le domaine angulaire $[31^\circ - 33^\circ]$ (2θ) du diagramme DRX est représenté sur la **Figure III.2**. On observe que la position de pic de diffraction le plus intense (121) est déplacé vers les grandes valeurs des angles 2θ pour les compositions LYFCO, LNFCO, LSFCO et LGFCO par rapport au LFO non dopé, confirmant de ce fait, l'incorporation de différents substituants dans le composé de base. De plus, l'intensité des pics pour le LFO et le LFCO est supérieure à celle des autres compositions. L'augmentation de l'intensité observée dans les quatre derniers composés peut être attribuée au dopage au site A par les ions Y^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} et Gd^{3+} . Ce dopage entraîne une réduction du volume de la maille élémentaire, se traduisant par une diminution des paramètres de maille a , b et c . Ces paramètres, affinés par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof, sont présentés dans le **Tableau III.1**. Ceci

peut-être expliqué que les éléments dopants ayant des rayons ioniques inférieurs à $R_{La^{3+}}$ [2]. Dans ce contexte, les rayons ioniques de substituant du site A suivent l'ordre ($R_{La^{3+}} = 1,36 \text{ \AA} > R_{Nd^{3+}} = 1,27 \text{ \AA} > R_{Sm^{3+}} = 1,24 \text{ \AA} > R_{Y^{3+}} = 0,9 \text{ \AA} \approx R_{Gd^{3+}} = 0,98 \text{ \AA}$), tandis que dans le site B ils suivent l'ordre ($R_{Fe^{3+}} = 0,645 \text{ \AA} > R_{Cr^{3+}} = 0,615 \text{ \AA}$).

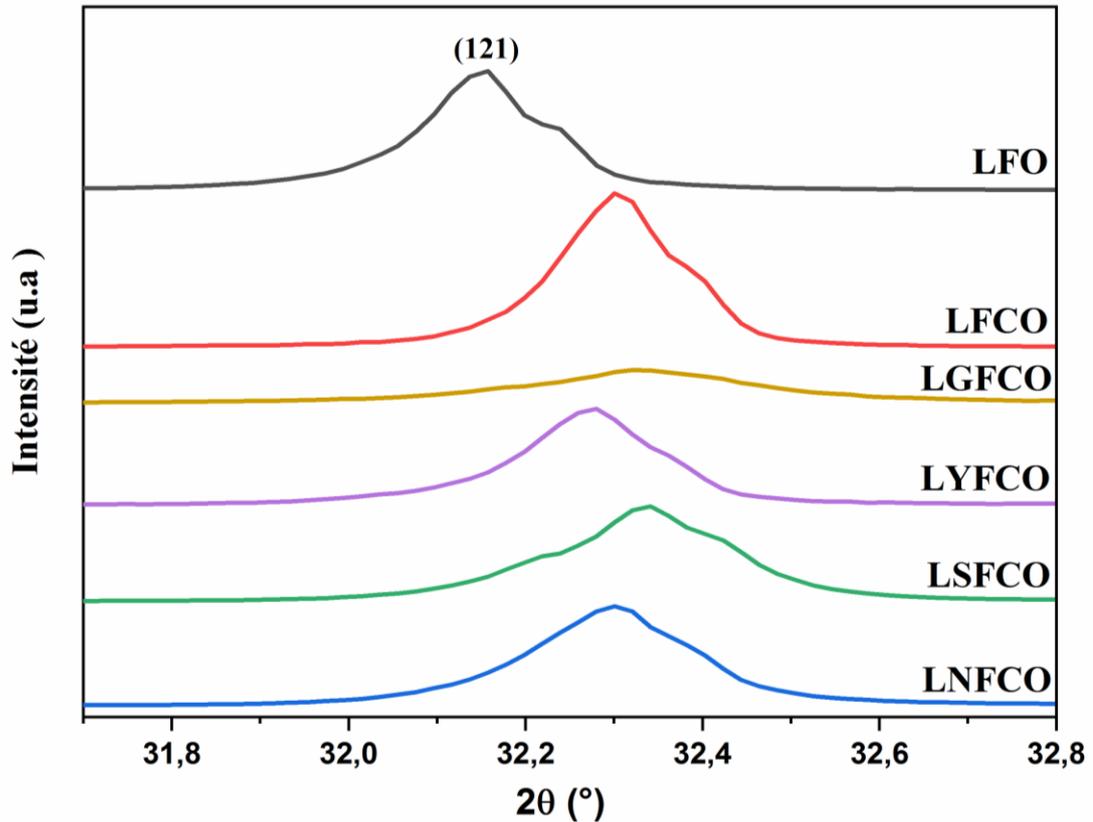


Figure III.2 : Elargissement du pic principal (121) de céramiques $LaFeO_3$ pur et dopé dans le domaine 2θ [$31,8^\circ$ - $32,8^\circ$]

III.2.2. Affinement par la méthode Rietveld

L'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X, a été réalisé en appliquant la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel Fullprof pour analyser les écarts de structure et extraire les paramètres de maille pour chaque composition. Pour cet affinement, les paramètres de $LaFeO_3$ ont été utilisés comme référence.

Le profil DRX expérimental a été confronté au profil calculé, et les différences entre les deux profils pour toutes les compositions étudiées sont présentées dans la **Figure III.3**. Les résultats de l'affinement de Rietveld, présentés dans le **Tableau III.1**, montrent un

excellent accord entre les données expérimentales et les profils calculés, confirmant ainsi la qualité de l'ajustement et la bonne cristallisation des échantillons. Ces résultats d'affinement ont confirmé que les phases des échantillons sont bien cristallisées et qu'ils adoptent la structure orthorhombique du groupe d'espace Pnma.

Tableau. III.1 : Résultats d'affinement par la méthode Rietveld des diffractogrammes RX des composés $\text{La}_{0,75}\text{A}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ (A=Gd, Y, Nd et Sm)

| Composition | Structure cristalline | Paramètre de maille (Å) | | | Volume (Å ³) | R _p | R _{wp} | R _{exp} | X ² |
|-------------|-----------------------|-------------------------|--------|--------|--------------------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|
| | | a | b | c | | | | | |
| LFO | Orthorhombique | 5,5615 | 7,8496 | 5,5516 | 242,3544 | 8,54 | 11,5 | 9,68 | 1,41 |
| LFCO | | 5,5337 | 7,8238 | 5,5440 | 240,0251 | 9,33 | 12,8 | 9,88 | 1,68 |
| LGFCO | | 5,5414 | 7,7962 | 5,4999 | 237,6060 | 9,08 | 12,1 | 8,77 | 1,90 |
| LYFCO | | 5,5354 | 7,8044 | 5,5260 | 238,7260 | 12,6 | 17,3 | 14,9 | 1,36 |
| LNFCO | | 5,5360 | 7,8046 | 5,5172 | 238,3777 | 8,55 | 12,3 | 9,36 | 1,74 |
| LSFCO | | 5,5387 | 7,7960 | 5,5063 | 237,7617 | 8,26 | 11,9 | 9,10 | 1,72 |

De plus, la **Figure III.4** illustre de manière schématique la structure cristalline des différents composés LFO pur et dopé. Cette représentation a été réalisée à partir des paramètres structuraux, tels que les paramètres de maille et les positions des atomes affinées, qui ont été traités à l'aide du logiciel Vesta.

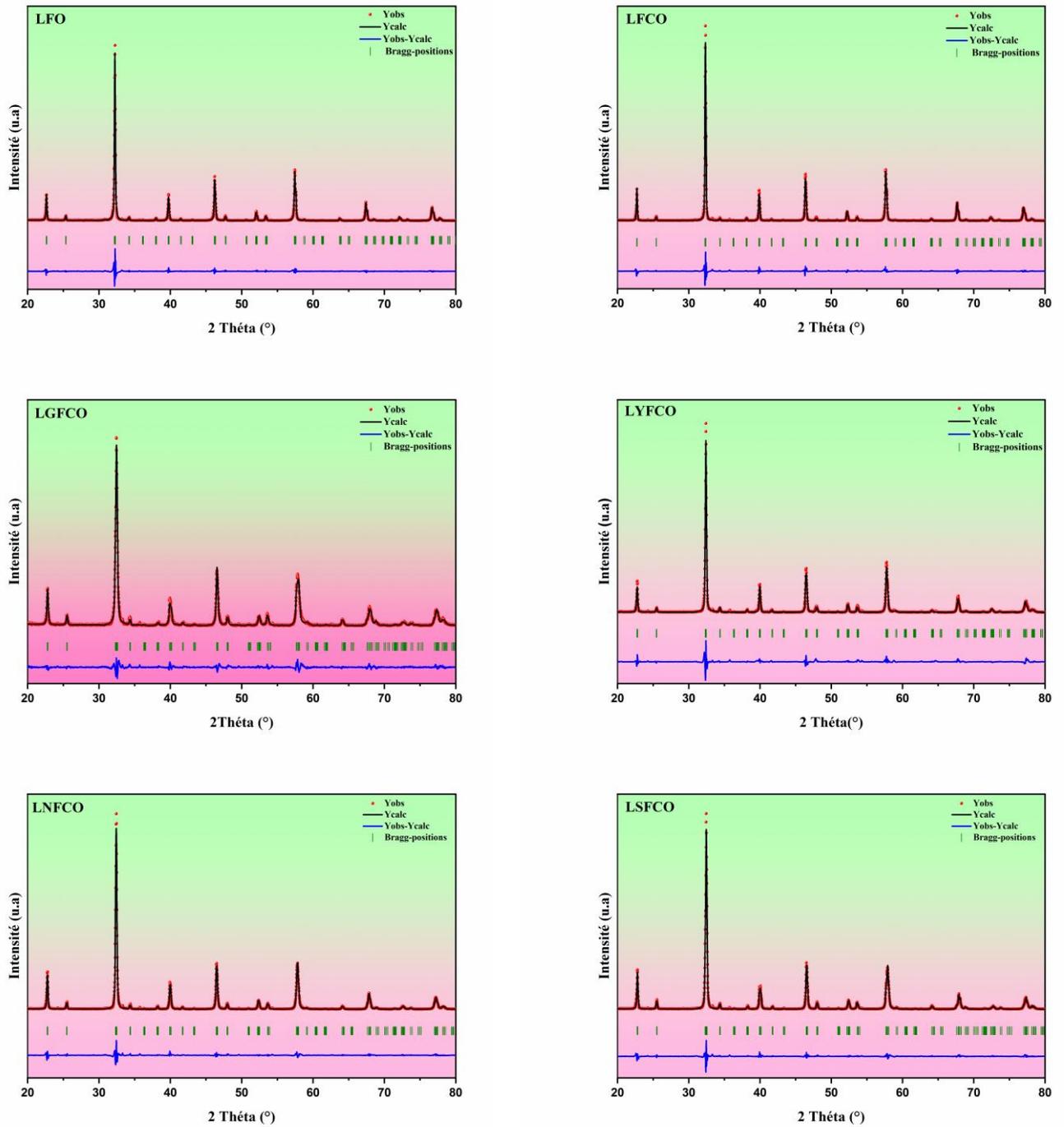
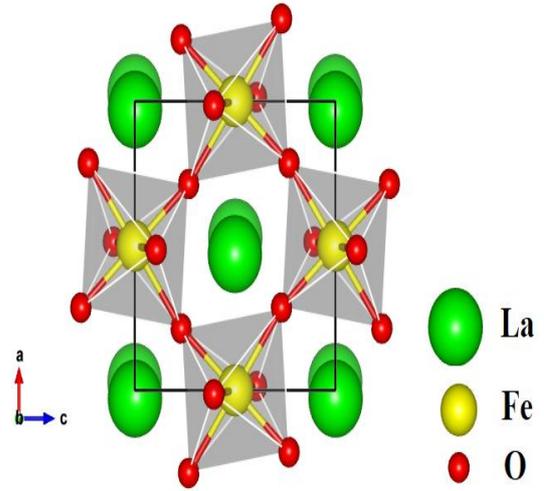
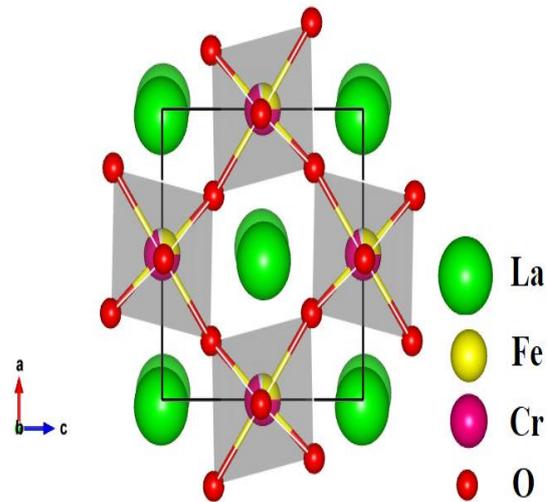


Figure III.3 : Diffractogrammes RX enregistrés et calculés par la méthode de Rietveld pour les compositions $\text{La}_{0,75}\text{A}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ pur et dopé

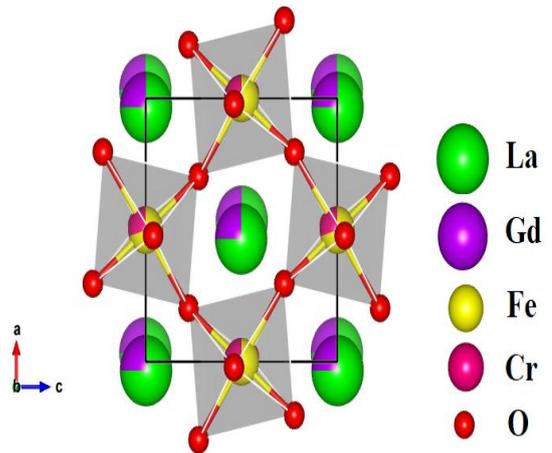
| LaFeO₃ | |
|--------------------------|---------------------------|
| atomes | (x;y; z) |
| La | 0.02867; 0.25000; -0.0010 |
| Fe | 0.00000; 0.00000; 0.50000 |
| O ₁ | 0.48582; 0.25000; 0.10634 |
| O ₂ | 0.28607; 0.02028; -0.2685 |



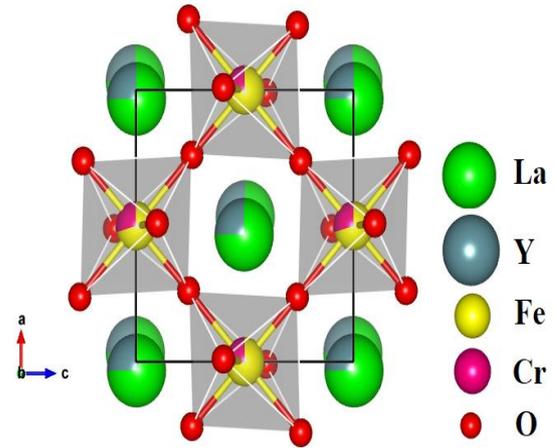
| LaFe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | |
|--|---------------------------|
| atomes | (x;y; z) |
| La | 0.02226; 0.25000; 0.00507 |
| Fe | 0.00000; 0.00000; 0.50000 |
| Cr | 0.00000; 0.00000; 0.50000 |
| O ₁ | 0.48386; 0.25000; 0.00789 |
| O ₂ | 0.29792; 0.04879; -0.2565 |



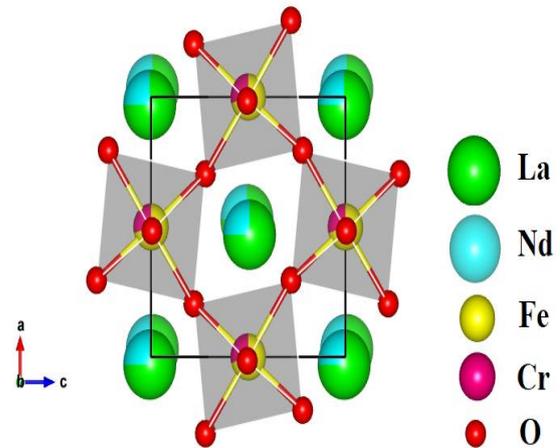
| La_{0,75}Gd_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | |
|--|----------------------------|
| atomes | (x;y; z) |
| La | 0.03369; 0.25000; -0.00178 |
| Gd | 0.03369; 0.25000; -0.00178 |
| Fe | 0.00000; 0.00000; 0.50000 |
| Cr | 0.00000; 0.00000; 0.50000 |
| O ₁ | 0.47891; 0.25000; 0.03872 |
| O ₂ | 0.29657; 0.05223; -0.27606 |



| $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ | |
|---|---------------------------|
| atomes | (x;y; z) |
| La | 0.23861; 0.01649; -0.2578 |
| Y | 0.23861; 0.01649; -0.2578 |
| Fe | 0.00000; 0.00000; 0.50000 |
| Cr | 0.00000; 0.00000; 0.50000 |
| O ₁ | 0.50968; 0.25000; 0.09815 |
| O ₂ | 0.23861; 0.01649; -0.2578 |



| $\text{La}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ | |
|--|---------------------------|
| atomes | (x;y; z) |
| La | 0.02960; 0.25000; 0.00670 |
| Nd | 0.02960; 0.25000; 0.00670 |
| Fe | 0.00000; 0.00000; 0.50000 |
| Cr | 0.00000; 0.00000; 0.50000 |
| O ₁ | 0.48486; 0.25000; 0.00487 |
| O ₂ | 0.29522; 0.05549; -0.2800 |



| $\text{La}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ | |
|--|---------------------------|
| atomes | (x;y; z) |
| La | 0.03247; 0.25000; 0.00750 |
| Sm | 0.03247; 0.25000; 0.00750 |
| Fe | 0.00000; 0.00000; 0.50000 |
| Cr | 0.00000; 0.00000; 0.50000 |
| O ₁ | 0.48664; 0.25000; -0.0079 |
| O ₂ | 0.29531; 0.05231; -0.2763 |

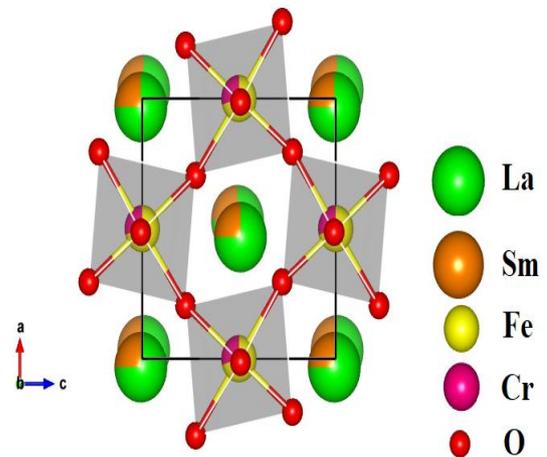


Figure .III.4 : Représentation schématique des orthoferrites à base de Lanthane pur et dopé après affinement Fullprof

III.2.3. La densité électronique

L'affinement de Rietveld a permis d'obtenir plusieurs résultats significatifs, dont la cartographie de la densité électronique, effectuée grâce au programme GFourier (package FullProf) pour visualiser cette densité dans la maille cristalline.

La visualisation joue un rôle clé pour identifier les positions atomiques des éléments constitutifs dans la maille des cristaux, qu'ils soient connus ou non. En effet, des contours de densité électronique plus marqués signalent la présence d'un élément lourd parmi les éléments fondamentaux de la maille cristalline [3].

Ensuite, on peut visualiser les cartes de densité électronique sous la forme de cartes de Fourier 2D ou 3D. On utilise généralement des contours (et parfois de la couleur) sur les cartes bidimensionnelles pour représenter différents niveaux de densité, tandis que les cartes tridimensionnelles utilisent un maillage de style grillage pour indiquer un seul niveau.

La densité électronique $\rho(x, y, z)$ en un point de coordonnées relatives (x, y, z) dans la maille cristalline est calculée par la relation [4]:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| e^{\{-2\pi i(hx+ky+lz-\alpha_{hkl})\}} \quad \text{Éq.III.1}$$

Avec :

$\rho(x,y,z)$: la densité d'électrons en un point x,y,z dans la maille cristalline.

V : volume de la maille cristalline.

F_{hkl} : facteur de structure pour la réflexion hkl .

α_{hkl} : l'angle de phase de chaque réflexion de Bragg (hkl) .

La **Figure.III.5** présente les cartes 2D des orthoferrites préparées LFO, LFCO, LGFCO, LYFCO, LSFÇO et LNFCO.

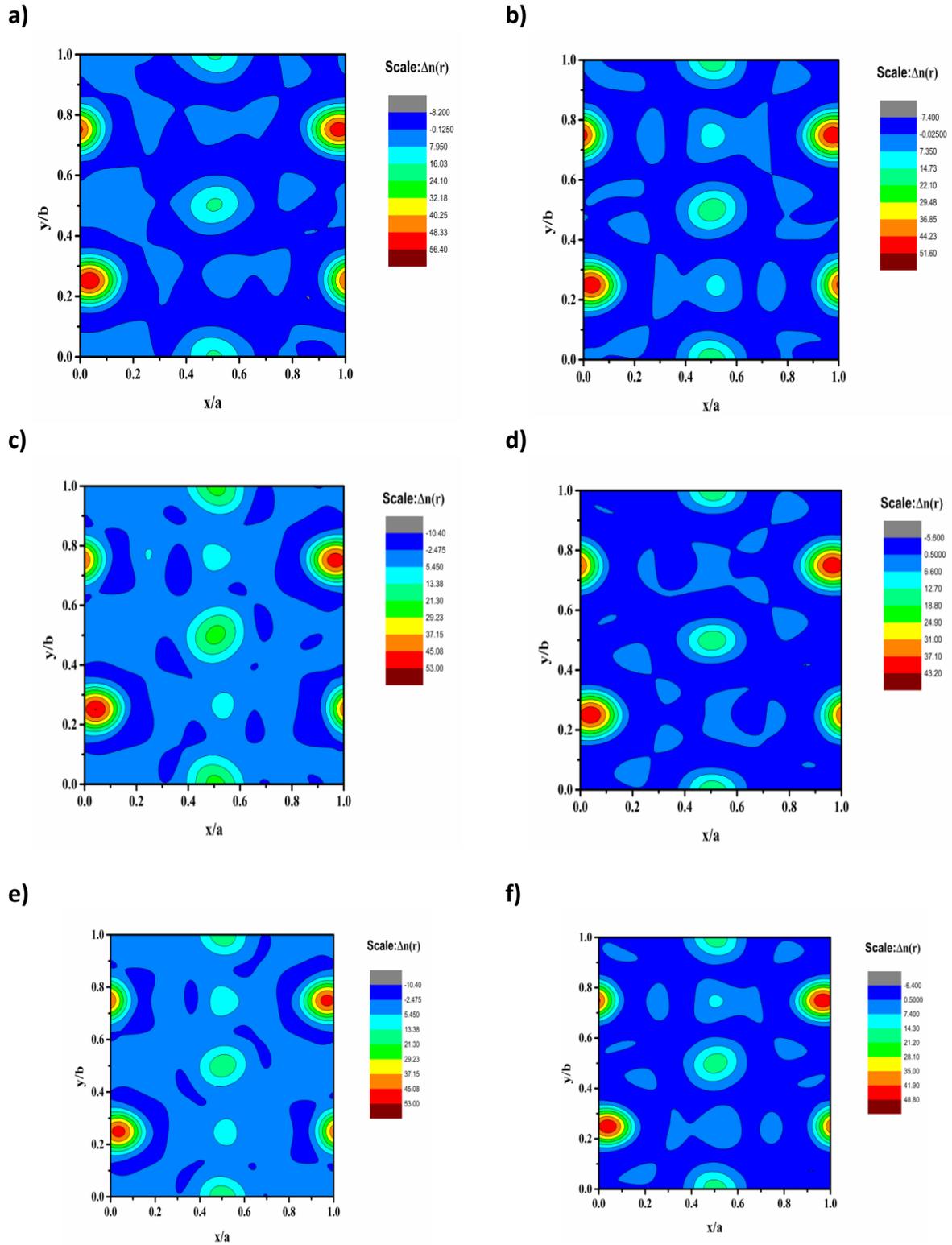


Figure III.5 : Carte de densité électronique 2D des atomes individuels sur le plan xy dans la maille cristalline des pérovskites (a) LFO, (b) LFCO, (c) LGFCO, (d) LYFCO, (e) LNFCO et (f) LSFÇO

En se basant sur la **Figure III.5**, il est évident que sur toutes les poudres synthétisées, les zones colorées du bleu au rouge témoignent d'une augmentation des niveaux de densité électronique autour du cation Lanthane (La^{3+}). De plus, on observe des déplacements modérément importants de l'oxygène dans la maille cristalline par rapport aux positions de Fe/Cr et La/Gd, Y, Nd et Sm. En outre, on observe une grande disparité dans la densité de distribution entre l'anion oxygène et les cations $\text{La}^{3+} / \text{Gd}^{3+}$, Y^{3+} , Nd^{3+} et Sm^{3+} et $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$.

Par ailleurs, la **Figure.III.6**, illustre clairement la variation de la densité de distribution entre l'anion oxygène (O^{2-}) et les cations $\text{La}^{3+} / \text{Gd}^{3+}$, Y^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} ainsi $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$.

Le composé LaFeO_3 (LFO) présente une densité de $56,4 \text{ e}/\text{\AA}^3$, ce qui indique une forte densité électronique par rapport à l'ensemble des compositions. Cela suggère que les liaisons chimiques dans ce matériau sont relativement fortes, entraînant une importante délocalisation des électrons.

En ce qui concerne $\text{LaFe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ (LFCO) : $\rho = 51,60 \text{ e}/\text{\AA}^3$; Cette valeur est faible que celle de LaFeO_3 (LFO), indiquant une densité électronique un peu moins élevée. Il semble que la substitution partielle du Fer (Fe) par le Chrome (Cr) ait légèrement réduit la densité électronique du matériau.

En revanche, le composé $\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ (LGFCO) : $\rho = 53,00 \text{ e}/\text{\AA}^3$ présente une densité électronique qui se situe entre celle de LaFeO_3 (LFO) et $\text{LaFe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ (LFCO). La substitution partielle du Lanthane (La) par le Gadolinium (Gd) a un impact significatif sur la densité électronique par rapport au composé $\text{LaFe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$.

Toutefois, les trois derniers composés $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ (LYFCO), $\text{La}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ (LNFCO) et $\text{La}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ (LSFCO), ont respectivement une densité électronique de $43,20 \text{ e}/\text{\AA}^3$; $49,80 \text{ e}/\text{\AA}^3$ et $48,80 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Ces valeurs sont considérablement inférieures aux précédentes, ce qui suggère une densité électronique beaucoup plus faible dans ces matériaux. L'incorporation de l'Yttrium (Y), le Néodyme (Nd) et le Samarium (Sm) semblent avoir provoqué une diminution importante de la délocalisation des électrons.

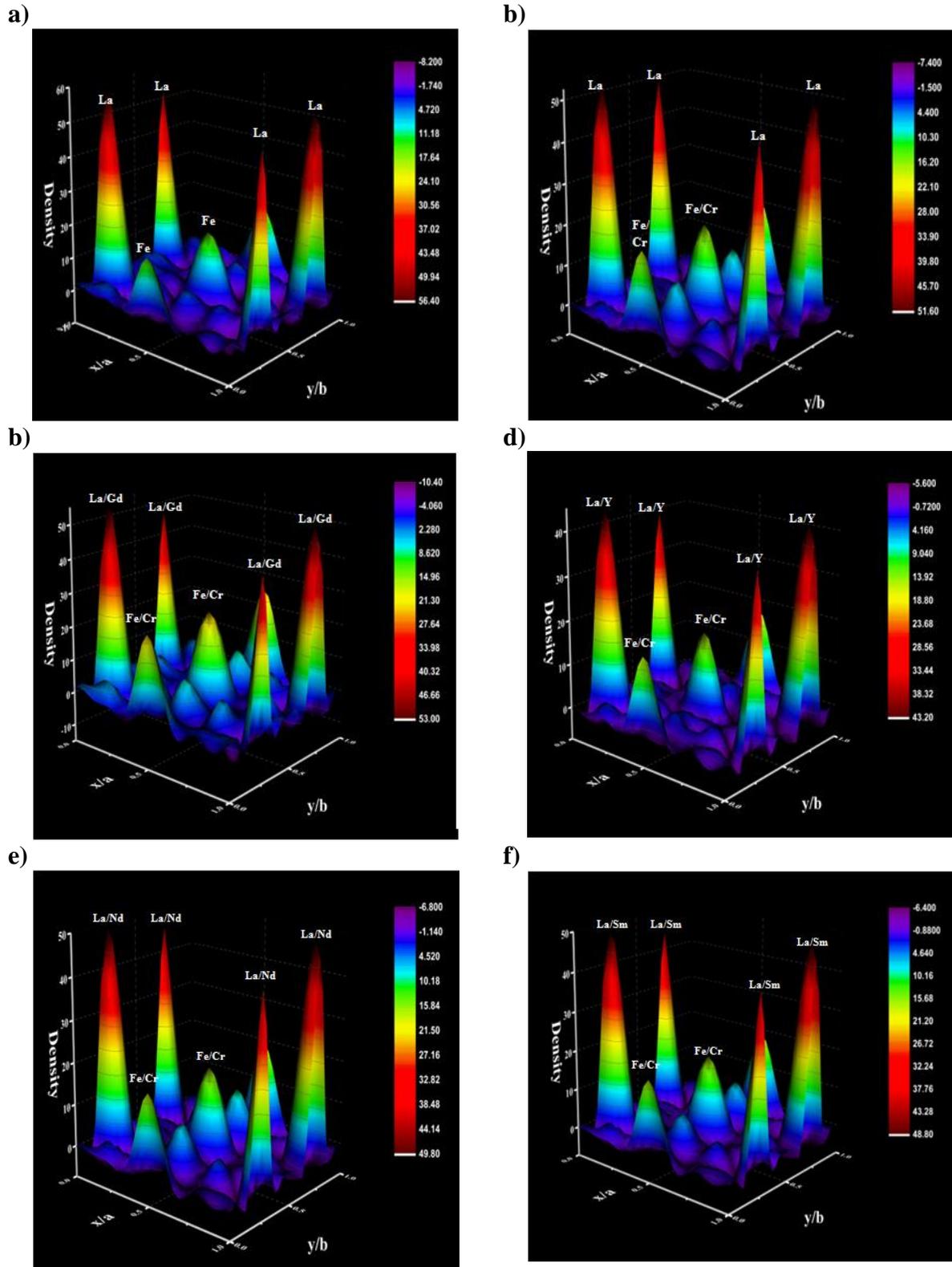


Figure III.6 : Carte de densité électronique 3D des atomes individuels sur le plan xy dans la maille cristalline des pérovskites (a) LFO, (b) LFCO, (c) LGFCO, (d) LYFCO, (e) LNFCO et (f) LSF CO

Il ressort de ces résultats que le co-dopage par les éléments de terre rares (Gd, Y, Nd et Sm) et le métal de transition (Cr) a induit une modification de la densité électronique, avec une augmentation notable de la densité électronique pour le composé $\text{La}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$. Cela peut avoir un impact sur les propriétés optiques de ce dernier, ce qui sera confirmé ultérieurement.

III.2.4. Détermination de la taille des cristallites

Le **Tableau III.2** présente les variations de la taille des cristallites, calculées à l'aide de la formule de Debye-Scherrer, pour les échantillons synthétisés : LFO, LFCO, LGFCO, LYFCO, LSFCO et LNFCO. Les tailles obtenues sont respectivement de 25,27 nm ; 25,28 nm ; 26,22 nm ; 36,48 nm ; 37,47 nm et 37,67 nm. Cette croissance dans la taille des cristallites suit logiquement la croissance des rayons ioniques des substituants ($R_{\text{Y}^{3+}} < R_{\text{Gd}^{3+}} < R_{\text{Sm}^{3+}} < R_{\text{Nd}^{3+}}$). Une tendance claire à la croissance de la taille des cristallites a été notée avec le dopage [3]. De plus, le dopage effectué au site B avec Cr^{3+} provoque une légère augmentation de la taille des cristallites, en raison des rayons relativement similaires des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cr}^{3+}} = 0,615 \text{ \AA}$). En outre, une augmentation marquée de la taille des cristallites a été observée pour les compositions LYFCO, LNFCO, LSFCO et LGFCO. Ce phénomène est dû à l'incorporation de dopants dans le réseau de LaFeO_3 , ce qui favorise la croissance des cristallites.

Tableau III.2 : Les valeurs de la taille des cristallites pour LFO, LFCO, LGFCO, LYFCO, LSFCO et LNFCO

| Composition | D (nm) |
|-------------|---------|
| LFO | 25,2794 |
| LFCO | 25,2823 |
| LGFCO | 26,2255 |
| LYFCO | 36,4805 |
| LSFCO | 37,4709 |
| LNFCO | 37,6780 |

III.2.5. Masse volumique ρ (ou Densité) et Porosité

Les résultats de la mesure de la densité, présentés dans le **Tableau III.3**, sont essentiels pour évaluer la qualité de la synthèse et la densification des composés. La densité

expérimentale, déterminée par la méthode d'Archimède, a été comparée à la densité théorique calculée à partir des paramètres de maille affinés par Rietveld. Ces données permettent d'estimer la porosité des échantillons et d'évaluer l'impact des substitutions cationiques sur la microstructure des matériaux.

Tableau III.3 : Les valeurs de la densité théorique et expérimentale, la porosité et la compacité de LaFeO₃ pur et dopé

| Composition | Masse volumique théorique ρ_{th} (g/cm ³) | Masse volumique expérimentale ρ_{exp} (g/cm ³) | Compacité (densité relative) C = Dr (%) |
|-------------|---|---|--|
| LFO | 6,6519 | 6,0687 | 91,2316 |
| LFCO | 6,6846 | 5,5892 | 83,6123 |
| LYFCO | 6,3733 | 5,9826 | 93,8697 |
| LNFCO | 6,7680 | 6,3133 | 93,2816 |
| LSFCO | 6,8283 | 6,1637 | 90,2669 |
| LGFCO | 6,7900 | 6,4682 | 95,2606 |

Comme le montre le **Tableau III.3**, les variations de densité et de compacité entre les différentes compositions peuvent être attribuées à la substitution de différents cations (Cr⁺³, Gd³⁺, Y³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺) pour Fe³⁺ et La³⁺ dans la structure pérovskite. Ces substitutions modifient l'environnement atomique, la structure cristalline et la densité globale des matériaux.

Le composé LaFeO₃ est le matériau de base, qui a une densité théorique (ρ_{theo}) de 6,6519 g/cm³. Ce calcul est basé sur sa structure cristalline connue et les poids atomiques du Lanthane, du Fer et de l'Oxygène. Le dopage au Chrome (Cr) en site B dans LaFe_{0.7}Cr_{0.3}O₃ entraîne une légère augmentation de la densité théorique, qui atteint 6,6846 g/cm³.

Toutefois, la densité expérimentale mesurée ($\rho_{exp} = 5,5892$ g/cm³) est nettement inférieure à la densité théorique calculée, ce qui laisse supposer la présence de défauts cristallins ou de porosités au sein du matériau. Cette diminution de densité entraîne une baisse de la compacité de la structure, passant de 91,2316% pour LaFeO₃ à 83,6123% pour LaFe_{0.7}Cr_{0.3}O₃, témoignant d'un écart par rapport à la structure idéale.

Dans le cas d'un dopage au site A (La) par des terres rares (Gd, Y, Nd, Sm), les densités théoriques et expérimentales sont modifiées. Ces substitutions altèrent les rayons ioniques, les liaisons et la structure cristalline de la pérovskite, affectant ainsi l'empilement atomique et la densité globale. Par exemple, $\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ présente une densité théorique plus élevée ($6,7900 \text{ g/cm}^3$) et une densité expérimentale de $6,4682 \text{ g/cm}^3$, correspondant à une compacité de 95,2606%.

À l'inverse, des valeurs de compacité plus faibles par rapport au composé dopé par le Gd^{3+} , comme observées pour les compositions $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ et $\text{La}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$, suggèrent la présence plus de défauts structuraux et de porosité. Cela pourrait avoir un impact sur des propriétés telles que l'activité catalytique.

III.3. Caractérisation par spectroscopie FT-IR

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisée pour confirmer la formation de la structure pérovskite dans les matériaux LaFeO_3 (purs ou dopés). Les spectres de transmission FTIR, enregistrés dans une plage de nombres d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} à température ambiante, sont présentés dans la **Figure III.7**. Les spectres présentent des caractéristiques spectrales similaires à celle de LaFeO_3 [5]. Deux bandes d'absorption caractéristiques de la structure pérovskite apparaissent dans la zone spectrale $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$. La bande située autour de 560 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation Fe-O, tandis que celle vers 413 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation O-Fe-O, en accord avec les données de la littérature pour LaFeO_3 . Ces résultats confirment la formation de la structure pérovskite dans nos échantillons [6,7]. Une bande d'absorption à 2349 cm^{-1} pourrait être liée à la présence de CO_2 à la surface de la poudre ou dans l'atmosphère [8]. Aucun autre signe d'impuretés n'est décelé dans les spectres FTIR, indiquant ainsi une grande pureté des poudres, ce qui confirme les résultats obtenus par DRX et EDX.

De plus, on observe une augmentation de l'intensité et un déplacement des bandes d'absorption associées aux vibrations M-O vers des nombres d'onde plus élevés avec l'ajout de divers dopants, établissant ainsi une relation claire entre l'incorporation de dopants et les caractéristiques vibratoires qui en résultent. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature concernant les systèmes dopés et purs de LaFeO_3 [9].

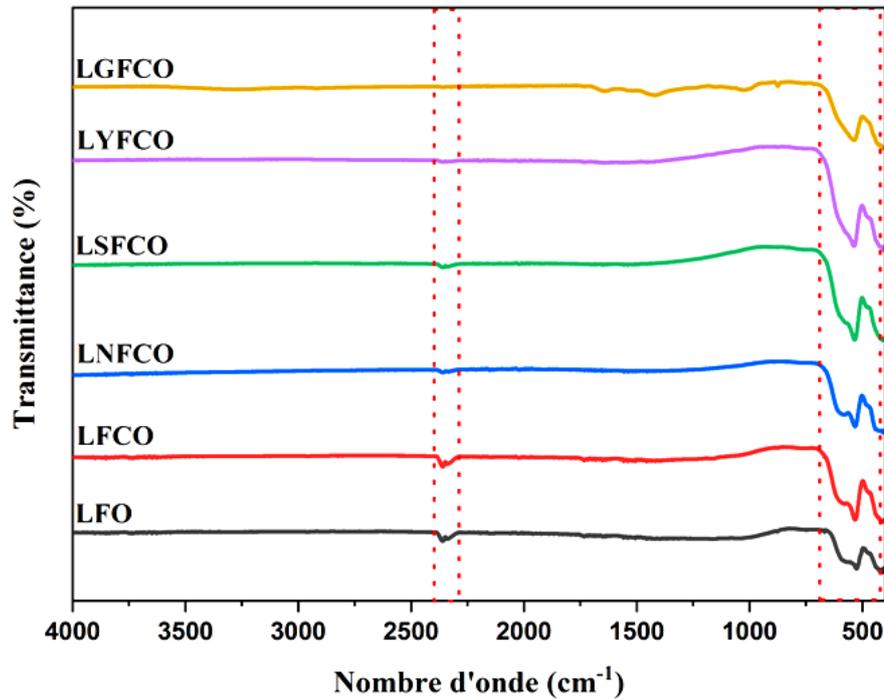


Figure III.7: Spectres FTIR des composés $\text{La}_{0,75}\text{A}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ (A= Nd, Sm, Y et Gd)

III.4. Caractérisation par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique puissante pour étudier les vibrations atomiques et les déformations structurales dans les matériaux pérovskites, complétant ainsi les informations obtenues par diffraction des rayons X. Dans une structure pérovskite cubique idéale ABO_3 , la symétrie élevée limite le nombre de modes de vibration actifs. Cependant, les distorsions structurales, notamment vers une symétrie orthorhombique, lèvent certaines de ces dégénérescences et induisent l'apparition de nouveaux modes de vibration, principalement associés aux mouvements des atomes d'oxygène dans l'octaèdre BO_6 [1].

Les déformations et les modes de vibration associés dans la pérovskite sont principalement dus aux mouvements des atomes d'oxygène autour des cations de type B. Selon la littérature, le système cristallin orthorhombique présente 60 points G, avec différents modes de symétrie, notamment $7A_g$, $7B_{1g}$, $5B_{2g}$, $5B_{3g}$, $8A_u$, $10B_{1u}$, $8B_{2u}$ et $10B_{3u}$ [9]. Dans le groupe d'espace Pnma, 24 modes actifs peuvent être identifiés, incluant $7A_g$, $5B_{1g}$, $7B_{2g}$ et $5B_{3g}$. De plus, il existe 25 modes infrarouges actifs ($9 B_{1u}$, $7 B_{2u}$ et $9 B_{3u}$), ainsi que 8 modes silencieux ($8 A_u$) et 3 modes acoustiques (B_{1u} , B_{2u} et B_{3u}) [10].

Les spectres Raman des composés LFO, LFCO, LNFCO, LSFCO, LYFCO et LGFCO ont été soigneusement acquis dans la gamme de longueurs d'onde de 50 à 1200 cm^{-1} à température ambiante, fournissant des informations essentielles sur les changements structuraux et vibratoires induits par le dopage. Les modes de vibration présentés dans la **Figure III.8** sont en concordance avec les études antérieures [1].

Pour les compositions synthétisées, les modes Raman observés à 119 cm^{-1} sont attribués à des déformations résultant du remplacement des cations. De plus, les pics à 152 cm^{-1} et 172 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes actifs Raman A_g et B_{1g} , tandis que le pic à 196 cm^{-1} représente le mode infrarouge actif B_{3g} . Le mode de vibration autour de 310 cm^{-1} comprend plusieurs composantes, représentant l'inclinaison octaédrique de FeO_6 . En outre, le mode à environ 445 cm^{-1} est lié aux vibrations de flexion de l'oxygène dans l'octaèdre. Le mode Raman à 510 cm^{-1} appartient à la symétrie A_g , tandis que celui à 643 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement de l'oxygène. Les caractéristiques observées au-dessus de 1000 cm^{-1} sont attribuées à des diffusions de second ordre [11]. Il est à noter que la plupart des modes subissent des déplacements vers des fréquences plus élevées et présentent un élargissement des bandes pour toutes les compositions dopées (**Fig.III.8**). Le dopage semble influencer la direction du mouvement des cations, un effet observé à la fois en spectroscopie Raman et en diffraction des rayons X. Cette cohérence entre les deux techniques souligne l'impact du dopage sur la structure cristalline

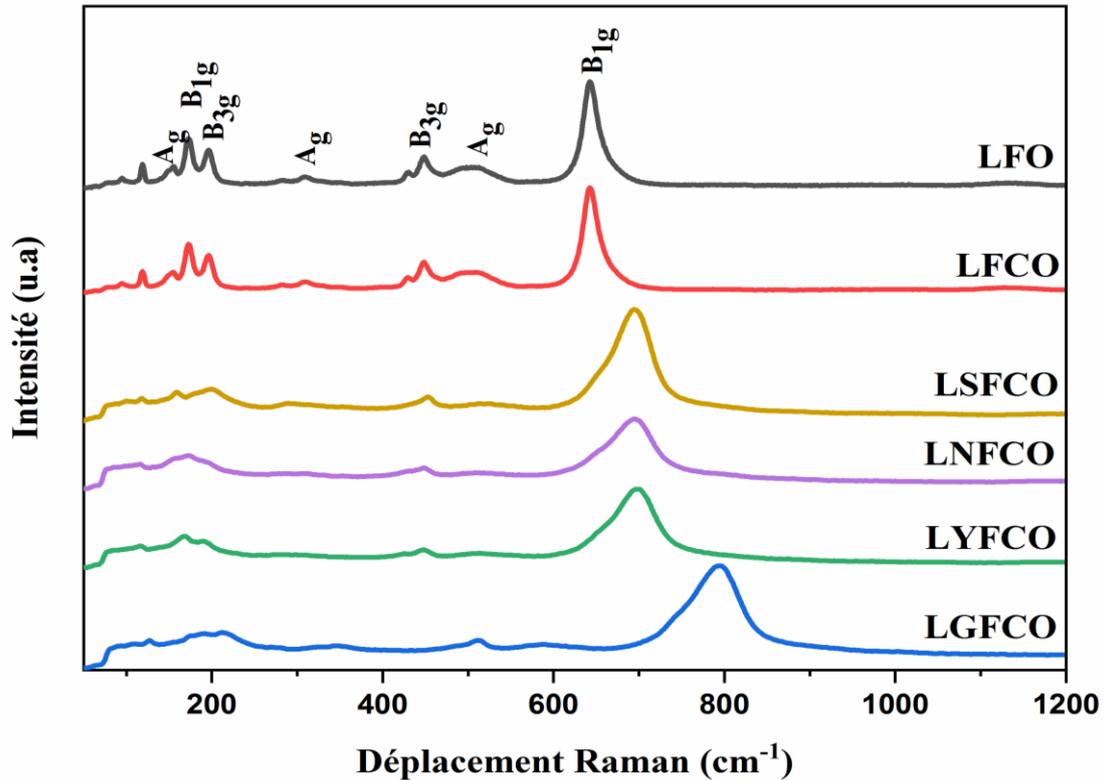


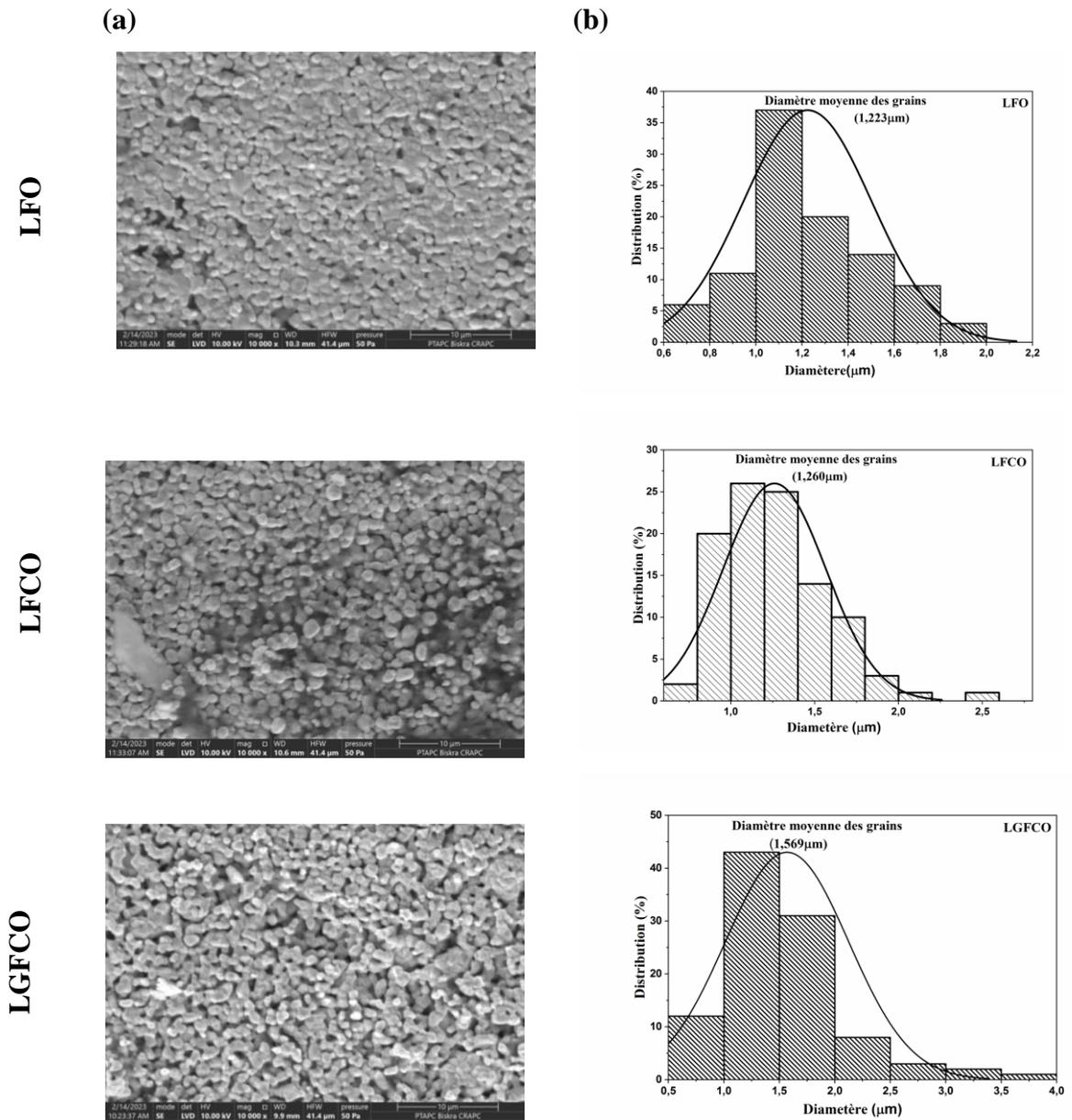
Figure.III.8 : Les spectres RAMAN des six compositions

III.5. Caractérisation morphologique par MEB/EDS

La **Figure III.9.a** présente des micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des différentes compositions, mettant en évidence la microstructure des échantillons LFO, LFCO, LGFCO, LYFCO, LNFCO et LSFCO. Une analyse détaillée des images du matériau LFO pur révèle une morphologie granulaire compacte, avec une variété de tailles de grains et des formes pseudo-sphériques, tout en montrant peu de pores. En revanche, les images MEB des matériaux dopés (LFCO, LGFCO, LYFCO, LNFCO et LSFCO) affichent une microstructure similaire à celle du LFO, mais avec une quantité plus importante de pores et d'espaces vides, suggérant qu'ils pourraient être des candidats prometteurs pour des applications en photocatalyse.

À partir des images MEB, environ une centaine de particules ont été comptées sur la surface de chaque composition en utilisant du logiciel Image J, et les résultats sont illustrés sous forme d'histogramme dans la **Figure III.9.b**. La distribution des tailles des particules pour les deux échantillons LFO et LFCO a été estimée par un ajustement normal, montrant une variation de diamètres entre 0,6 et 2 μm , avec une moyenne d'environ 1,22 et 1,26 μm , respectivement. Les distributions de taille des particules, comprises entre 0,5 et 2,4 μm avec

des moyennes proches de 1,5 μm , sont relativement similaires pour les quatre échantillons étudiés. Ces résultats indiquent que d'autres paramètres, tels que la morphologie des particules, la composition chimique ou la structure cristalline, pourraient avoir une influence plus marquée sur les propriétés fonctionnelles de ces matériaux [12,13].



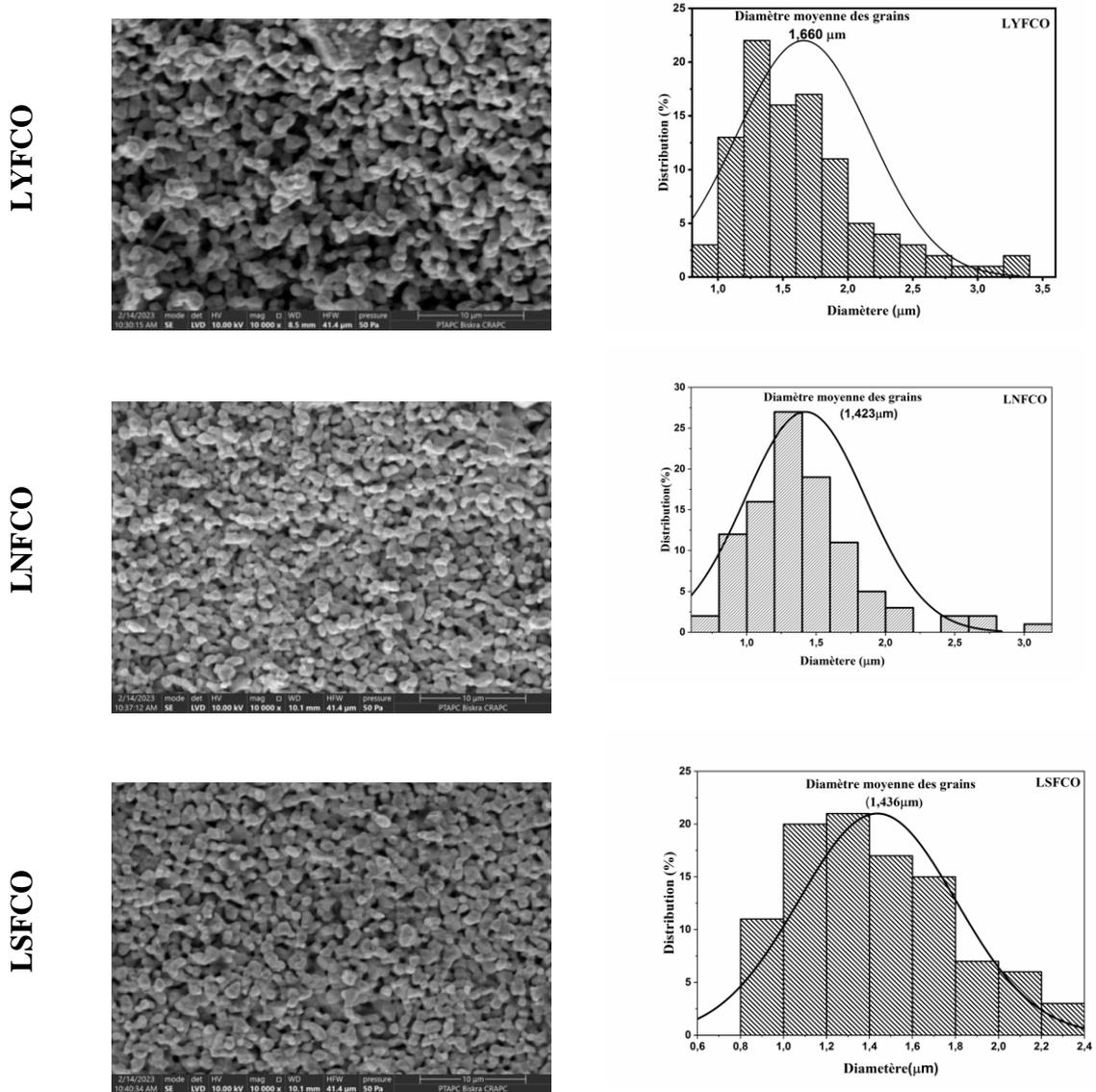


Figure.III.9 :a. Micrographies MEB /b. Histogrammes granulométriques

des composés $\text{La}_{0,75}\text{A}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ (A= Y, Sm, Nd et Gd)

La spectroscopie dispersive d'énergie (EDS) est une technique puissante pour élucider la composition chimique et affiner la pureté des matériaux étudiés [14]. La microanalyse EDS correspondant aux céramiques préparées donnée dans la **Figure III.10**, a confirmé la présence de tous les éléments constitutifs de l'orthoferrite de Lanthane, comprenant des éléments essentiels tels que La, Fe et O, ainsi que les dopants dans le site A (Gd^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} et Sm^{3+}) et le dopant du site B (Cr^{3+}). De plus, cette analyse n'a révélé aucune impureté dans les formulations composés testées, affirmant ainsi la grande pureté des matériaux élaborés et soulignant la fiabilité du processus à l'état solide [15].

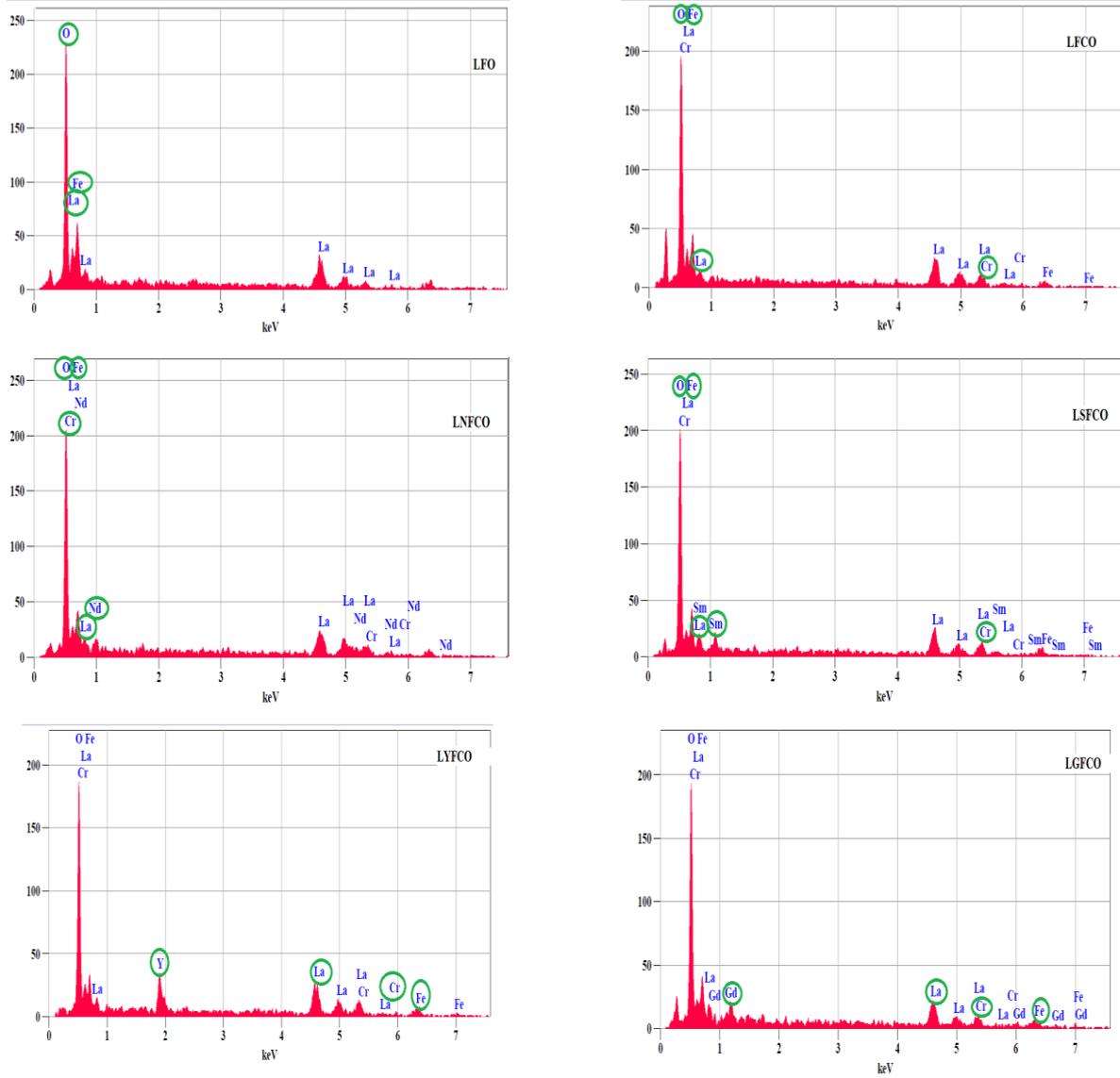


Figure III.10: Les spectres EDS des composés synthétisés

III.6. Étude texturale des oxydes LaFeO₃ pur et dopé

III.6.1. Mesure de la surface spécifique par BET

Le processus de catalyse hétérogène se déroule principalement à la surface des catalyseurs solides. Par conséquent, un catalyseur avec une surface spécifique élevée est préférable, car un réseau poreux étendu augmente la surface des sites actifs disponibles pour les molécules réactives [16].

La surface spécifique des échantillons (S_{BET}) a été déterminée à l'aide de la méthode BET, qui évalue les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote. Avant d'effectuer les mesures, les catalyseurs ont été dégazés à 140 °C pendant 12 heures afin d'éliminer toute trace d'eau et de CO₂. Les résultats détaillés sont présentés dans le **Tableau III.4** et illustrés graphiquement dans la **Figure III.11**, qui montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption - désorption de N₂ des divers catalyseurs montrent une absence d'adsorption à faibles pressions relatives, ce qui pourrait indiquer que le solide adsorbant ne possède pas de micropores (taille des pores < 2 nm). Ce constat sera confirmé ou non par l'analyse de la distribution de la taille des pores. De plus, l'absence d'un palier de saturation, typique des isothermes de type IV (dans la plage $0,9 < P/P_0 < 1$), indique que ces isothermes sont composites (II+IV). Cela suggère l'existence simultanée de mésopores (2 nm < taille des pores < 50 nm) et de macropores (taille des pores > 50 nm). Il convient de rappeler que l'isotherme de type IV est caractéristique des solides présentant des mésopores et affiche une boucle d'hystérésis significative liée à la condensation capillaire. De plus, la forme de cette boucle, caractérisée par deux branches de désorption et d'adsorption non parallèles (type H3 selon la classification IUPAC) (voir **Fig.III.11**), suggère que les pores ont une forme de fente et une taille non uniforme, ou que ce type d'hystérésis est généralement observé sur des solides formés d'agrégats.

Les valeurs typiques de la surface spécifique mesurées par la méthode BET, présentées dans le **Tableau III.4**, révèlent des valeurs relativement faibles, variant entre 1,4078 et 9,8389 m²/g (< 10 m²/g) pour les pérovskites LFO, LFCO, LYFCO, LNFCO et LSFCO. La surface la plus élevée, mesurée à 92,7123 m²/g, correspond au LGFCO. Cela peut être attribué à la petite taille des cristallites du composé LGFCO par rapport à ceux dopés avec Y, Nd et Sm, ainsi qu'avec Cr, ce qui suggère que le catalyseur LGFCO offre un nombre

accru de sites actifs pour la réaction photocatalytique, permettant ainsi d'améliorer les performances photocatalytiques. Il est à noter que la valeur la plus faible est associée au LFO non dopé, conformément aux données disponibles dans la littérature [5,17].

Tableau III.4 : Surface spécifique de différents catalyseurs par BET

| Echantillons | S_{BET} = (m²/g) |
|---------------------|--|
| LFO | 1,4078 |
| LFCO | 2,3807 |
| LYFCO | 4,7224 |
| LNFCO | 4,9050 |
| LSFCO | 9,8389 |
| LGFCO | 92,7123 |

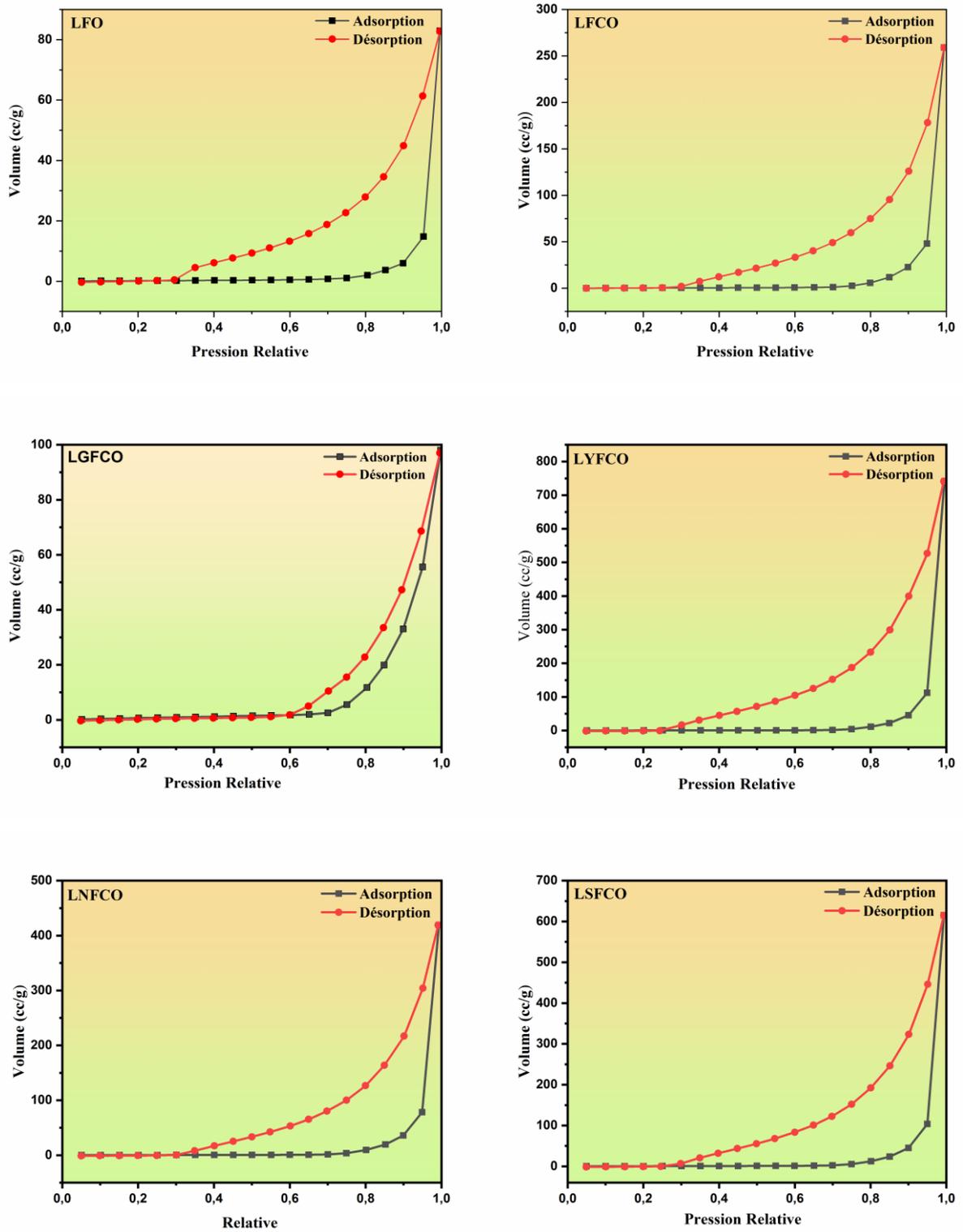


Figure III.11 : Isothermes d'adsorption /désorption des catalyseurs

III.6.2. Distribution du volume en fonction de la taille des pores

La distribution du volume poreux en fonction du rayon des pores des nanoparticules LFO, LFCO, LYFCO, LNFCO,LSFCO et LGFCO, a été estimée à partir de la branche d'adsorption de l'isotherme, en utilisant de la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH), comme illustré dans la **Figure III.12**. Il est observé que la courbe de distribution du volume en fonction de la taille des pores des six échantillons est étendue, avec des rayons de pores allant de 3,3 à 220 nm, et la présence de deux familles de pores. La première famille se concentre autour de 0,51 à 11,98 nm, tandis que la deuxième se situe entre 1,22 et 17,19 nm. L'existence de ces deux populations de pores renforce la nature mixte de l'isotherme (II + IV). La première population est relativement plus fine que la deuxième. L'aire sous chaque distribution permet d'estimer le nombre de pores dans chaque catégorie. Selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA), la taille des pores peut être classée en trois catégories : mésopores (2-50 nm) ;macropores (> 50 nm), et micropores (< 2 nm). Dans nos échantillons, nous retrouvons à la fois des mésopores et des macropores, ces derniers étant majoritaires. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux observés par microscopie électronique à balayage (MEB).

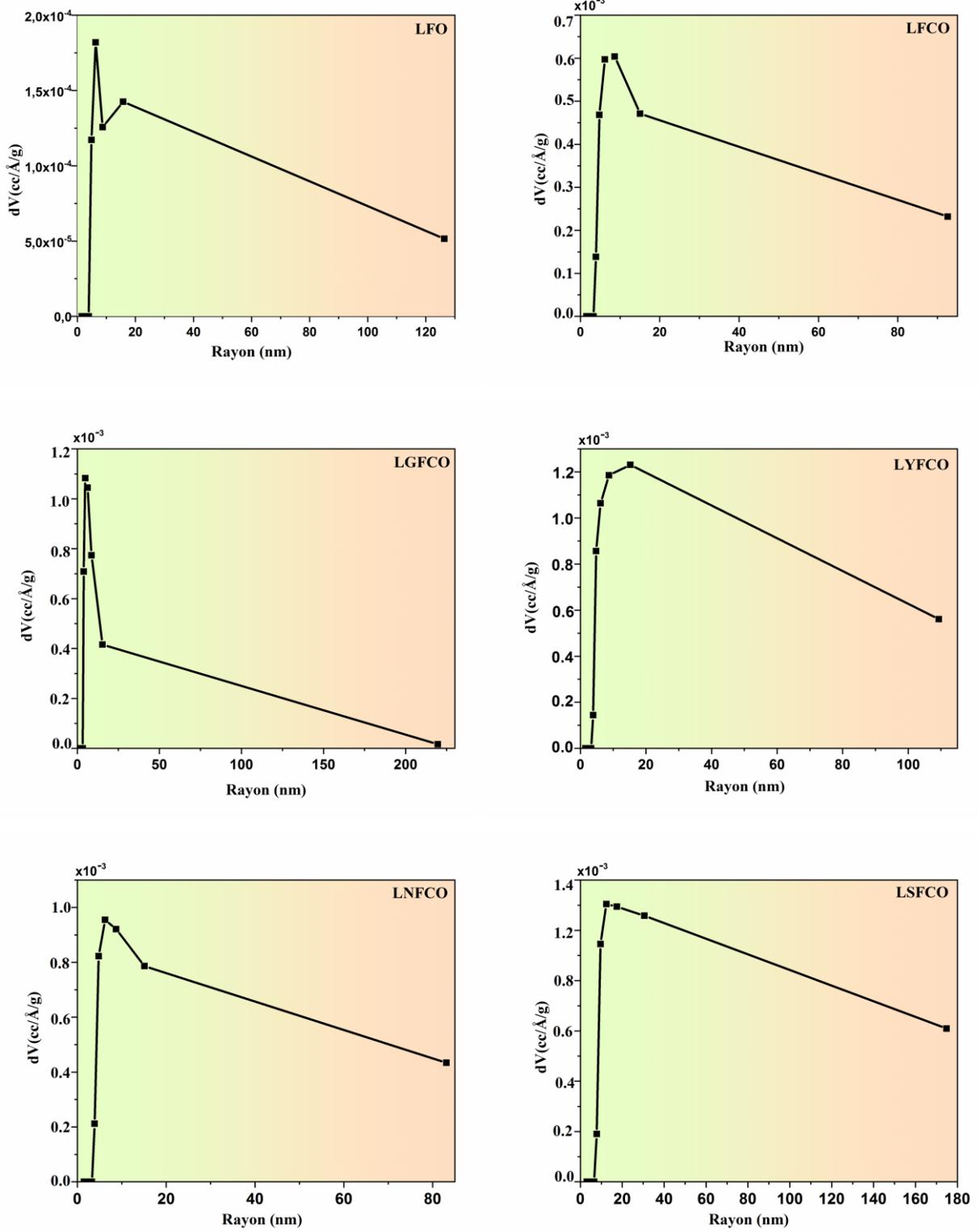


Figure III.12 : Distributions en volume de la taille des pores

III.7. Caractérisation optique par UV-Visible

L'énergie de la bande interdite optique des matériaux de type pérovskite constitue un facteur crucial pour évaluer leur activité photocatalytique [18–20].

L'estimation du gap optique (E_g) des composés synthétisés, à savoir LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$ et $\text{La}_{0.75}\text{A}_{0.25}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$ ($A = \text{Y, Nd, Sm, Gd}$), a été réalisée en appliquant la relation de Tauc [21] : pour un gap direct, décrite par l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^2 \quad \text{Éq.III.2}$$

Où $h\nu$ représente l'énergie photonique (eV), A est une constante, α représente le coefficient d'absorption et E_g est le gap optique exprimé en eV.

Le gap optique (E_g) a été évalué en traçant la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$. L'intersection de la partie linéaire de cette courbe avec l'axe des abscisses correspond à la valeur de E_g , comme illustré dans la **Figure III.13**.

Les valeurs du gap optique, déterminées à partir de la **Figure III.13**, sont les suivantes : 2,50 eV (LFO), 2,45 eV (LFCO), 2,40 eV (LSFCO) et 2,21 eV (LGFCO). Il est notable que les valeurs de la bande interdite pour tous les compositions sont nettement inférieures à celles du LFO non dopé, indiquant une réduction significative due à l'effet de dopage. De plus, l'échantillon LGFCO présente la valeur de bande interdite la plus faible, ce qui peut être attribué à sa surface spécifique élevée, suggérant ainsi son potentiel en tant que matériau pour des applications photocatalytiques dans la lumière visible.

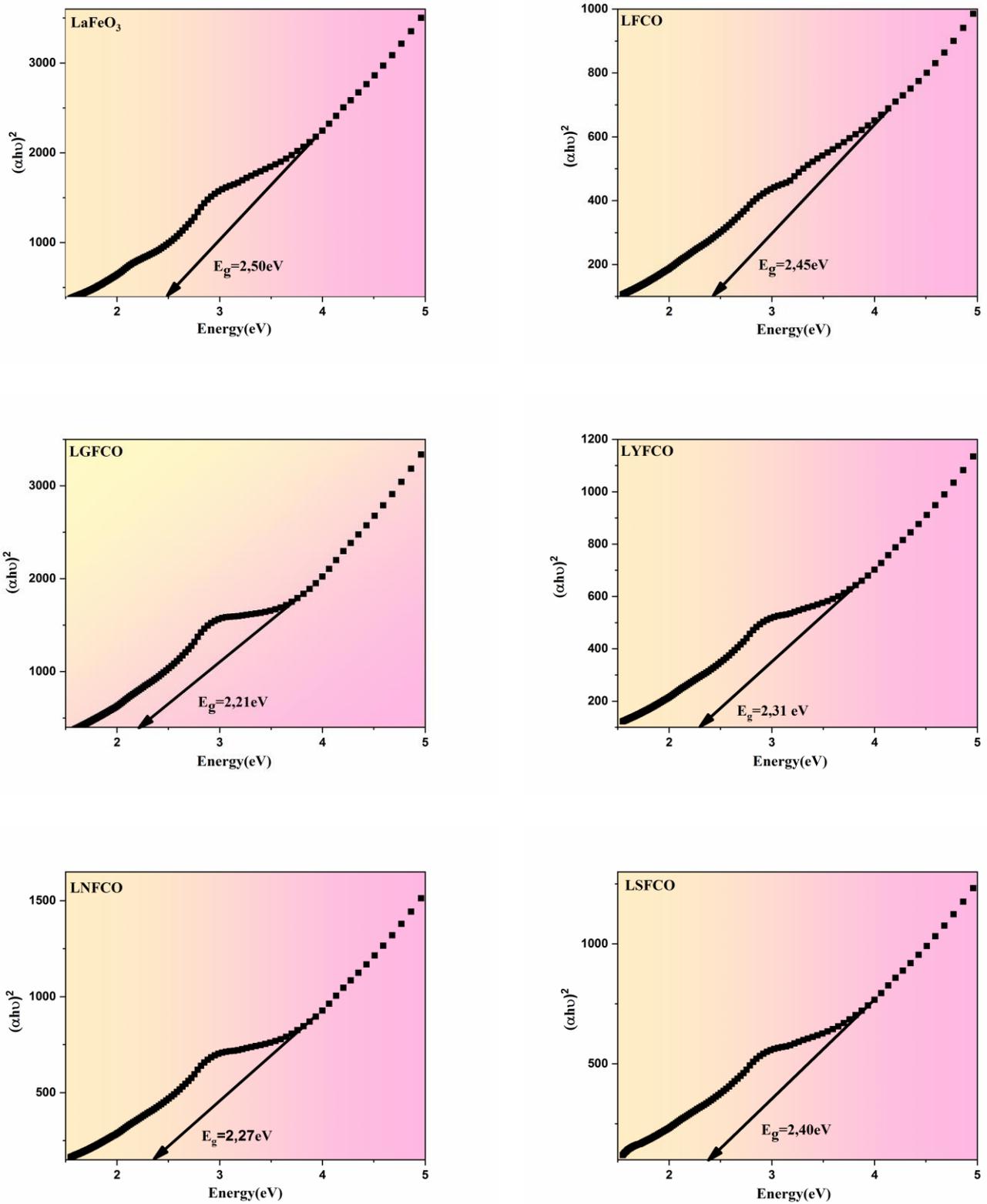


Figure III.13 : Evaluations de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction l'énergie $(h\nu)$ pour les six compositions étudiées

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons procédé à la caractérisation des échantillons de $L_{1-x}A_xFe_{1-y}B_yO_3$ ($A = Y^{3+}; Nd^{3+}; Sm^{3+}$ et $Gd^{3+}/B = Cr^{3+}$) avec $x=0,25$ et $y=0,3$, synthétisés par une méthode solide nécessitant une calcination à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant différentes techniques physico-chimiques.

L'analyse des propriétés structurales a permis de valider, à travers des techniques telles que PDRX, FT-IR et l'analyse élémentaire à l'aide de la spectroscopie de dispersion d'énergie, que les substitutions cationiques aux sites A/B ($A = Y^{3+}; Nd^{3+}; Sm^{3+}$ et $Gd^{3+}; B = Cr^{3+}$) ont été réalisées avec succès pour toutes les compositions préparées, conduisant à l'obtention d'une structure pérovskite de symétrie orthorhombique.

L'examen des propriétés morphologiques et texturales a révélé que la microstructure des poudres synthétisées présente une morphologie granulaire compacte, caractérisée par des tailles de grain variées et des formes pseudo-sphériques avec des pores. De plus, les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 , mesurées selon la méthode BET, ont montré un type composite (II+IV) avec une boucle d'hystérésis de type H3, indiquant la présence simultanée de mésopores et de macropores, ce qui est cohérent avec les résultats de la distribution du volume poreux estimée par la méthode BJH et les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Les valeurs de surface spécifique BET calculées sont relativement faibles pour les catalyseurs LFO, LFCO, LYFCO, LNFCO et LSFCO, tandis que le catalyseur LGFCO affiche la surface la plus élevée.

Enfin, l'analyse des propriétés optiques par spectroscopie UV-Visible nous a permis de déterminer les gaps optiques (E_g) des différentes compositions élaborées, dont les valeurs sont significativement inférieures à celles du LFO non dopé. De plus, l'échantillon LGFCO présente la plus faible valeur de bande interdite.

Cette étude a permis d'établir une corrélation entre les propriétés structurales et optiques des matériaux, avec pour objectif d'évaluer leur potentiel photocatalytique.

Références Bibliographiques

- [1] R. V. Lakshmi, P. Bera, M. Hiremath, et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24, 5462 (2022).
- [2] I. I. Makoed, N. A. Liedienov, H. Zhao, et al. *J. Phys. Chem. Solids* 170, 110926 (2022).
- [3] Y. M. Abbas, A. B. Mansour, S. E. Ali, and A. H. Ibrahim, *J. Magn. Magn. Mater.* 482, 66 (2019).
- [4] A. H. Ibrahim, Y. M. Abbas, R. A. A. Aziz, and S. Mosaad, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 34, 1 (2023).
- [5] R. Köferstein and S. G. Ebbinghaus, *Solid State Ionics* 231, 43 (2013).
- [6] D. Çoban Özkan, A. Türk, and E. Çelik, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31, 22789 (2020).
- [7] C. Shivakumara, *Solid State Commun.* 139, 165 (2006).
- [8] T. Vijayaraghavan, R. Sivasubramanian, S. Hussain, and A. Ashok, *ChemistrySelect* 2, 5570 (2017).
- [9] M. Theingi, K. T. Tun, and N. N. Aung, *SciMedicine J.* 1, 151 (2019).
- [10] M. N. Iliev, M. V. Abrashev, J. Laverdière, et al. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73, 064302 (2006).
- [11] S. Gong, Z. Xie, W. Li, X. Wu, N. Han, and Y. Chen, *Appl. Catal. B Environ.* 241, 578 (2019).
- [12] A. Saleem, N. Ehsan, F. Ali, U. Younas, A. Ashraf, A. Sajid, F. Imtiaz, and M. Iqbal, *Inorg. Chem. Commun.* 158, (2023).
- [13] D. Nunes, A. Pimentel, A. Goncalves, S. Pereira, et al. *Semicond. Sci. Technol.* 34, 043001 (2019).
- [14] K. Lee, S. Hajra, M. Sahu, and H. J. Kim, *J. Alloys Compd.* 882, 160634 (2021).
- [15] Q. Lin, J. Lin, X. Yang, Y. He, L. Wang, and J. Dong, *Ceram. Int.* 45, 3333 (2019).
- [16] K.S. Khalil, A. H. Mahmoud, and M. Khairy, *Adv. Powder Technol.* 33, 103429 (2022).
- [17] K.S. Khalil, W. A. Elhamdy, and A. E. A. A. Said, *Mater. Chem. Phys.* 254, 123412 (2020).
- [18] Q. Wang, J. Lian, Y. Bai, J. Hui, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40, 418 (2015).

- [19] R. Abazari and S. Sanati, Superlattices Microstruct. 64, 148 (2013).
- [20] Y. Lei, G. Wang, S. Song, W. Fan, M. Pang, J. Tang, and H. Zhang, Dalt. Trans. 39, 3273 (2010).
- [21] J. Li, X. Pan, Y. Xu, L. Jia, X. Yi, and W. Fang, Int. J. Hydrogen Energy 40, 13918 (2015).

Chapitre IV

Activité Photocatalytique

des nouveaux orthoferrites :



Chapitre IV : Activité Photocatalytique des nouveaux orthoferrites : $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$

IV.1. Introduction

La photocatalyse hétérogène basée sur des semi-conducteurs fait partie des procédés d'oxydation avancée (POAs). En tant que méthode alternative respectueuse de l'environnement, elle suscite un intérêt croissant grâce à ses applications prometteuses, telles que la production d'hydrogène renouvelable, la réduction du CO_2 , le traitement des eaux usées, la purification de l'air et la dégradation de divers contaminants organiques [1–7]. En tirant parti de l'énergie solaire, cette approche présente un fort potentiel écologique, combinant faible coût et viabilité industrielle.

Parmi les photocatalyseurs prometteurs, les oxydes de type pérovskite se distinguent par leur efficacité dans le traitement des polluants organiques en milieu aqueux [8–10]. Le LaFeO_3 , l'un des plus étudiés dans ce domaine, est apprécié pour sa stabilité chimique, son absence de toxicité et sa bande interdite étroite qui permet l'absorption de la lumière dans les spectres UV et visible [11–16]. Cette capacité à capter une grande partie de la lumière visible optimise l'utilisation de l'énergie solaire, à la différence du TiO_2 , qui ne réagit qu'aux UV en raison de sa large bande interdite [17].

L'amélioration des performances photocatalytiques de LaFeO_3 a fait l'objet de nombreuses études. Le dopage par divers éléments est une méthode efficace pour ajuster les propriétés optiques et réduire la bande interdite, renforçant ainsi l'activité photocatalytique [18]. Dans cette section, nous examinons les performances photocatalytiques de six catalyseurs, incluant le LaFeO_3 pur et dopé, synthétisés par voie céramique. Les échantillons ont été dopés sur le site B et co-dopés sur les sites A/B avec des terres rares ($\text{A} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) et un métal de transition ($\text{B} = \text{Cr}^{3+}$). Leur efficacité est évaluée pour la photodégradation du bleu de méthylène (BM), un colorant organique modèle, sous irradiation solaire. Nous établissons une corrélation entre les propriétés physico-chimiques définies au chapitre III et les performances catalytiques, en identifiant les paramètres clés améliorant ces performances. Un mécanisme de photodégradation du BM est également proposé, mettant en lumière le rôle du transfert de charges à l'interface catalyseur-colorant. La relation entre la surface spécifique et l'efficacité photocatalytique sera également explorée.

IV.2. Etude du colorant organique pour les tests photocatalytique

IV.2.1. Choix du colorant organique

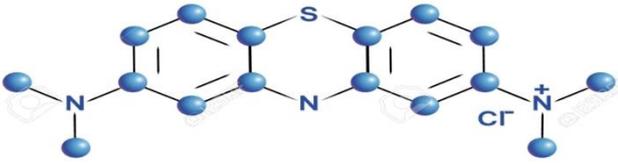
Les colorants organiques synthétiques absorbent la lumière visible (380 à 750 nm) et sont souvent résistants à la biodégradation, ce qui favorise leur persistance dans l'environnement et leur bioaccumulation dans les organismes. Pour minimiser la pollution des eaux due à ces colorants, la photocatalyse se présente comme une solution efficace pour les détoxifier [19]. Cette méthode permet de minéraliser complètement les colorants en H_2O , CO_2 et autres produits non toxiques, sans créer de sous-produits nuisibles [20]. En raison de son caractère écologique, la photocatalyse offre une approche durable pour résoudre les problèmes de pollution de l'eau. Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur la photodégradation du bleu de méthylène (BM) catalysée par les oxydes de pérovskite synthétisés.

IV.2. 2. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène MB

Le bleu de méthylène (BM), un dérivé de phénothiazine, est un colorant cationique de formule chimique $C_{16}H_{18}N_3SCl$. En raison de la stabilité de sa structure, il est souvent utilisé comme modèle de contaminant organique. Il est aussi employé dans diverses applications : teinture de textiles (soie, laine, coton, papier) [21,22], traitement des infections urinaires, soins des brûlures, lutte contre la méthémoglobinémie et dans le domaine de la radiographie et de la biologie [23].

Les caractéristiques physico-chimiques du BM sont présentées dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimique du BM

| | BM |
|--------------------------------------|---|
| Apparence | Cristaux bleu |
| Formule brute | $C_{16}H_{18}N_3ClS$ |
| \mathcal{M} (g.mol ⁻¹) | 319,85 |
| Point de fusion °C | 180 |
| Formule développée |  |
| Nom scientifique | 3,7-bis(Diméthylamino)-Phénazathionium chloride Tetraméthyl-thionine chloride, Trihydrate |

IV.2. 3. Toxicité de BM

Malgré ses nombreuses utilisations, le BM peut avoir des effets indésirables tels que l'œdème pulmonaire, l'anémie hémolytique, la détresse respiratoire, la phototoxicité et la coloration bleutée des sécrétions trachéales et de l'urine [24,25].

IV.2. 4. Détermination de la longueur d'onde du BM

Avant de réaliser les tests de dégradation photocatalytique, il est important de caractériser le spectre UV-visible du BM pour déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}). Le spectre d'absorption est représenté en **Figure IV.1**.

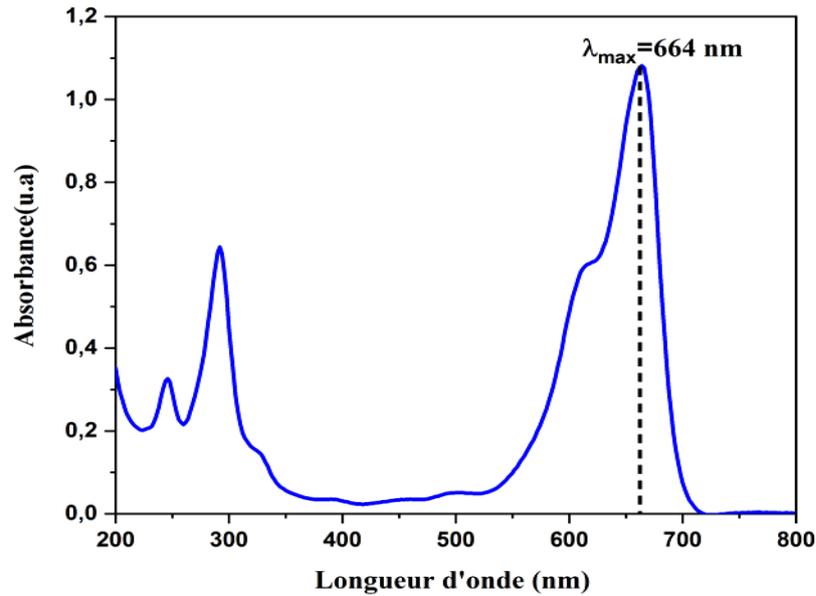


Figure IV.1 : Spectre d'absorption d'une solution de BM

IV.2.5. Test d'auto dégradation du bleu de méthylène (BM)

Avant d'entamer les analyses relatives à l'activité photocatalytique de nos catalyseurs, un test préliminaire a été réalisé pour évaluer la stabilité du BM en l'absence de catalyseur. L'objectif de ces tests est de déterminer si le BM peut se dégrader de manière spontanée, sans intervention d'un processus photo-induit, et ainsi distinguer l'effet intrinsèque du catalyseur.

Ces expériences ont été menées dans deux conditions distinctes :

- **En obscurité totale** : pour vérifier s'il y a une dégradation due uniquement à l'adsorption ou à d'autres processus physiques.
- **Sous irradiation solaire** : pour évaluer si l'exposition au rayonnement solaire peut provoquer une dégradation sans catalyseur.

Les essais se sont déroulés sur une durée de 4 heures, et l'évolution de la concentration du BM a été surveillée pour chaque condition. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau IV.2**. Ces données permettent d'écarter toute contribution non photo-induite à la dégradation du colorant, garantissant ainsi que les performances observées par la suite seront bien attribuables aux catalyseurs synthétisés.

Tableau .IV.2 : Évolution de la concentration du BM (sans catalyseur) sous différentes conditions pendant 4 heures

| | |
|---------------------------|-------------------------------|
| t=0 | A_{max}=1,0811 |
| t =4h sans lumière | A_{max}=1,0607 |
| t=4h avec lumière | A_{max}=0,9844 |

Les résultats du tableau montrent que le BM ne subit quasiment aucune dégradation en absence de catalyseur, que ce soit dans l'obscurité ou sous irradiation solaire directe. Cette observation confirme que les processus de dégradation observés dans les expériences ultérieures seront essentiellement dus à l'effet photocatalytique des catalyseurs étudiés.

IV.3. Activité photocatalytique de LaFeO₃ pur et Co-dopé

IV.3.1. Protocole expérimental

L'efficacité photocatalytique des différents catalyseurs synthétisés a été évaluée en étudiant la photodégradation du BM sous lumière solaire. Les tests ont été réalisés en mois de Mai, dans la région de Biskra (Algérie), entre 10^h:00 - 14^h:00, avec une solution de BM (100 mL à 10 mg/L) et une quantité fixe de catalyseur (100 mg).

Avant l'irradiation, la suspension catalyseur-BM a été agitée dans l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante, afin de permettre l'équilibre adsorption-désorption. Après cet équilibre, un échantillon de 4 mL a été prélevé, filtré par centrifugation et analysé par spectrophotométrie UV-visible. La suspension a ensuite été exposée à la lumière du soleil, avec prélèvement d'échantillons toutes les 30 minutes pendant 4 heures. Chaque échantillon a été filtré et analysé pour mesurer l'absorbance du BM.

Le taux de dégradation du BM a été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$D_{MB}(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\% \quad \text{Éq.IV.1}$$

Où :

C_0 est la concentration initiale du BM et C_t est la concentration après un temps t [26].

La **Figure IV.2** présente l'illustration schématique du dispositif expérimental utilisé lors des essais de dégradation photocatalytique du BM sous irradiations solaires.

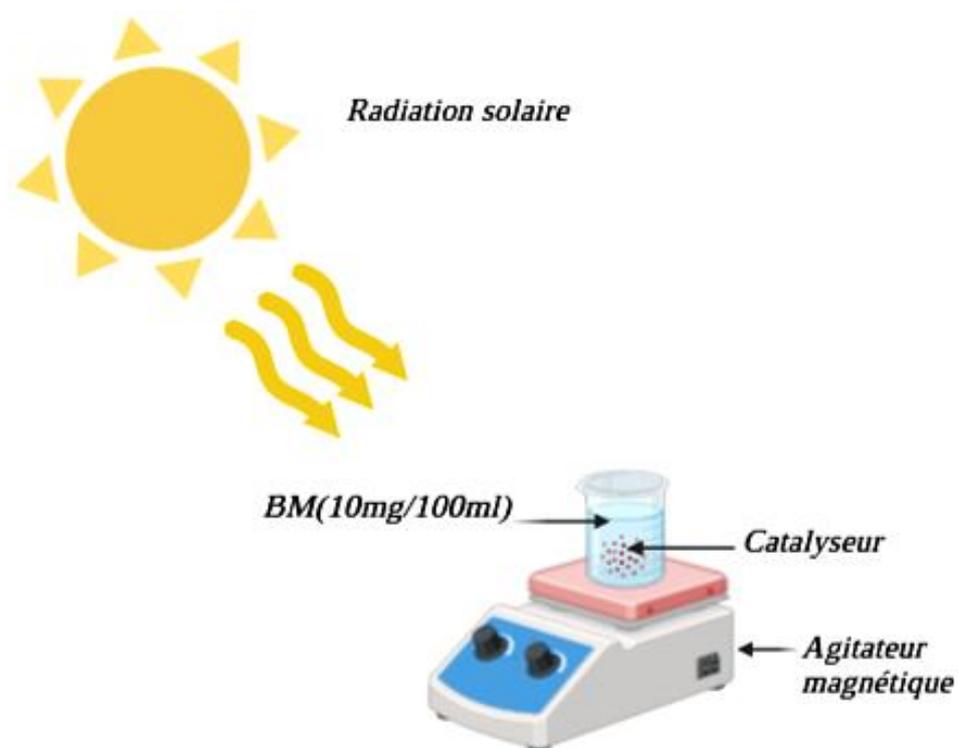


Figure. IV.2 : Dispositif expérimental utilisé lors des essais de dégradation photocatalytique du BM sous irradiations solaires

IV.3.2. Activité photocatalytique de $LaFeO_3$ et $LaFe_{0,7}Cr_{0,3}O_3$

Afin d'évaluer l'impact du dopage au chrome (Cr^{3+}) en site B sur l'activité photocatalytique de $LaFeO_3$ pour la dégradation du bleu de méthylène (BM) sous lumière solaire naturelle, nous avons suivi l'évolution temporelle des spectres UV-visible du BM (**Fig. IV.3**), ainsi que la variation de la concentration relative C_t/C_0 en fonction du temps d'irradiation (**Fig. IV.4**). Les résultats en termes d'efficacité de dégradation sont présentés en **Figure IV.5**.

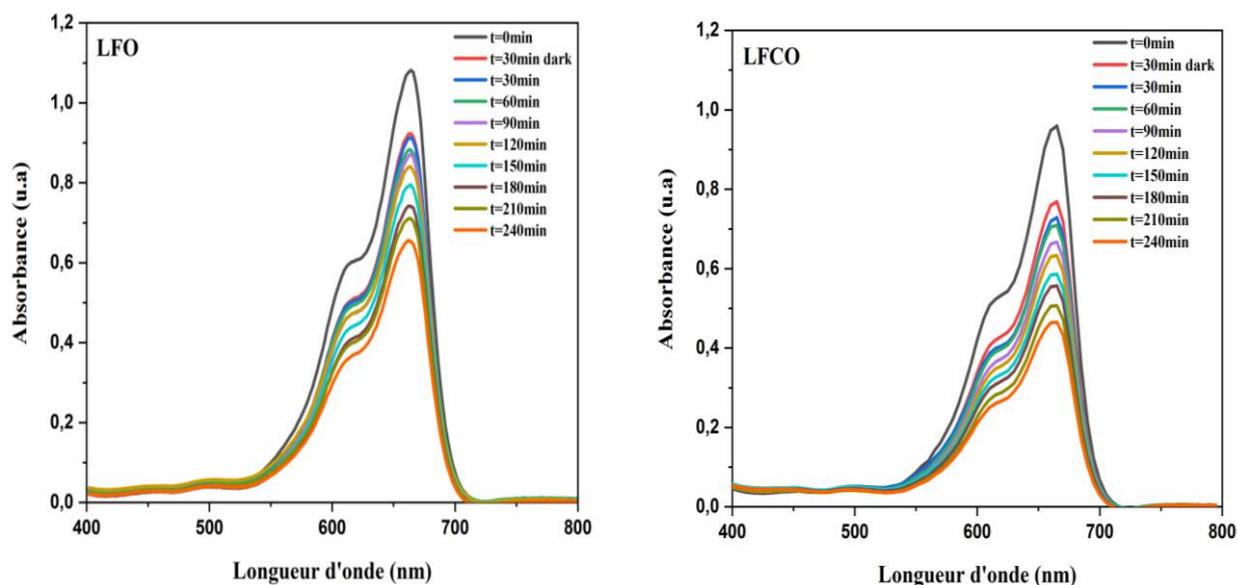


Figure .IV.3 : Évolution des spectres d'absorption de la solution de BM en présence des catalyseurs $LaFeO_3$ et $LaFe_{0,7}Cr_{0,3}O_3$

D'après la **Figure IV.3** on constate que le pic caractéristique d'absorption de BM (664nm) diminue rapidement en fonction du temps de réaction en présence du catalyseur LFCO par rapport au composé non dopé (LFO).

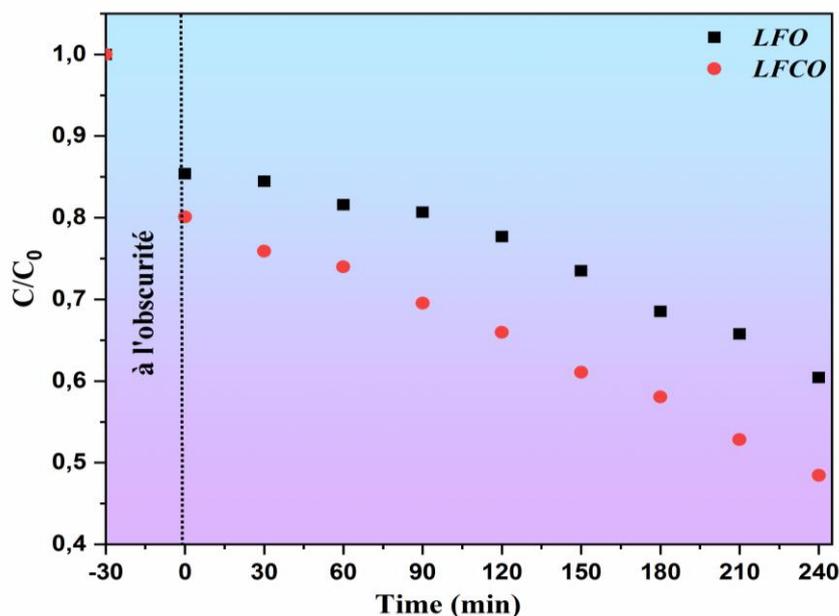


Figure IV.4 : Évolution de la concentration relative C_t/C_0 du BM en fonction du temps d'irradiation en présence de $LaFeO_3$ et $LaFe_{0,7}Cr_{0,3}O_3$

D'après la **Figure IV.4**, on constate une décroissance plus rapide de la concentration relative du bleu de méthylène (C_t/C_0) en présence du catalyseur LFCO par rapport au LFO à partir de 240 minutes d'irradiation. Cette diminution se traduit par un taux de dégradation plus élevé pour le LFCO (51,54%) que pour le LFO (39,57%), comme le confirment la **Figure IV.5** et les données du **Tableau IV.3**.

Bien que nos résultats soient intéressants, il est important de noter qu'une comparaison directe avec les études antérieures [27,28]. est complexe en raison des différences expérimentales. Une analyse plus approfondie nécessiterait l'étude de la dégradation du même colorant sous les mêmes conditions expérimentales.

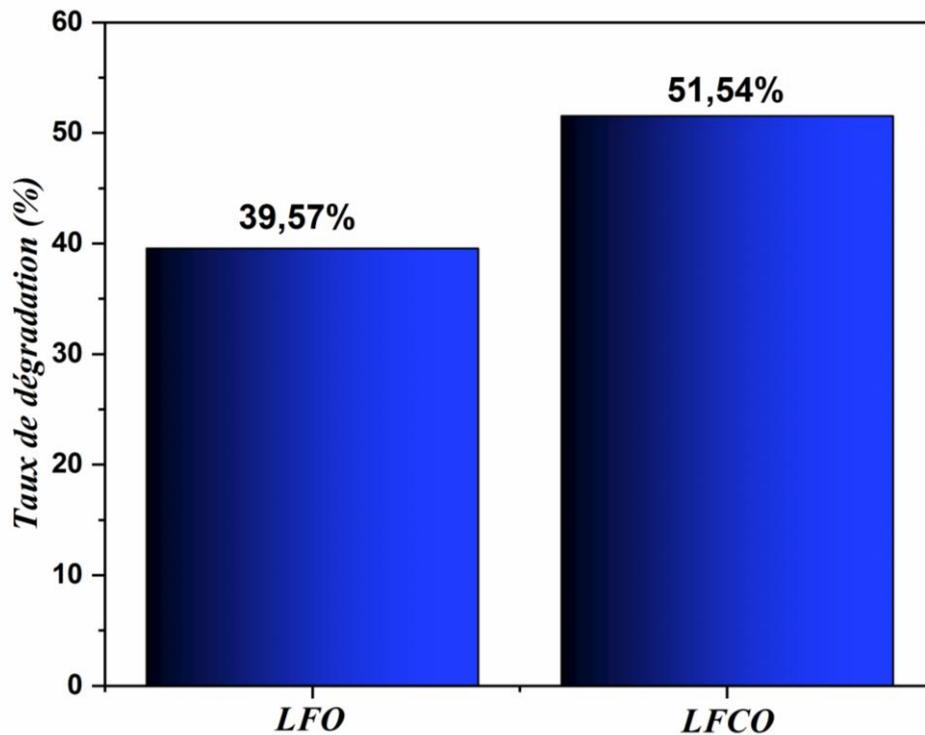


Figure IV.5: Efficacité photocatalytique de dégradation de BM par les catalyseurs $LaFeO_3$ et $LaFe_{0,7}Cr_{0,3}O_3$

Le **Tableau IV.3** présente les valeurs de la surface spécifique (S_{BET}), l'énergie du gap (E_g) et le taux de dégradation (D %) de deux compositions $LaFeO_3$ et $LaFe_{0,7}Cr_{0,3}O_3$

Tableau IV.3 : Les valeurs de S_{BET} , E_g et le taux de dégradation (D%) de LFO et LFCO

| Catalyseur | D (%) | S_{BET} (m^2/g) | E_g (eV) |
|--|---------|-----------------------|------------|
| LaFeO₃ | 39,575% | 1,4078 | 2,50 |
| LaFe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ | 51,544% | 2,3807 | 2,45 |

Pour expliquer la différence de l'efficacité photocatalytique de dégradation de BM entre les deux compositions, nous pouvons considérer plusieurs facteurs qui peuvent contribuer à cette variation : l'effet du dopage dans le site B par le Chrome (Cr^{3+}) dans la composition LaFeO₃ peut entraîner des changements dans la structure électronique et les propriétés de la surface, ce qui peut affecter le rendement de la dégradation du colorant. La présence de Cr^{3+} peut introduire de nouveaux sites actifs ou modifier la chimie de surface, améliorant l'efficacité de la dégradation et entraînant un rendement plus élevé.

En outre, la surface spécifique est un paramètre important qui influence l'efficacité de dégradation de Blue de méthylène. Une surface spécifique plus élevée fournit des sites plus actifs pour que la réaction ait lieu, ce qui entraîne un rendement de dégradation plus élevé. Dans ce cas, LaFe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ a une surface spécifique plus grande que LaFeO₃ (**Tab. IV.3**). L'augmentation de la surface spécifique de LaFe_{0,7}Cr_{0,3}O₃ favorise les interactions avec le bleu de méthylène, améliorant ainsi son rendement de dégradation.

Par ailleurs, l'énergie de gap optique (E_g), qui correspond à l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction, joue un rôle crucial dans l'activité photocatalytique. Un E_g plus faible permet une absorption plus efficace de la lumière visible et favorise ainsi la génération de paires électron-trou, responsables des réactions d'oxydation à l'origine de la dégradation du polluant. Le dopage au chrome (Cr^{3+}) du composé LaFeO₃ a conduit à une diminution de l' E_g de 2,50 eV à 2,45 eV pour LaFe_{0,7}Cr_{0,3}O₃, ce qui explique l'augmentation significative du rendement de dégradation du bleu de méthylène observé pour ce dernier catalyseur.

IV.3.3. Activité photocatalytique de $\text{La}_{0,75}\text{A}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$)

Dans cette partie, nous avons évalué l'effet de co-dopage dans le site A/B par les éléments de terres rares et un élément du métal de transition des catalyseurs $\text{La}_{0,75}\text{A}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) sur la photodégradation du polluant organique (BM) sous irradiation solaire naturelle afin d'explorer l'activité photocatalytique de ces catalyseurs synthétisés.

Les deux **Figures IV.6** et **IV.7** présentent l'effet photocatalytique des différents catalyseurs sur la dégradation de BM.

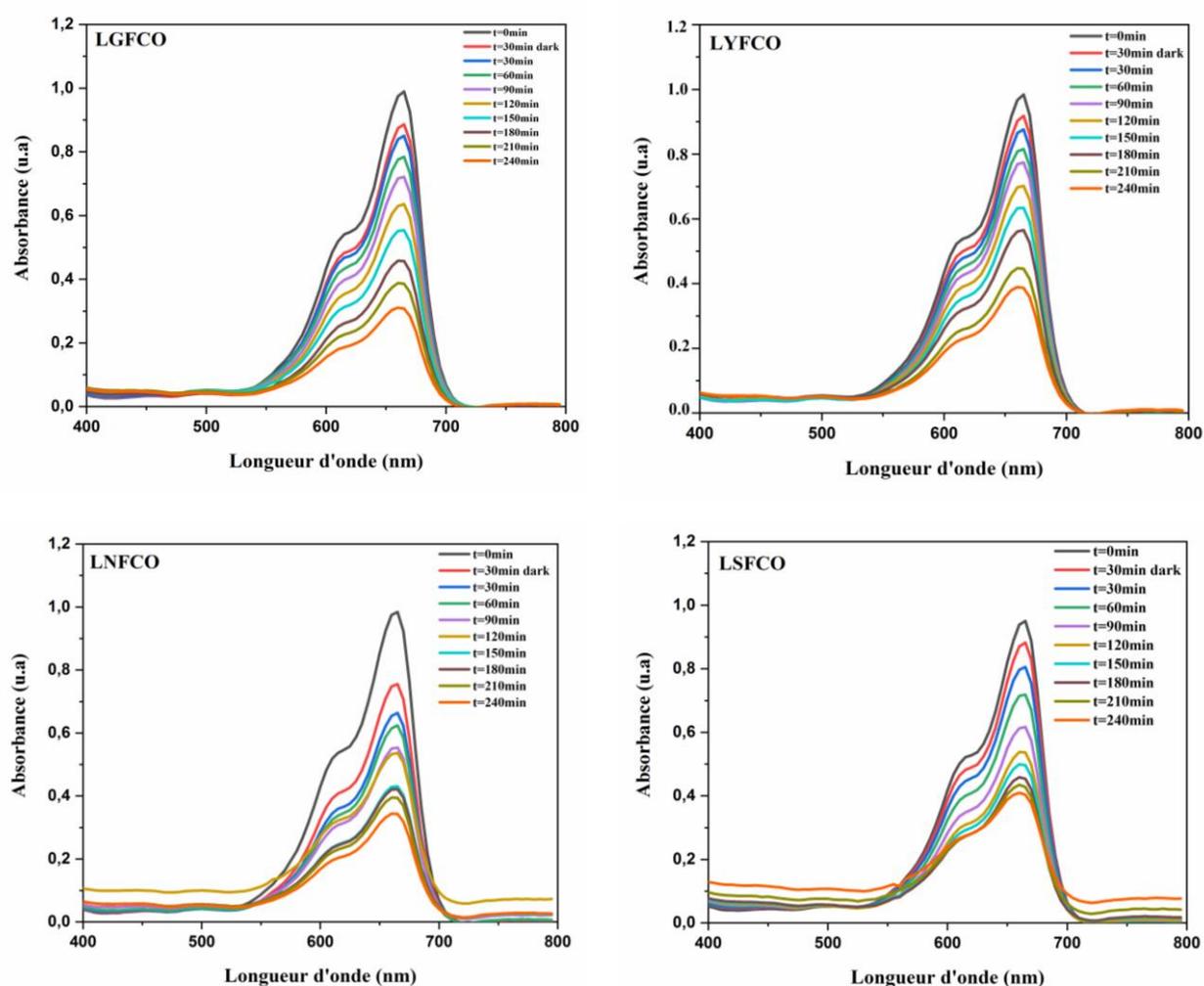


Figure IV.6 : Évolution des spectres d'absorption de la solution de BM en présence des catalyseurs $\text{La}_{0,75}\text{A}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$)

Les résultats présentés dans la **Figure IV.6** indiquent une dégradation plus rapide du bleu de méthylène (BM) en présence du catalyseur LGFCO sous irradiation solaire. Cette dégradation se traduit par une diminution progressive de l'intensité du pic caractéristique du BM, sans modification de sa position ni apparition de nouvelles bandes d'absorption. Ces observations suggèrent un mécanisme de dégradation directe du BM, sans formation d'intermédiaires stables. Ce processus pourrait être attribué à un transfert de charge efficace entre les molécules de BM adsorbées sur les sites actifs du catalyseur LGFCO et la bande de conduction de ce dernier, conduisant à leur minéralisation.

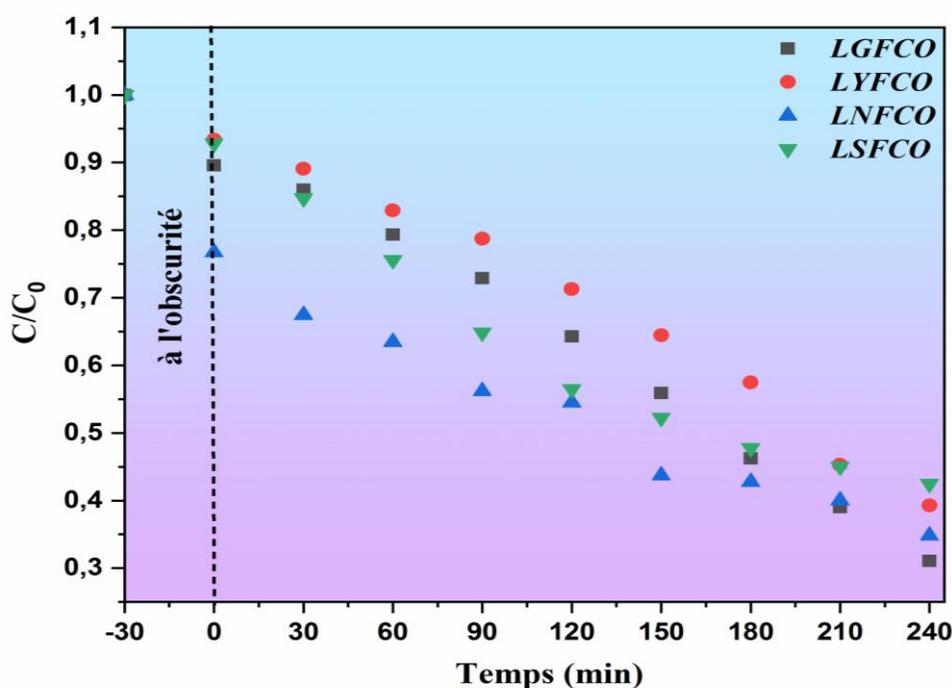


Figure IV.7 : Évolution du rapport de concentration C_t/C_0 de BM en fonction du temps d'irradiation en présence de $La_{0,75}A_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O_3$ ($A= Sm^{3+}, Y^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+}$)

La **Figure IV.7** montre une diminution significative du rapport C_t/C_0 du bleu de méthylène (BM) après 240 minutes d'irradiation en présence du catalyseur LGFCO, par rapport aux autres catalyseurs testés.

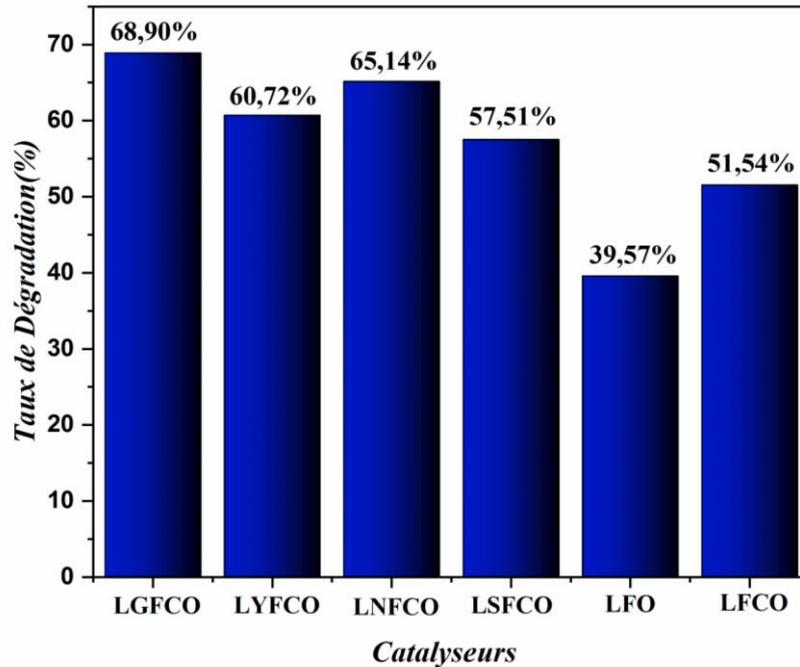


Figure IV.8: Efficacité photocatalytique de dégradation de BM par les différents catalyseurs

Les résultats présentés dans la **Figure IV.8** et le **Tableau IV.4** montrent que l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène après 240 minutes d'irradiation solaire est de 68,90% pour LGFCO, 65,14% pour LNFCO, 60,72% pour LYFCO et 57,54% pour LSFCO. Ces résultats mettent en évidence l'influence de la nature des dopants (terres rares et Cr^{3+}) sur l'activité photocatalytique des matériaux.

Les résultats montrent que le catalyseur LGFCO, co-dopé au Gd^{3+} et Cr^{3+} , présente les meilleures performances photocatalytiques. Cette supériorité est attribuable à sa bande interdite plus faible et à sa grande surface spécifique, favorisant l'adsorption du bleu de méthylène, la génération de porteurs de charge et réduisant leur recombinaison.

Le **Tableau IV.4** rassemble les valeurs de la surface spécifique (S_{BET}), de l'énergie de bande interdite (E_g) et du taux de dégradation (D%) pour les différents catalyseurs $La_{0,75}A_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O_3$.

Tableau IV.4 : Les valeurs de S_{BET} , E_g et le taux de dégradation (D %) des catalyseurs

| Catalyseur | S_{BET} (m ² /g) | E_g (eV) | D (%) |
|------------|-------------------------------|------------|--------|
| LGFCO | 92,7123 | 2,21 | 68,90% |
| LYFCO | 4,7224 | 2,31 | 60,72% |
| LNFCO | 4,9050 | 2,27 | 65,14% |
| LSFCO | 9,8389 | 2,40 | 57,54% |

IV.4. Étude cinétique de la dégradation du BM par $LaFeO_3$ pur et Co-dopé

Cette section présente une analyse cinétique approfondie de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM) afin d'évaluer les performances des catalyseurs synthétisés. Pour cela, le modèle cinétique du pseudo-premier ordre de Langmuir-Hinshelwood a été utilisé, exprimé par l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = K_{app} \cdot t \quad \text{Éq.IV.2}$$

Où :

- C_0 est la concentration initiale de BM
- C_t est la concentration à un instant (t)
- K_{app} est la constante de vitesse apparente du pseudo-premier ordre [26].

L'ajustement des données expérimentales à ce modèle permet d'extraire K_{app} , reflétant la rapidité du processus de dégradation. La **Figure IV.9** montre la relation linéaire entre $\ln(C_0/C_t)$ et le temps d'irradiation, validant l'ajustement au modèle de Langmuir-Hinshelwood.

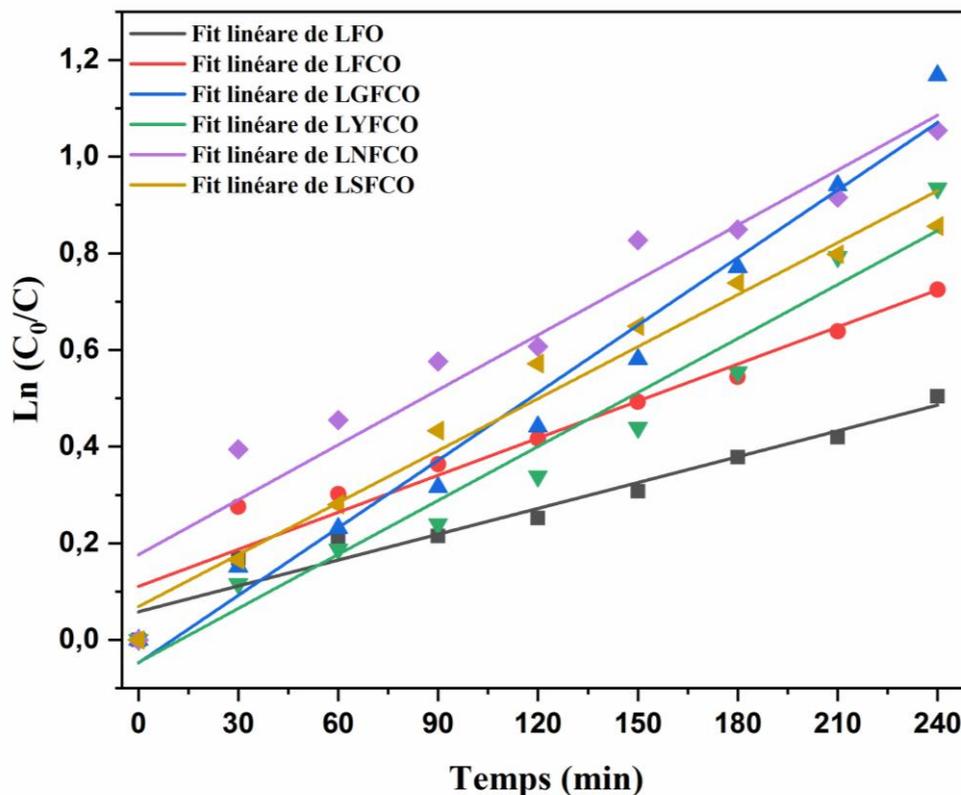


Figure. IV.9 : Evaluation de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ en fonction du temps de la dégradation de MB pour les différents composés

La représentation graphique de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ en fonction du temps, présentée en **Figure IV.9**, révèle une relation quasi-linéaire pour tous les catalyseurs étudiés. Les coefficients de régression R^2 élevés, supérieurs à 0,92, confirment que la cinétique de dégradation du bleu de méthylène suit un modèle de pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse apparentes (K_{app}), déterminées à partir de la pente des droites obtenues, sont reportées dans le **Tableau IV.5**.

Les valeurs de K_{app} augmentent dans l'ordre suivant :

$$0,00178 \text{ min}^{-1} (\text{LFO}) < 0,00256 \text{ min}^{-1} (\text{LFCO}) < 0,00359 \text{ min}^{-1} (\text{LSFCO}) < 0,00372 \text{ min}^{-1} (\text{LYFCO}) < 0,00379 \text{ min}^{-1} (\text{LNFCO}) < 0,00466 \text{ min}^{-1} (\text{LGFCO})$$

Ces résultats suggèrent que le catalyseur LGFCO présente une réactivité supérieure, confirmant sa performance prometteuse pour la dégradation des colorants organiques et sa pertinence dans les applications de traitement des eaux.

Tableau .IV.5 : Les constantes de vitesse (K_{app}) estimées à partir du modèle de Langmuir et les coefficients de régression linéaire (R^2) pour la dégradation de BM par les différents photocatalyseurs

| Echantillon | Cinétique de la dégradation photocatalytique | |
|-------------|--|---------------------------------|
| | R^2 | K_{app} (min^{-1}) |
| LFO | 0,94 | $0,00178 \pm 1,57447E-4$ |
| LFCO | 0,94 | $0,00256 \pm 2,45289E-4$ |
| LGFCO | 0,97 | $0,00466 \pm 2,75199E-4$ |
| LYFCO | 0,95 | $0,00372 \pm 2,91193E-4$ |
| LNFCO | 0,92 | $0,00379 \pm 3,96967E-4$ |
| LSFCO | 0,97 | $0,00359 \pm 2,31234E-4$ |

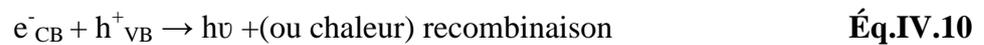
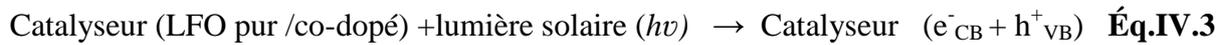
IV.5. Mécanisme photocatalytique sous irradiation solaire

La dégradation photocatalytique des polluants organiques repose principalement sur la formation d'espèces réactives contenant de l'oxygène, telles que les radicaux superoxyde ($\cdot O_2^-$) et hydroxyle ($\cdot OH$) [29].

Lors de l'irradiation solaire, les photons ayant une énergie égale ou supérieure au gap optique du semi-conducteur excitent le catalyseur, générant des paires électron-trou (e^-/h^+). Ces porteurs de charge jouent un rôle clé : les électrons agissent comme réducteurs tandis que les trous agissent comme oxydants puissants [30]. Les électrons excités réagissent avec l'oxygène adsorbé en surface, formant l'anion superoxyde $\cdot O_2^-$, qui peut se protoner en hydroperoxyde ($\cdot HO_2$). Ce dernier se transforme ensuite en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), lequel génère également des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$). Parallèlement, les trous dans la bande de valence interagissent avec l'eau ou les ions hydroxyles présents en surface, produisant aussi des radicaux $\cdot OH$. Ces radicaux attaquent les molécules de BM, les transformant en produits non toxiques tels que CO_2 et H_2O [31–33].

La recombinaison des paires électron-trou est toutefois inévitable et peut limiter l'efficacité photocatalytique. Une surface spécifique plus grande permet une meilleure adsorption de l'oxygène et la génération davantage de radicaux hydroxyles, ce qui améliore le processus de dégradation [16]. La structure co-dopée du catalyseur LGFCO, avec sa surface spécifique élevée, facilite non seulement l'adsorption des molécules de BM mais accélère également le transport des porteurs photogénérés, réduisant le taux de recombinaison des charges. Cela explique sa performance supérieure.

Les équations IV.3 à IV.10, ainsi que le schéma illustré à la Figure IV.10, offrent une vision détaillée du mécanisme photocatalytique proposé.



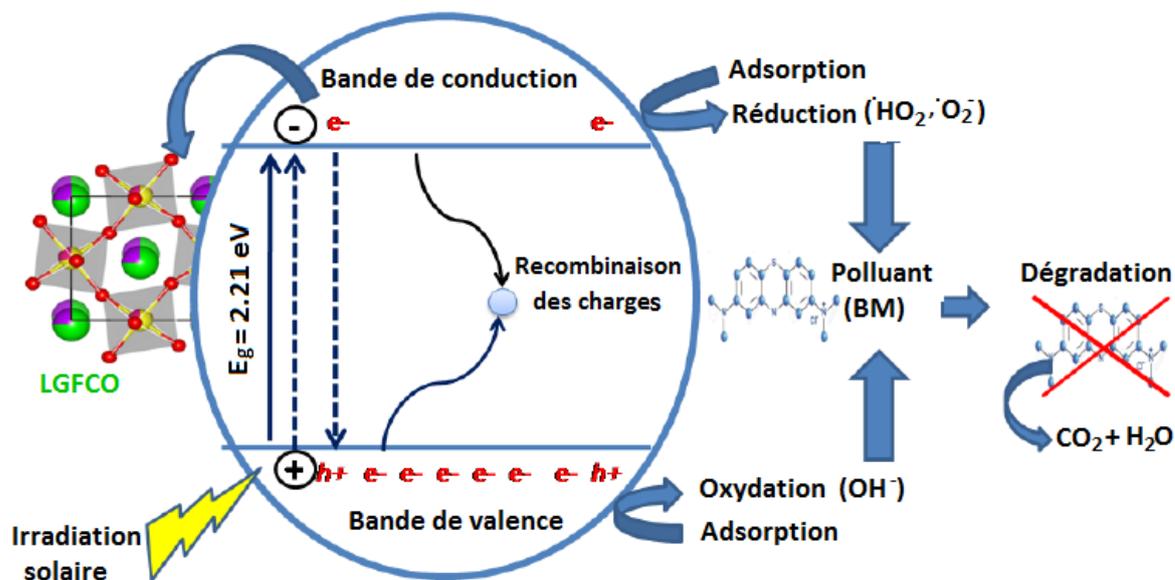


Figure. IV.10 : Illustration schématique du mécanisme réactionnel impliqué lors de l'activité photocatalytique de $La_{0,75}Gd_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O_3$ (LGFCO)

IV.6. Conclusion

Cette étude a porté sur l'évaluation des performances photocatalytiques de six catalyseurs élaborés, comprenant $LaFeO_3$ pur, dopé et co-dopé sur les sites B, ainsi que A/B, au terres rares ($A = Y^{+3}, Nd^{+3}, Sm^{+3}, Gd^{+3}$) et du métal de transition Cr^{3+} . Ces catalyseurs ont été testés pour la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) sous irradiation solaire, en mesurant leur activité photocatalytique par spectroscopie UV-visible.

Parmi les catalyseurs étudiés, $La_{0,75}Gd_{0,25}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O_3$ (LGFCO) a montré la meilleure performance photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène. Tous les catalyseurs suivent une cinétique de Langmuir-Hinshelwood, mais LGFCO présente la constante de vitesse apparente (K_{app}) la plus élevée, confirmant son potentiel pour le traitement des eaux.

Une analyse approfondie des résultats a mis en évidence que la surface spécifique joue un rôle déterminant dans les performances photocatalytiques des matériaux étudiés, contrairement à l'énergie de bande interdite. En effet, une surface spécifique accrue offre un plus grand nombre de sites actifs où les paires électron-trou, générées par absorption de la lumière, peuvent être séparées et transférées vers la surface du catalyseur. Ce processus réduit

significativement la recombinaison des charges, améliorant ainsi l'efficacité globale de la réaction photocatalytique.

Cette étude ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de photocatalyseurs à base de $LaFeO_3$, offrant à la fois une haute efficacité, une stabilité et un faible coût. Ces catalyseurs présentent un potentiel d'application dans la protection de l'environnement ainsi que dans les énergies renouvelables. De plus, les propriétés optiques et photocatalytiques de ces matériaux peuvent être optimisées par le biais de modifications de leur composition, de leur taille et de leur morphologie, permettant ainsi d'adapter leurs performances aux besoins spécifiques des différentes applications.

Références Bibliographiques

- [1] J. He, P.Liu, R.Ran, W.Wang,W.Zhou,and Z.Shao, J. Mater. Chem. A **10**, 6835 (2022).
- [2] X. Han, P. Liu, R. Ran, W. Wang, W. Zhou, and Z. Shao, Mater. Today Energy **23**, 100896 (2022).
- [3] H. Xiao, P. Liu, W. Wang, R. Ran, W. Zhou, and Z. Shao, Mater. Today Energy **23**, 100899 (2022).
- [4] S. Li, M. Cai, Y. Liu, J. Zhang, C. Wang, S. Zang, Y. Li, P. Zhang, and X. Li, Inorg. Chem. Front. **9**, 2479 (2022).
- [5] Y. L. Chen, Y. X. Xu, D. F. Lin, Y. J. Luo, H. Xue, and Q. H. Chen, Jiegou Huaxue **39**, 588 (2020).
- [6] R. Shen, L. Zhang, X. Chen, M. Jaroniec, N. Li, and X. Li, Appl. Catal. B Environ. **266**, 118619 (2020).
- [7] J. Bai, R. Shen, W. Chen, J. Xie, P. Zhang, Z. Jiang, and X. Li, Chem. Eng. J. **429**, 132587 (2022).
- [8] L. Li, X. Wang, Y. Lan, W. Gu, and S. Zhang, Ind. Eng. Chem. Res. **52**, 9130 (2013).
- [9] V. K. Tripathi and R. Nagarajan, ACS Omega **2**, 2657 (2017).
- [10] S. Safari, S. M. Seyed Ahmadian, and A. R. Amani-Ghadim, J. Photochem. Photobiol. A Chem. **394**, 112461 (2020).
- [11] S. Thirumalairajan, K. Girija, V. R. Mastelaro, and N. Ponpandian, New J. Chem. **38**, 5480 (2014).
- [12] S. Thirumalairajan, K. Girija, I. Ganesh, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, A. Balamurugan, and N. Ponpandian, Chem. Eng. J. **209**, 420 (2012).
- [13] S. Li, L. Jing, W. Fu, L. Yang, B. Xin, and H. Fu, Mater. Res. Bull. **42**, 203 (2007).
- [14] P. Tang, Y. Tong, H. Chen, F. Cao, and G. Pan, Curr. Appl. Phys. **13**, 340 (2013).
- [15] R. Dhinesh Kumar and R. Jayavel, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **25**, 3953 (2014).
- [16] S. Thirumalairajan, K. Girija, N. Y. Hebalkar, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, and N. Ponpandian, RSC Adv. **3**, 7549 (2013).
- [17] S. Abbad, Thèse de Doctorat.Université d’Angers; Universite larbi ben m’hidi d’oum.Algérie, 2021.
- [18] N. F. Atta, A. Galal, E. H. El-Ads, et al, Perovskite Mater. - Synth. Characterisation, Prop. Appl. (2016).
- [19] D.Maruthamani,S.Vadivel,M.Kumaravel,et al,J. Colloid Interface Sci. **498**, 449 (2017).

- [20] T. Tatarchuk, N. Paliychuk, R. B. Bitra, et al, Desalin. Water Treat. **150**, 374 (2019).
- [21] Z. Derakhshan, M. A. Baghapour, M. Ranjbar, and M. Faramarzian, Heal. Scope **2**, 136 (2013).
- [22] L. Djoudi, A. Achour, Z. Necira, et al, React. Kinet. Mech. Catal. **137**, 1141 (2024).
- [23] C. Deng, J. Liu, W. Zhou, Y. K. Zhang, K. F. Du, and Z. M. Zhao, Chem. Eng. J. **200–202**, 452 (2012).
- [24] M. Saif Ur Rehman and J. I. Han, Int. J. Environ. Sci. Technol. **10**, 865 (2013).
- [25] T. H. Han, M. M. Khan, S. Kalathil, J. Lee, and M. H. Cho, Ind. Eng. Chem. Res. **52**, 8174 (2013).
- [26] A. Achour, M. Abba, N. Zelikha, et al, J. Coord. Chem. **77**, 501 (2024).
- [27] S. Abbas, I. Bibi, F. Majid, et al, Int. J. Chem. React. Eng. **18**, 1 (2020).
- [28] S. Sharma, I. Qadir, A. K. Atri, et al, ACS Omega **8**, 555 (2023).
- [29] M. Ismael and M. Wark, Catalysts **9**, (2019).
- [30] K. Gao and S. Li, Appl. Surf. Sci. **258**, 6460 (2012).
- [31] Hira, A. Daud, S. Zulfiqar, P. O. Agboola, I. Shakir, and M. F. Warsi, Ceram. Int. **46**, 26675 (2020).
- [32] M. L. Mocwana, P. P. Mokoena, P. S. Mbule, I. N. Beas, G. L. Kabongo, S. N. Ogugua, and T. E. Tshabalala, Catalysts **12**, 5153 (2022).
- [33] S. Dong, L. Cui, W. Zhang, et al., Chem. Eng. J. **384**, 123279 (2020).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail de thèse a exploré l'influence de la substitution cationique sur les propriétés de l'orthoferrite de Lanthane LaFeO_3 (LFO) en vue de moduler et d'optimiser ses performances photocatalytiques. Pour atteindre cet objectif, six compositions, pure et dopée, ont été choisies en effectuant des substitutions dans le sous-réseau A et/ou B par des éléments de terres rares (Nd, Sm, Gd, Y) et d'élément de transition (Cr), selon la formule $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Gd}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$; $\text{B} = \text{Cr}^{3+}$) avec $x = 0,25$ et $y = 0,3$. Ces compositions ont été élaborées par la méthode céramique et calcinées à 1200°C . Les matériaux obtenus ont été caractérisés par diverses techniques physico-chimiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse EDS, la mesure BET de la surface spécifique et la spectroscopie UV-visible. Par ces techniques, les résultats originaux obtenus montrent que le dopage affecte significativement la morphologie, la texture et les propriétés optiques des matériaux. En résumé en deux parties, les résultats montrent que :

- ✓ Les analyses structurales approfondies (DRX, Rietveld, FTIR, Raman, EDS) ont permis de confirmer la réussite des substitutions cationiques dans les sites A et B de la structure pérovskite. Tous les composés présentent une symétrie orthorhombique de type Pnma à température ambiante.
- ✓ La microstructure des catalyseurs, caractérisée par MEB et BET, révèle une morphologie granulaire de forme pseudo-sphérique avec une porosité développée. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (N_2) de type II+IV, associées à une hystérèse de type H3, indiquent la présence de mésopores et de macropores. Bien que la surface spécifique soit globalement faible, le catalyseur LGFCO ($\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$) présente une valeur significativement plus élevée de $92,71 \text{ m}^2/\text{g}$.
- ✓ Les analyses UV-visible montrent que le dopage réduit le gap optique des matériaux, passant de $2,50 \text{ eV}$ pour LaFeO_3 pur à $2,21 \text{ eV}$ pour LGFCO, indiquant une meilleure absorption de la lumière visible. Cette réduction du gap optique suggère une amélioration de l'absorption de la lumière visible, ce qui est favorable pour des applications en photocatalyse.

En deuxième partie, nous avons évalué les performances photocatalytiques de ces catalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène (BM) sous irradiation solaire, en mesurant leur activité par spectroscopie UV-visible. Les principaux résultats obtenus des tests photocatalytiques montrent que :

- ✓ La composition co-dopée Gd/Cr du LGFCO lui confère une activité photocatalytique supérieure, avec un taux de dégradation de 68,90% en 240 minutes et une constante de vitesse apparente de $K_{app}=0,00466 \text{ min}^{-1}$. Ces résultats, obtenus dans le cadre d'une cinétique de réaction suit un modèle de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-premier ordre, démontrent l'intérêt du LGFCO pour la dégradation de polluants organiques en solution aqueuse.
- ✓ Une corrélation a été établie entre l'activité photocatalytique, le gap optique et la surface spécifique des matériaux. Contrairement aux attentes, l'activité photocatalytique n'est pas directement liée à la valeur du gap optique. En revanche, une corrélation positive a été observée entre l'activité photocatalytique et la surface spécifique. Une surface plus développée favorise l'adsorption des molécules à dégrader, facilite le transport des charges photogénérées (e^-/h^+) et limite leur recombinaison électron-trou, améliorant ainsi l'efficacité du processus photocatalytique.

Ces résultats prometteurs ouvrent de nouvelles perspectives pour l'utilisation de ces catalyseurs dans d'autres domaines. Des études complémentaires pourraient être envisagées pour explorer de nouvelles applications, notamment :

- ✚ **Études électrochimiques** : Investigation des mêmes catalyseurs en tant qu'électrodes à oxygène dans les piles à combustible ou capteurs de gaz.
- ✚ **Études sur les propriétés électriques et magnétiques** : Exploration des propriétés ferroélectriques et magnéto-électriques de ces matériaux pour leur utilisation dans la réfrigération magnétique, une alternative écologique aux systèmes de réfrigération classiques basés sur des gaz.

L'activité de recherche dans ce domaine de la photocatalyse reste toujours aussi importante en privilégiant plusieurs axes.