

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**  
**FACULTÉ DE SCIENCES**

**THÈSE**

**Présentée au Département de physique**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT**

**Domaine : Science de la Matière**

**Filière: Physique**

**Option: Physique des matériaux**

**Par**

**FOUDI Samira**

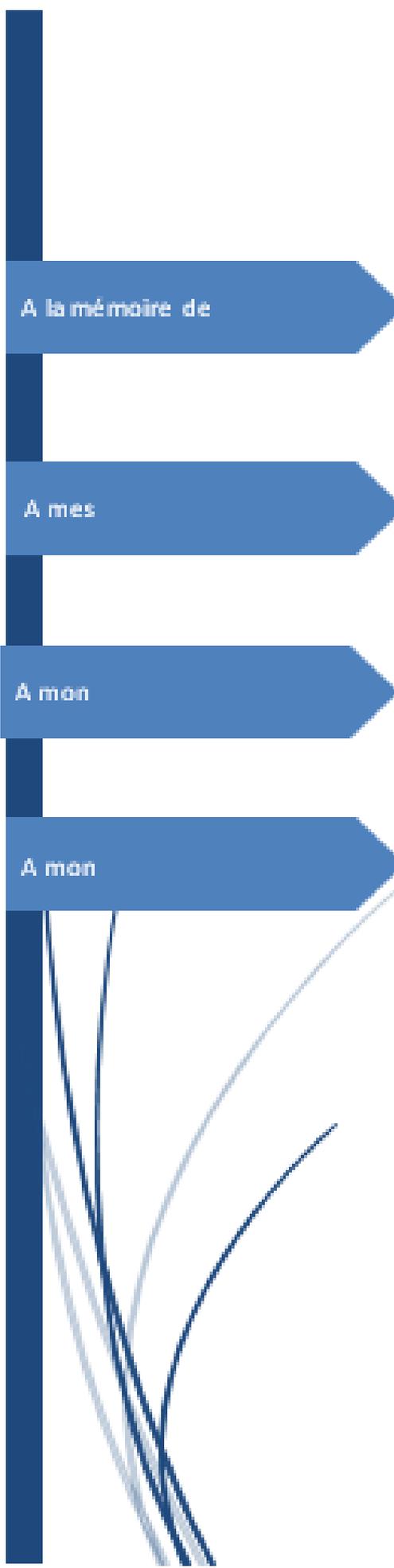
**THÈME**

**Contribution à l'Etude Structurale et Physico-Chimique des Oxydes Mixtes  
type Pérovskite et Ruddlesden-Popper sur les Applications Photo-Catalytiques**

**Soutenue le 17/12/2024 devant le jury :**

<b>GUEMMAZ Mohamed</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Président</b>
<b>GUESSOUM Khadoudj</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Abderrahmane Mira-Bejaia</b>	<b>Directrice</b>
<b>HAMICI Melia</b>	<b>M.C.A.</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Co-Directeur</b>
<b>KHELIFA Haddadi</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>BRIHI Nouredinne</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mohammed Seddik Ben Yahia-Jijel</b>	<b>Examineur</b>
<b>DOUAFER Souad</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Mohammed Seddik Ben Yahia-Jijel</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>SAINT GREGOIRE Pierre</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Nîmes-France</b>	<b>Invité</b>

**Année Universitaire 2024/2025**



A la mémoire de

Mon cher Père FOUDI Fateh  
Ma Très Chère Mère Hadadden Ardjouna

A mes

Frères Akram et Wail

A mon

Mari BLILITA Sofiane

A mon

Fils Takieddine Sami

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein de laboratoire de dosage, analyse et caractérisation en haut résolution (DAC-HR) de l'université Ferhat Abbas Setif-1 en collaboration avec le laboratoire physico-chimie des matériaux et catalyse (LPCMC) de l'Université A. MIRA de Bejaia.*

*Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail et qui ont fait de ces quatre années, une expérience unique et inoubliable.*

*Tout d'abord, je tiens à remercier sincèrement ma directrice de thèse, Dr. GUESSOUM Khadoudj pour son encadrement la formation qu'elle m'a donnée, son aide inestimable lors des expériences et de l'exploitation des résultats et leurs précieux conseils scientifiques et humains lors de la rédaction, le temps passé sur ce travail et les corrections apportées à mon manuscrit et son soutien constant tout au long de cette aventure académique. Sa rigueur scientifique et ses encouragements m'ont permis de surmonter les nombreux défis rencontrés.*

*Je tiens également à remercier ma co-directrice, Dr. HAMICI Melia, pour son soutien précieux tout au long de cette recherche.*

*Je remercie Monsieur Mohamed GUEMMAZ de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.*

*Que Madame Souad DOUAJER et Messieurs Noureddine BRIHI, Khelifa HADDADI et Pierre SAINT GREGOIRE soient également remerciés ici pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit ; pour*

*leurs remarques et leurs questions, pertinentes et enrichissantes.*

*Un petit remerciement pour le centre CRAPC et son ingénieur.*

***M**erci à mes « co-thésard(e)s » du laboratoire DAC-HR, pour avoir pu partager cette expérience avec vous !! Votre soutien m'a été d'une grande aide. Un grand merci et d'une façon particulière à **M<sup>lle</sup> RAMDANI Sonia**, doctorante de l'Université de Bejaia pour son aide expérimental. Un grand merci à mes chères amies chaque un avec son nom.*

***U**n merci particulier à l'ingénieure de laboratoire pour leur soutien technique et leur disponibilité sans faille.*

***U**n grand merci à ma chère Mère, qui m'a toujours encouragé, soutenue et aidé jusqu'à la dernière minute de sa vie, pour leur amour inconditionnel, sa patience et son encouragements constants tout au long de mon parcours académique. J'espère que ce travail sera une aumône continue pour elle. A mes frères Akram et Waïl et à ma belle-mère et à toute ma famille.*

***E**n fin, cette liste serait incomplète si je ne mentionnais pas le long et ininterrompu mécénat de mon cher ami et mari **BLILITA Sofiane** pendant ces années d'étude. Tous mes remerciements pour ton aide et soutien au quotidien et de m'avoir supporté tout au long de ma thèse merci infiniment à mon ange **Takieddine Sami** que dieu vous protège. Merci à tous ceux que j'aurais oublié de citer.*

*M<sup>lle</sup> FOUADI Samira*

---

## *TABLE DES MATIERES*

---

***TABLES DES MATIERES***

Remerciement.....	i
Dédicace.....	ii
Sommaire.....	iii
Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux.....	V
Introduction générale.....	1
Références.....	5
<b>Chapitre I : Traitement des eaux et la photocatalyse</b>	
I.1. Introduction .....	7
I.2. Pollution d'eau .....	8
I.2.1. Différents types de pollution.....	9
I.2.2. Pollution par colorants.....	10
I.2.2.1. Historique des colorants.....	10
I.2.2.2. Généralités sur les colorants.....	10
I.2.2.3. Classification chimique des colorants.....	11
I.2.2.4. Classification Selon la méthode d'application .....	12
I.2.3. Polluant étudié.....	12
I.2.3.1. Bleu de Méthylène .....	12
I.2.3.2. Toxicité du bleu de méthylène.....	13
I.3. Stratégies de traitement des eaux.....	14
I.3.1. Procédés de photo-oxydation.....	15
I.3.2. Procédés d'oxydation avancée (POAs).....	16
I.3.3. Photocatalyse .....	18
I.3.3.1. Historique.....	18
I.3.3.2. Principe de la photocatalyse.....	20
I.3.3.3. Enjeux de la Photocatalyse .....	21
I.3.3.4 Facteurs affectant la dégradation des colorants .....	22
I.3.3.5. Applications de la photocatalyse .....	23
I.4. Conclusion .....	24
I.5. Références.....	26

**Chapitre II : Oxydes mixtes Type Pérovskites et ses dérivées Ruddlesden Popper**

II.1. Introduction.....	31
II.2. Généralités sur les oxydes mixtes.....	32
II.3. Etat de l'art sur la structure pérovskite.....	33
II.3.1. Historique.....	33
II.3.2. Description de la structure pérovskite.....	33
II.3.3. Distorsions de la structure idéale.....	35
II.3.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	36
II.3.4.1. Condition d'électro-neutralité.....	37
II.3.4.2. Condition Stœchiométrique.....	37
II.3.4.3. Ionicité des liaisons anions-cations.....	37
II.3.4.3. Condition Géométrique.....	38
II.3.5. Type des Pérovskites.....	39
II.3.5.1. Pérovskite quadratique (tétraгонаle).....	40
II.3.5.2. Pérovskite rhomboédrique.....	40
II.3.5.3. Pérovskite orthorhombique.....	41
II.3.5.4. Pérovskite triclinique et monoclinique.....	41
II.4. Les structures Pérovskites en feuillets du type $An-1BnO_{3n+1}$ .....	41
II.4.1. Les phases de la série Dion-Jacobson.....	42
II.4.2. Les phases de la série Aurivillius.....	43
II.4.3. Les phases de la série Ruddlesden-Popper(R-P).....	43
II.4.3.1. Propriétés physiques des composés de structure R-P.....	46
II.5. Conclusion.....	48
II.6. Références .....	49

**Chapitre III : Méthodes de synthèses et caractérisation**

III.1. Introduction.....	54
III.2. Modes de synthèse des oxydes mixtes.....	55
III.2.1 Synthèse par Réaction à l'état solide.....	57
III.2.2. Synthèse par chimie douce.....	57
III.2.2.1. Méthode Sol gel.....	58

---

III.2.2.2. Facteurs affectant la chimie du sol-gel.....	60
III.2.2.3. Limites du procédé sol-gel.....	61
III.3. Techniques de caractérisations.....	62
III.3.1. Diffraction de rayon X.....	63
III.3.1.1. Principe d'obtention des spectres.....	64
III.3. 2. Spectrométrie Infrarouge (IR).....	64
III.3. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	65
III.3.4. Spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX).....	65
III.3.5. Spectroscopie UV visible.....	66
III.3.5 l'Appareil ATG (Analyse Thermogravimétrique) .....	66
II.3.6. Spectrométrie Raman.....	67
III.4. Conclusion.....	68
III.5. Références Bibliographiques.....	69

#### **Chapitre IV : Elaborations et Caractérisations des oxydes mixtes**

IV.1. Introduction.....	73
IV.2. Élaboration des Catalyseurs.....	74
IV.2.1. Produits chimiques utilisés.....	74
IV.2.2. Préparation des poudres pure par voie sol-gel.....	74
IV.2.3. Préparation des poudres dopées par voie sol-gel.....	76
IV.3. Résultats et Discussions.....	77
IV.3.1. Pérovskites $AFeO_3$ (A= Sr, La) .....	78
IV.3.1.1. Analyse de l'oxyde $LaFeO_3$ .....	78
IV.3.1.1.1. Analyse Thermique (ATG).....	78
IV.3.1.1.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR).....	88
IV.3.1.1.3. Analyse structurale DRX du $LaFeO_3$ en fonction de la température.....	91
IV.3.1.1.4. Structure orthorhombique $Pnma$ et modes vibrationnels Raman .....	99
IV.3.1.1.5. Etude morphologique par Microscope électronique à balayage .....	101
IV.3.1.1.6. Propriétés Optique par Uv-Visible .....	107
IV.3.1.2. Analyse de ferrite de strontium $SrFeO_3$ .....	110
IV.3.1.2.1. Analyse thermique (ATG) .....	110
IV.3.1.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge .....	112
IV.3.1.2.3. Analyse par Diffraction des rayons X .....	113

---

IV.3.1.2.4. Analyse par Spectrométrie Raman .....	119
IV.3.1.2.5. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage .....	120
IV.3.1.2.6. Spectroscopie des Rayons X à Dispersion d'Energie (EDX).....	122
IV.3.1.2.7. Analyse par UV-Visible .....	125
IV.3.2 Ruddlesden Popper .....	128
IV.3.2.1 Introduction .....	128
IV.3.2.2. Analyse Thermogravimétrique (TGA) .....	128
IV.3.2.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) du Précurseur $Sr_2FeO_4$ .....	129
IV.3.2.4 Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) .....	130
IV.3.2.5. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) .....	132
IV.3.2.6. Analyse des Modes Vibrationnels par Spectroscopie Raman du $Sr_2FeO_4$ .....	141
IV.3.2.7. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	142
IV.3.2.8. Spectroscopie des Rayons X à Dispersion d'Energie (EDX) .....	144
IV.3.2.9. Energie de Gap Optique .....	146
IV.4. Effet de substitutions du site A dans la phase RP ( $Sr_2FeO_4$ ).....	147
IV.4.1. Effet de Substitution dans les Structures RP $Sr_{1.8}M_{0.2}FeO_4$ (M=La, Ce et Ni) .....	147
IV.4.2. Effet de Dopage sur les Spectres Raman la Structure RP ( $Sr_2FeO_4$ ).....	148
IV.4.3. Effet de substitution de $Sr_2FeO_4$ sur la morphologie et la composition Chimique	152
IV.4.4. Spectroscopie des Rayons X à Dispersion d'Energie (EDX) .....	152
IV.4.5. Effet de la substitution de l'ion Sr sur les propriétés optiques.....	154
IV.6. Références Bibliographiques.....	158

**Chapitre V : Application photocatalytiques des oxydes mixtes**

V.1 Introduction .....	160
V.2 Etude de l'activité photocatalytique des oxydes mixtes .....	160
V.2.1 Montage expérimentale .....	160
V.2.2 Préparation des solutions de bleu de méthylène .....	161
V.2.2.1 Courbe d'étalonnage du BM .....	163
V.3 L'application photocatalytique des oxydes mixtes type pour la dégradation du bleu de méthylène.....	163
V.4. Résultats et discussions .....	164
V.4. 1. Les effets de certain paramètre sur l'absorption du BM par $LaFeO_3$ .....	165

V.4.1.1. L'effet de présence de catalyseur $\text{LaFeO}_3$ et de la température de calcination....	164
V.4.1.2. Effet de la masse du catalyseurs $\text{LaFeO}_3$ .....	166
V.4.1.3. Détermination de point de charge nulle ( $\text{pH}_0$ ) du $\text{LaFeO}_3$ .....	179
V.4.1.4. Effet de pH de solution sur l'activité photocatalytique du $\text{LaFeO}_3$ .....	179
V.4.2. Les effets de certain paramètre sur l'absorption du BM par $\text{SrFeO}_3$ .....	173
V.4.2.1. L'effet de présence de catalyseur $\text{SrFeO}_3$ .....	173
V.4.2.2. Effet de température de recuits du $\text{SrFeO}_3$ .....	173
V.4.2.3. Effet de la masse de catalyseur .....	171
V.4.2.4. Détermination du Point de Charge Nulle ( $\text{pH}_0$ ) du $\text{SrFeO}_3$ .....	181
V.4.2.5. Effet du pH sur l'Activité Photocatalytique et l'Adsorption .....	181
V.5. Effet de l'élément A dans les pérovskites de type $\text{AFeO}_3$ sur l'activité photocatalytique .....	184
V.5.1. Effet de la Masse du Catalyseur sur l'Efficacité Photocatalytique des Pérovskites $\text{LaFeO}_3$ et $\text{SrFeO}_3$ dans l'Élimination du Bleu de Méthylène .....	188
V.5.2. Influence du Point de Charge Zéro sur l'Adsorption et l'Efficacité Photocatalytique des Pérovskites $\text{LaFeO}_3$ et $\text{SrFeO}_3$ dans la Dégradation du Bleu de Méthylène.....	189
V.6. L'application photocatalytique des structures Ruddlesden Popper pour la dégradation du bleu de méthylène.....	192
V.6.1. Les effets des conditions Opratoires sur l'absorption du BM par $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ pure.....	192
V.6.1.1 Effet de présence de catalyseur .....	192
V.6.1.2 Effet des quantités de catalyseur .....	192
V.6.1.3 Détermine du point de charge nulle (pH zéro) .....	192
V.6.1.4. L'effet de pH .....	193
V.6.2. Effet de Dopage de l'oxyde $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ par les ions Ni, Ce et La sur l'Activité Photocatalytique sous Irradiation Visible .....	193
V.6.3. Modèles cinétiques pour la dégradation du bleu de méthylène sur $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ .....	197
V.6.3.1. Le modèle de pseudo-premier ordre (PPO) .....	204
V.6.3.2. Le modèle pseudo-second ordre (PSO) .....	206
V.6.3.3. Le modèle de diffusion intra-particule .....	210
V.7. Conclusion.....	211
V.8. Références .....	212
Conclusion Generale.....	217

---

# *INTRODUCTION GENERALE*

---

## ***INTRODUCTION GENERALE***

L'eau est un facteur essentiel pour que les organismes vivants puissent vivre sur terre. Le principal défi mondial pour le XXI<sup>e</sup> siècle est de fournir et d'assurer une eau salubre à l'ensemble de l'écosystème. L'eau couvre 70% de notre planète, et il est facile de penser qu'elle sera toujours abondante. Cependant, Les organismes vivants ne peuvent exploiter seulement la ressource en eau douce, qui représente environ 3% de la ressource en eau disponible sur terre [1]. En raison de réchauffement climatique, la croissance rapide de la population, de la vaste industrialisation, de l'urbanisation rapide et des activités agricoles modifiées, la civilisation humaine exploite cette ressource et elle est sous pression [2]. Cela engendre une détérioration progressive de la quantité et la qualité de l'eau et accentue la nécessité de traiter les rejets polluants avant leur introduction dans les écosystèmes.

Les eaux usées les plus polluantes proviennent principalement des colorants qui sont une classe de composés organiques largement utilisés dans les textiles, l'imprimerie et l'industrie alimentaire. Les effluents de colorants ont une influence négative considérable sur l'environnement, et la plupart d'entre eux sont hautement toxiques et non biodégradables. Le bleu de méthylène (BM) est utilisé non seulement pour teindre le papier et les fournitures de bureau, mais aussi pour tonifier les couleurs de la soie. Il a été largement utilisé en médecine humaine et vétérinaire pour plusieurs procédures thérapeutiques et diagnostiques. Il ne peut pas être dégradé par le procédé de traitement de l'eau classique en raison de ses structures aromatiques complexes, de sa nature hydrophile et de sa grande stabilité contre la lumière, la température, l'eau, les produits chimiques, etc., il est hautement toxique et cancérigène et il peut causer des vomissements, de la diarrhée, des nausées et une sensation de brûlure dans les yeux, il peut causer une pollution importante de l'environnement [3].

L'élimination des colorants des eaux usées industrielles est essentielle et a attiré beaucoup d'attention ces dernières années et devient la grande préoccupation pour le développement durable de la société humaine en raison de leur toxicité. Des méthodes conventionnelles ont été utilisées pour éliminer ces composés hautement toxiques. Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont une classe de techniques d'oxydation dans lesquelles les contaminants organiques sont dégradés en produits inoffensifs et ont été largement utilisés pour la purification de l'eau au cours des dernières décennies.

À cet égard, la photocatalyse à semi-conducteurs est une technique prometteuse pour la dégradation des polluants organiques, dans laquelle l'énergie propre, sûre et inépuisable du soleil peut être exploitée. Cette technique est une avancée majeure dans ce domaine [4]. La dégradation photocatalytique des colorants est une technologie prometteuse et l'une des méthodes les plus efficaces pour la purification de l'eau.

La recherche de nouvelles phases oxydes aux propriétés multifonctionnelles et à faible impact environnemental constitue un défi scientifique de premier plan et présente un intérêt économique indiscutable pour l'industrie de la micro-/nanoélectronique. Les matériaux pérovskites ont attiré une attention significative dans les domaines de la photocatalyse et de la photovoltaïque en raison de leur structure unique et de leurs excellentes performances [5]. En raison de la large gamme d'ions et de valences que cette structure simple peut accueillir, les pérovskites se prêtent à une adaptation chimique. Cette flexibilité de structure permet une synthèse chimique diverse et personnalisée, rendant relativement simple la synthèse des pérovskites. Dans le domaine de la photocatalyse, les matériaux pérovskites et ses dérivées ont montré un grand potentiel pour des applications telles que les réactions de division de l'eau pour la production d'hydrogène et la photo-dégradation des colorants organiques dans les eaux usées.

Les pérovskites sont une classe de composés présentant la formule générale  $ABX_3$ , où A est un métal alcalin, alcalino-terreux ou terre rare, B est un métal de transition, X est un anion, souvent un ion oxygène. En dehors de la structure originale de l' $ABO_3$ , les composés d'oxyde présentent une grande variété de modifications structurelles et de variantes. Par exemple la phase Ruddlesden-Popper (RP)  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  est décrite comme un empilement régulier d'une structure de type pérovskite et de NaCl, elle est liée à des nombreuses propriétés intéressantes.

La synthèse de pérovskites implique diverses techniques telles que le sol-gel, l'hydrothermale et les réactions à l'état solide [6]. Des techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie de fluorescence des rayons X peuvent être utilisées pour analyser la structure cristalline, la composition chimique, la morphologie et la distribution élémentaire des pérovskites mixtes d'oxydes synthétisés [5].

Ces techniques de caractérisation fournissent des informations précieuses sur les propriétés et les performances des pérovskites mixtes d'oxydes, aidant à comprendre leur comportement photo-catalytique et leurs applications potentielles. Au cours des dernières années, des recherches significatives ont été menées sur la synthèse et la caractérisation de pérovskites mixtes d'oxydes pour des applications photo-catalytiques. La synthèse et la caractérisation des oxydes mixtes présentent de grandes promesses pour les applications photo-catalytiques.

Globalement, la compatibilité des structures pérovskites avec une large gamme d'ions et de valences permet une adaptation chimique et une synthèse facile. Cela a conduit au développement et à l'exploration de pérovskites, qui ont montré une activité photo-catalytique améliorée

Dans notre thèse, les nanoparticules pérovskites  $AFeO_3$  ( $A = La, Sr$ ) et les Ruddlesden-Popper  $Sr_2FeO_4$  et  $Sr_{2-x}M_xFeO_4$  tel que  $M = (Ni, Ce, La)$  et  $x = 0.2$  ont été synthétisées par une méthode sol-gel. Une caractérisation détaillée de leur structure, de leur morphologie et de leurs propriétés a été effectuée. L'activité photo-catalytique des nanoparticules synthétisées a été évaluée par la dégradation d'un colorant cationique, le bleu de méthylène. Cette étude est organisée en cinq chapitres comme suit :

- Le premier chapitre présente la problématique du stress hydrique, en se concentrant sur la pollution de l'eau par les colorants, qui constitue l'objet principal de cette thèse. Ce chapitre contient les notions et définitions relatives aux colorants, leur classification, ainsi que leurs impacts sur l'environnement et la santé. Il décrit également les différentes méthodes de traitement des eaux, en mettant un accent particulier sur le procédé de photocatalyse.
- Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur les oxydes mixtes, couvrant les structures Ruddlesden-Popper et pérovskites. Il inclut une présentation détaillée de leurs propriétés structurales, optiques et catalytiques, ainsi que leurs diverses applications.
- La méthode de synthèse des nanoparticules par la voie sol-gel et les techniques de caractérisation utilisées sont décrites dans le troisième chapitre. Ces techniques comprennent la thermogravimétrie (TGA) et (DTG), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), Spectroscopie des Rayons X à

Dispersion d'Énergie (EDX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Spectroscopie Raman et la spectroscopie UV-visible.

- Le quatrième chapitre inclut les résultats et discussions des différentes caractérisations, ainsi qu'une comparaison générale des propriétés structurales, optiques, chimiques et morphologiques des matériaux synthétisés à savoir les pérovskites ( $\text{LaFeO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$ ) et les Ruddlesden-Popper ( $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_4$ ,  $\text{Sr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_4$  et  $\text{Sr}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{FeO}_4$ ). Ce chapitre explore notamment les phases cristallines et les paramètres cristallins, le gap optique, et l'effet du dopage sur les propriétés des matériaux.
- Le dernier chapitre se concentre sur l'application des matériaux élaborés à savoir les pérovskites ( $\text{LaFeO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$ ) et les Ruddlesden Popper ( $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_4$ ,  $\text{Sr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_4$  et  $\text{Sr}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{FeO}_4$ ) dans la dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène. Il présente l'étude cinétique de  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ , ainsi que l'effet du dopage sur l'activité photo-catalytique des matériaux.

Finalement, une conclusion générale résume les résultats obtenus et propose des perspectives pour de futures recherches.

---

*REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. O. Nriagu, «Water Quality and Water Scarcity», in *Encyclopedia of Environmental Health*, 2nd ed., vol. 1, Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2019, pp. 591–602. doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.10506-1.
- [2] T. W. Fitzhugh and B. D. Richter, «Quenching Urban Thirst: Growing Cities and Their Impacts on Freshwater Ecosystems», *BioScience*, vol. 54, no. 8, pp. 741–754, 2004. doi: 10.1641/0006-3568(2004)054[0741:QUTGCA]2.0.CO;2.
- [3] R. Wijaya, G. Andersan, S. Permatasari Santoso, et W. Irawaty, « Green Reduction of Graphene Oxide using Kaffir Lime Peel Extract (*Citrus hystrix*) and Its Application as Adsorbent for Methylene Blue », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, janv. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-57433-9.
- [4] P. Ameta, A. Kumar, R. Ameta, et R. K. Malkani, « A Comparative Study of Photocatalytic Activity of Some Coloured Semiconducting Oxides », *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 29, p. 43-48, déc. 2010.
- [5] W. Wang, M. O. Tadé, et Z. Shao, « Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n° 15, p. 5371-5408, juill. 2015, doi: 10.1039/C5CS00113G.
- [6] R. J. H. Voorhoeve, D. W. Johnson, J. P. Remeika, et P. K. Gallagher, « Perovskite Oxides: Materials Science in Catalysis », *Science*, vol. 195, n° 4281, p. 827-833, mars 1977, doi: 10.1126/science.195.4281.827.

---

## **LISTE DES FIGURES**

---

*Liste Des Figures*

**Chapitre I : Traitement des eaux et la photocatalyse**

Figure I.1 Pénurie d'eau : les pays les plus affectés à l'horizon 2040 ..... 20

Figure I.2 Un tuyau déverse de l'eau polluée sur un terrain vague (PHOTO : ISTOCK / BELOVODCHENKO) ..... 21

Figure I.3 Fréquence annuelle des articles indiquée par la base de données Scopus à la date du 12 janvier 2022 (recherche avec un mot-clé « dégradation du colorant bleu de méthylène »).25

Figure I.4 Structure de la molécule de colorant MB (Adapté avec la permission de la Royal Society of Chemistry) ..... 26

Figure I.5 Demande chimique en oxygène DOC(g/l) pour différentes traitement des eaux... 29

Figure I.6 Catalyseurs hétérogènes d'importance industrielle. .... 32

Figure I.7 Enjeux de la photocatalyse.....34

**Chapitre II : Oxydes mixtes types Pérovskites et ses dérivées Ruddlesden Popper**

Figure II. 1 Structure idéale d'une pérovskite  $SrFeO_3$ .....45

Figure II. 2 Structure idéale d'une pérovskite  $ABO_3$  d'origine en A, et origine en B.....46

Figure II. 3 Directions de distorsion correspond au décalage du cation B dans l'octaèdre....47

Figure II. 4 Structure tétragonale  $BaTiO_3$ .....51

Figure II. 5 Structure rhomboédrique  $PrNiO_3$  .....51

Figure II. 6 Structure orthorhombique  $LaFeO_3$ .....52

Figure II.7 Représentation des structures pérovskites et pérovskites en feuillets ; (a) structure du type Dion-Jacobson ; (b) structure du type Ruddlesden-P.....53

Figure II.8 Série de Ruddlesden Popper ( $n=1,2,3...∞$ ).....57

Figure II. 9 Relation entre la maille perovskite et la maille NaCl.....57

**Chapitre III : Méthodes de synthèses et caractérisations**

Figure III.1 Schématisation des différentes méthode d'élaborations des oxyde mixtes.....56

Figure III.2 Résumé des étapes de synthèse par voie citrate.....59

Figure III.3 Schéma du principe de fonctionnement du diffractomètre à poudre.....64

**Chapitre IV : Elaborations et Caractérisations des oxydes mixtes**

Figure IV.1 Organigramme présente Les différentes étapes du procédé sol-gel.....75

Figure IV.2 Courbe ATG, DTG du précurseur de  $LaFeO_3$ .....79

Figure IV.3 Bandes d'absorption observées dans les spectres FTIR du  $LaFeO_3$ .....81

Figure IV.4 Diffractogrammes RX du  $LaFeO_3$  en fonction de la température de calcination.83

Figure IV.5 Évolution des paramètres de maille de LaFeO <sub>3</sub> en fonction de la température de recuits.....	86
Figure IV.6 Variation du volume de la maille cristalline de LaFeO <sub>3</sub> en fonction de la température de recuit.....	87
Figure IV.7 Schématisation des ortho ferrite de LaFeO <sub>3</sub> par le software VESTA.....	87
Figure IV.8 Taille des cristallites en de fonction température de recuit.....	89
Figure IV.9 Spectre Raman de LaFeO <sub>3</sub> enregistré à température ambiante, montrant les modes vibrationnels caractéristiques. ....	106
Figure IV.10 Micrographes de LaFeO <sub>3</sub> .....	108
Figure IV.11 Spectre EDX de l'oxyde pérovskite LaFeO <sub>3</sub> , (a) 650°C , (b) 850°C, (c) 1000°C	111
Figure IV.12 Tracé de Tauc pour l'évaluation de la bande interdite optique des nano particules pures de LaFeO <sub>3</sub> calciné à 650°C, 850°C et 1000°C .....	113
Figure IV.13 Courbe ATG, ATD du précurseur SrFeO <sub>3</sub> .....	116
Figure IV.14 Spectre IR de l'oxyde SrFeO <sub>3</sub> avant calcination. ....	117
Figure IV.15 Diffractogramme de l'oxyde SrFeO <sub>3</sub> . ....	119
Figure IV.16 Schématisation de la structure cubique de SrFeO <sub>3</sub> . ....	119
Figure IV.17 Schématisation des ortho ferrite de SrFeO <sub>3</sub> . ....	120
Figure IV.18 Analyse des modes vibrationnels par spectroscopie Raman du SrFeO <sub>3</sub> de type pérovskite cubique (Pm-3m). ....	125
Figure IV.18 Image MEB de l'oxyde SrFeO <sub>3</sub> calciné 650° C, 850° C et 1000°C.....	126
Figure IV. 19 : Cartographies X réalisées en EDS sur la pérovskite SrFeO <sub>3</sub> élaborée par voie citrate.....	112
Figure IV.20 Spectre EDX de l'oxyde SrFeO <sub>3</sub> calciné à la température : (a) 650°C , (b) 850°C et (c) 1000°C.....	113
Figure IV.21 Tracé de Tauc pour l'évaluation de la bande interdite optique des nanoparticules pures de SrFeO <sub>3</sub> calciné à 650°C , 850°C et 1000°C. ....	115
Figure IV.22 Analyse Thermogravimétrique (TGA) et Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) du Précurseur Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> . ....	118
Figure IV.23 Spectres IR des composés Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> . ....	119
Figure IV.24 Diffractogramme de diffraction de rayons x de Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> calciné à 1000°C, 850°C et 650°C. ....	122
Figure IV.25 (a) Variation des paramètres cristallins a et b en fonction de températures de recuits, (b) Schématisation de maille Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> obtenu par le logiciel VESTA .....	125

Figure IV.26 Variation de rapport c/a en fonction de températures de recuits.....	125
Figure IV.27 Évolution de la taille des cristallites de Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> en fonction de la température de calcination.....	129
Figure IV.28 Spectre Raman de Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> enregistré à température ambiante, montrant les modes vibrationnels caractéristiques.....	130
Figure IV.29 : Images MEB de catalyseur Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> calcinée à différentes températures (a)650°C, (b) 850°C et (c)1000°C.....	131
Figure IV. 30 : Cartographies X réalisées en EDS sur la structure RP Sr <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> élaborée par voie citrate.....	132
Figure IV.31 Spectres d'EDX pour les échantillons Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> (650°C, 850°C, 1000°C) .....	133
Figure IV.32 Tracé de (DO) <sup>2</sup> par rapport à l'énergie photonique (hv) des catalyseurs Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> (650°C, 850°C, 1000°C). .....	134
Figure IV.33 Diffractogramme DRX des Composés dopés Sr <sub>1.8</sub> M <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub> (M = La, Ce, Ni) à 850°C. ....	137
Figure IV.34 Diffractogramme RX des Composés dopés Sr <sub>1.8</sub> M <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub> (M=La, Ce, Ni) à 1000°C.....	138
Figure IV.35 Variation du volume de la cellule cristalline en fonction de la substitution des éléments dopants dans Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> .....	139
Figure IV.16 Variation des paramètres de maille (a=b et c) en fonction de la substitution des éléments dopants dans Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> . ....	141
Figure IV.37 Effet de substitution de l'ion Sr <sup>2+</sup> sur la taille des cristallites de la phase Ruddlesden Popper. ....	146
Figure IV.38 Spectre Raman de Sr <sub>1.8</sub> M <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub> enregistré à température ambiante, montrant les modes vibrationnels caractéristiques.....	147
Figure IV.39 Effet de substitution sur la morphologie de la phase Ruddlesden Popper.....	148
Figure IV.40 Cartographies X réalisées en EDS sur la structure RP dopée par l'ion Ce.....	149
Figure IV. 41 Cartographies X réalisées en EDS sur la structure RP dopée par l'ion Ni.....	150
Figure IV.22 Spectre EDX de la structure (a) : Sr <sub>1.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub> confirmant la substitution de l'ion Sr par Ce, (b) : Sr <sub>1.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub> confirmant la substitution de l'ion Sr par Ni, (c) : Sr <sub>1.8</sub> La <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub> confirmant la substitution de l'ion Sr par La.....	152
Figure IV.43 Spectres Tauc des Matériaux Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> , Sr <sub>1.8</sub> La <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub> , Sr <sub>1.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub> et Sr <sub>1.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub> . ....	154

**Chapitre V: Application photocatalytique des oxydes mixtes**

Figure V.1 Montage expérimental de la photocatalyse.....	161
Figure V.2 les solutions filles de BM.....	162
Figure V.3 courbe d'étalonnage du BM.....	164
Figure V.4. L'activité photocatalytique en fonction de l'absence et présence 3 photocatalyseur de LaFeO <sub>3</sub> .....	168
Figure V.5. Rendement d'élimination de BM en fonction de l'absence et présence 3 catalyseur de LaFeO <sub>3</sub> .....	169
Figure V.6. Concentration relative en fonction de temps avec des masse des catalyseurs varient. ....	169
Figure V.7. Rendement d'élimination de BM en fonction de temps avec des masse variante	172
Figure V.8 pH final en fonction du pH initial .....	173
Figure V.9. Evolution de la concentration relative (C/C <sub>0</sub> ) du bleu de méthylène en fonction du pH sous irradiation visible avec LaFeO <sub>3</sub> .....	175
Figure V.10 Rendement (%) de la dégradation du bleu de méthylène en fonction du pH sous irradiation visible avec LaFeO <sub>3</sub> .....	175
Figure V.11. L'activité photocatalytique en fonction de l'absence et présence 3 catalyseur de SrFeO <sub>3</sub> . ....	177
Figure V.12 Rendement d'élimination du BM en fonction de l'absence et présence 3 catalyseur de SrFeO <sub>3</sub> . ....	178
Figure V.13 la variation de la concentration du bleu de méthylène au fil du temps (C/C <sub>0</sub> vs Temps(min)) pour différentes masses de catalyseur SrFeO <sub>3</sub> .....	179
Figure V.14 la variation de rendement d'élimination du bleu de méthylène au fil du temps (C/C <sub>0</sub> vs Temps(min)) pour différentes masses de catalyseur SrFeO <sub>3</sub> . ....	180
Figure V.15 Détermination du Point de Charge Nulle (pH <sub>0</sub> ) du SrFeO <sub>3</sub> .....	181
Figure V.16 concentration relative du bleu de méthylène en fonction du pH sous irradiation visible avec SrFeO <sub>3</sub> . ....	183
Figure V.17 Rendement (%) de la dégradation du bleu de méthylène en fonction du pH sous irradiation visible avec SrFeO <sub>3</sub> .....	183
Figure V.18 Mécanisme proposé de photocatalyse du MB par nano composites poreux en LFO et SFO sous irradiation visible. ....	184
Figure V.19 L'évolution de la dégradation et de la photodégradation du bleu de méthylène en présence et en l'absence de catalyseurs (SFO/LFO) sous illumination par lumière visible...	186

Figure V.20 Variation de rendement d'élimination du bleu de méthylène au fil du temps pour différentes catalyseur.....	187
Figure V.21 Efficacité d'élimination de la dégradation (dans l'obscurité) et de la photodégradation (sous lumière visible) du bleu de méthylène sans catalyseur et avec LFO et SFO.....	187
Figure V.22 Évolution de la photodégradation du bleu de méthylène avec différentes masses de (SFO) et (LFO).....	189
Figure V.23 Evolution de pH finale a partir de pH initiale pour LFO et SFO.....	190
Figure V.24 Évolution de la photodégradation du bleu de méthylène (MB) en fonction du pH des solutions de SFO et de LFO.....	191
Figure V.25 l'évolution d'adsorption de BM sur Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> on fonction de temps.....	193
Figure V.26 l'évolution de rendement d'adsorption de BM sur Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> on fonction de temps. ....	194
Figure V.27 Les échantillons avant et après la photodégradation.....	194
Figure V.28 Évolution de c/c <sub>0</sub> en fonction du temps : Comparaison entre Photolyse et Photocatalyse avec Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> à différentes températures.....	195
Figure V.29 Rendement de dégradation du bleu de méthylène : Photolyse vs Photocatalyse avec Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> à 650°C, 850°C et 1000°C.....	195
Figure V.30 Cinétique de dégradation du bleu de méthylène avec différentes masses de Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> . ....	197
Figure V.31 Variation du rendement d'élimination du bleu de méthylène avec la masse de Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> . ....	199
Figure V.32 2ème Dérivée du Rendement en Fonction de la Masse de Catalyseur. ....	199
Figure V.33 Identification de point de charge nulle de Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> .....	200
Figure V.34 l'évolution de concentration relative de BM en fonction de variation de pH....	201
Figure V.35 l'évolution de la photodégradation de BM en fonction de variation de pH.....	201
Figure V.36 2ème dérivé du rendement de dégradation BM par Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> en fonction de pH	202
Figure V.37. Évolution de la concentration relative (C/C <sub>0</sub> ) du bleu de méthylène sous irradiation visible pour différents matériaux dopés et non dopés.....	203
Figure V.38 Taux d'élimination (%) du bleu de méthylène sous irradiation visible pour différents matériaux dopés et non dopés.....	205
Figure V.39 Courbe de pseudo-premier ordre pour la dégradation du bleu de méthylène sur Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> sous lumière.....	207

Figure V.40 Courbe de pseudo-premier ordre pour la dégradation du bleu de méthylène sur  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  dans l'obscurité ..... 207

Figure V.41 Courbe de pseudo-second ordre pour la dégradation du bleu de méthylène sur  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  dans l'obscurité ..... 209

Figure V.42 Courbe de pseudo-second ordre pour la dégradation du bleu de méthylène sur  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  sous lumière..... 210

Figure V.43 Courbe de diffusion intra-particulaire pour la dégradation du bleu de méthylène sur  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  dans l'obscurité ..... 210

Figure V.44 Courbe de diffusion intra-particulaire pour la dégradation du bleu de méthylène sur  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  sous lumière..... 210

---

## *LISTE DES TABLEAUX*

---

Liste Des Tableaux

**Chapitre I : Traitement des eaux et la photocatalyse**

Tableau I.1 : Natures et origines de différents types de pollution des eaux.....10  
Tableau I.2 : Principaux groupes auxochromes et chromophores.....12  
Tableau I.3 : Techniques de traitement des colorants.....15  
Tableau I.4 :Techniques Photo/non photo chimiques.....17

**Chapitre II : Oxydes mixtes, Pérovskites, Ruddlesden Popper**

Tableau II.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de t.....39  
Tableau II. 2 : Possibilités de développement de phase RP  $An+1BnO3n+1$  pour  $n = 1, 2$ , d'après Aleksandrov et Beznoskiov.....45  
Tableau II. 3 : Propriétés et applications de quelques oxydes mixtes types RP.....48

**Chapitre IV : Elaborations et Caractérisations des oxydes mixtes**

Tableau IV.1 Différents produits chimiques utilisés pour la préparation des poudres.....74  
Tableau IV.2. Bandes d'absorption observées dans les spectres FTIR en fonction des groupes fonctionnels présents dans les échantillons de  $LaFeO_3$ .....80  
Tableau IV.3 Paramètres Cristallins et Volume de la Cellule Unitaire de  $LaFeO_3$  en Fonction de la Température de Calcination.....85  
Tableau IV.4 Différentes tailles des cristallites.....88  
Tableau IV.5 Composition atomique et rapport O/Fe de  $LaFeO_3$  selon la température de recuit.....96  
Tableau IV.6. Dépendance de l'énergie de la bande interdite en fonction des températures de calcination.....98  
Tableau IV.7 : Energie de gap partir de déférent article.....99  
Tableau IV.8 : Paramètres Cristallins et Volume de la Cellule Unitaire de  $SrFeO_3$  en Fonction de la Température de Calcination.....105  
Tableau IV.9 : Calcule de la taille des grains de composé  $SrFeO_3$ .....105  
Tableau IV.10 : Calcule de la taille des grains de composé  $SrFeO_3$  calciné à  $850^\circ C$ .....106  
Tableau IV.11: Calcule de la taille des grains de composé  $SrFeO_3$  calciné à  $1000^\circ C$ .....106  
Tableau IV.12: Taille des cristallites du  $SrFeO_3$  en fonction de la température de recuit.....107  
Tableau IV.13: Composition atomique et rapport O/Fe de  $SrFeO_3$  selon la température de recuit.....114  
Tableau IV.14 : Différentes mode Vibrationnelles correspondent à l'échantillon  $Sr_2FeO_4$ ...120

Tableau IV.15 : Tableau récapitulatif des paramètres cristallins de $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ à différentes températures de calcination.....	123
Tableau IV.16 : les tailles des grains dans le composé $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ calciné à $650^\circ\text{C}$ .....	126
Tableau IV.17 : les tailles des grains dans le composé $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ calciné à $850^\circ\text{C}$ .....	127
Tableau IV.18 : les tailles des grains dans le composé $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ calciné à $1000^\circ\text{C}$ .....	128
Tableau IV.19 : les valeurs des tailles des cristallites de $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ en fonction de températures de recuit.....	129
Tableau IV.20 : Composition atomique de $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ selon la température de recuit.....	134
Tableau IV.21 : Effet de la substitution d'éléments sur les paramètres de maille et le volume de la cellule des composés $\text{Sr}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{FeO}_4$ (La, Ni, Ce) .....	140
Tableau IV.22 : Tailles moyennes des cristallites pour la structure dopée $\text{Sr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_4$ calculée par la méthode de Debye-Scherrer .....	142
Tableau IV.23 : Tailles moyennes des cristallites pour la structure dopée $\text{Sr}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{FeO}_4$ calculée par la méthode de Debye-Scherrer .....	142
Tableau IV.24 : Tailles moyennes des cristallites pour la structure dopée $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_4$ calculée par la méthode de Debye-Scherrer.....	143

### **Chapitre V : Application photocatalytiques des oxydes mixtes**

Tableau V.1 : Absorbance des solutions du bleu de méthylène en fonction de leurs concentrations.....	164
Tableau V.2 : Les paramètres du modèle de pseudo-premier ordre (PPO) .....	206
Tableau V.3 : Les paramètres du modèle pseudo-second ordre(PSO).....	208
Tableau V.4 : Les paramètres de modèle de diffusion intra-particule .....	211
Tableau V.5 : Performances photocatalytiques des matériaux .....	211

---

*CHAPITRE I*

*TRAITEMENT DES EAUX ET LA  
PHOTOCATALYSE*

---

## I.1. Introduction

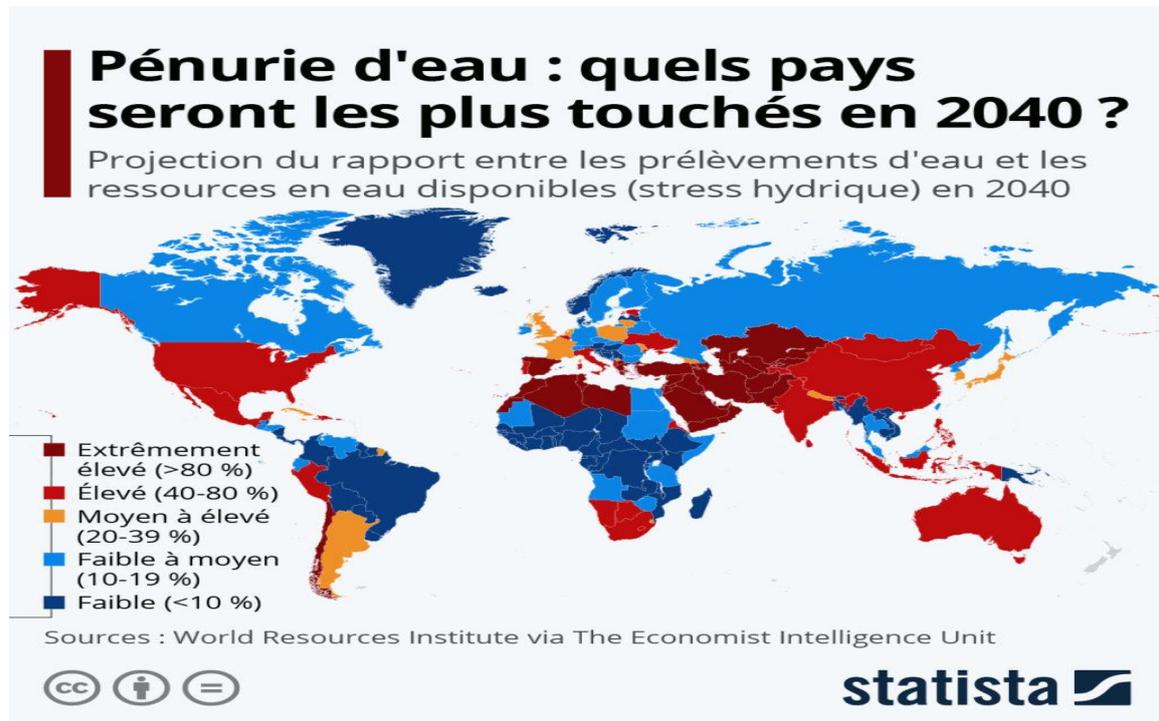
Des Milliards de personnes dans le monde n'ont pas un accès adéquat à l'un des éléments essentiels de la vie : l'eau potable. Bien que les gouvernements et les groupes d'aide aident les régions touchées par le stress hydrique, le problème devrait s'aggraver en raison du réchauffement climatique et de croissance démographique. Selon les projections du *'World Resources Institute'* pour l'année 2040, la pénurie de ressources en eau devrait malheureusement s'aggraver. Un rapport de *'The Economist Intelligence Unit'* souligne que « l'urbanisation rapide, la croissance démographique, le changement climatique et le développement économique mettent les systèmes d'approvisionnement en eau sous pression ». La figure I.1 montre que 44 pays feront face à des niveaux de stress hydrique « extrêmement élevés » ou « élevés » d'ici l'année 2040. En parallèle, ce rapport met en garde que « l'élévation du niveau des mers augmente le risque d'inondations, particulièrement en Asie de l'Est et du Sud-Est, ce qui peut submerger les systèmes d'assainissement et contaminer les sources d'eau potable ». Le stress hydrique ou la pénurie d'eau se produit lorsque la demande d'eau salubre et utilisable dans une zone donnée dépasse l'approvisionnement [1]. Pour ces raisons, la recherche scientifique s'est orientée vers le développement des nouveaux procédés pour les traitements des eaux et leurs recyclages.

Nombreux procédés de traitement chimiques ou physiques sont développés et plusieurs méthodes de traitement des eaux ont été conduites depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies tels que les procédés de traitements par oxydation avancés. Ces procédés sont particulièrement efficaces pour éliminer des polluants chimiques et organiques dans l'eau, contribuant à des solutions pour les problèmes de contamination.

La photocatalyse, en particulier, a été largement étudiée pour des applications environnementales durables. Parmi ses applications les plus prometteuses, on trouve la dégradation des composés organiques volatils (COV), un processus essentiel pour le traitement de l'eau contaminée. En utilisant des matériaux semi-conducteurs activés par la lumière, la photocatalyse peut transformer des substances toxiques présentes dans l'eau en sous-produits inoffensifs.

Notre objectif de ce chapitre vise à examiner en détail les différents types de pollution de l'eau, en se concentrant particulièrement sur la pollution chimique d'origine organique, notamment les colorants tels que le bleu de méthylène (BM). Nous décrirons ensuite le principe des réactions photo-catalytiques et leur rôle dans la dégradation du bleu de

méthylène, en soulignant les avantages et les défis de ces technologies pour le traitement de l'eau.



**Figure I.1 : Pénurie d'eau : les pays les plus affectés à l'horizon 2040.**

## I.2. Pollution d'Eau

La pollution de l'eau se définit comme la dégradation de sa qualité, modifiant ses propriétés biologiques, physiques et chimiques. Ce phénomène constitue un enjeu majeur, notamment en raison de ses effets néfastes sur les organismes vivants et sur l'écosystème global. La pénurie d'eau, accentuée par cette pollution, est aujourd'hui au centre de nombreux travaux de recherche, car elle menace la survie des populations humaines et la biodiversité. Cette pollution provient principalement de sources anthropiques, c'est-à-dire des activités humaines. Les principales sources de contamination de l'eau comprennent (Figure I.2) [2]:

- Urbaines : eaux d'égout, activités domestiques, eaux usées de cuisine, lessives, produits d'hygiène, etc.
- Agricoles : utilisation de pesticides, d'engrais chimiques, et des déjections animales, qui sont souvent lessivés par les pluies et s'infiltrent dans les nappes phréatiques.
- Industrielles : les secteurs tels que la chimie, la pharmacie, l'agroalimentaire, le raffinage, la pétrochimie, et l'industrie textile rejettent de grandes quantités de polluants dans les cours d'eau, y compris des métaux lourds, des solvants organiques, et d'autres composés toxiques.

Toutes les formes de pollution finissent par se retrouver dans les ressources en eau. Par exemple, la pollution atmosphérique finit par se déposer sur les lacs et les océans sous forme de précipitations acides. De même, la pollution des sols peut s'infiltrer dans les eaux souterraines et rejoindre les rivières, puis les mers et les océans. Ainsi, des déchets mal gérés sur terre peuvent contaminer directement des sources d'eau potable. La gestion de cette pollution est complexe, car elle nécessite la prise en compte de multiples facteurs et sources, ainsi que le développement de technologies adaptées pour traiter ces polluants à chaque étape du cycle hydrologique.



**Figure I.2 : Un tuyau déverse de l'eau polluée sur un terrain vague (PHOTO : ISTOCK / BELOVODCHENKO [2])**

### **I.2.1. Différents Types de Pollution d'Eau**

La pollution de l'eau est l'ensemble des nuisances auxquelles peut être exposé son usage et les organismes aquatiques. La pollution engendrée peut être d'ordre physique (mécanique, thermique, radioactive...), chimique (Organiques, Pollution minérale) et microbiologique. Ces différentes formes de pollution peuvent avoir des impacts significatifs sur la qualité de l'eau et sur les écosystèmes aquatiques, entraînant des déséquilibres environnementaux graves. Le tableau I.1 représente les différents types de pollution des eaux ainsi que leurs origines principales et leurs impacts respectifs sur l'environnement [3].

Tableau I.1 : Natures et origines de différents types de pollution des eaux.

Type de pollution	Nature	Origines
<b>Biologique</b>	Bactérie, champignons, virus	Agricoles
<b>Physique</b>	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques
	Matières en suspension	nucléaires
		Rejets urbains, érosion des sols
<b>Chimique</b>	Matière organique	Effluents domestiques, agricoles, agroalimentaires
	Fertilisants (nitrate, phosphate)	Agriculture, lessives
	Pesticides (insecticides, herbicides, Fongicides)	Industrie, agriculture
	Métaux (Cd, Pb, Hg, Al, As...)	Industrie, agriculture, déchets
	Détergents	Effluents domestiques
	Colorants	Industrie, Textiles
	Hydrocarbures	Industrie pétrolière

## I.2.2. Pollution par Colorants

Les colorants sont couramment introduits dans l'environnement via les effluents industriels des usines alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques, textiles et de teinture. Un certain nombre de colorants et de produits chimiques utilisés par ces industries textiles sont des polymères très structurés et sont très difficiles à décomposer biologiquement appartenant à différents groupes en fonction de la composition chimique et de l'application.

### I.2.2.1. Historique des Colorants

L'industrie de la teinture des textiles a une longue histoire, les colorants étant traditionnellement issus de matières naturelles. La découverte de la mauvéine en 1856 par William Henry Perkin a marqué un tournant, car les colorants synthétiques ont révolutionné l'industrie. Aujourd'hui, les principaux producteurs utilisent la prédiction des couleurs pour créer une large gamme de colorants organiques synthétiques et de pigments insolubles pour les textiles. Ces colorants, tels que les colorants azoïques et nitrés, la phtalocyanine et les colorants diaryl-méthane, absorbent la lumière pour donner des couleurs vives. Ils contiennent des doubles liaisons conjuguées qui améliorent l'absorption de la lumière, ce qui permet d'obtenir une gamme variée de teintes. Les colorants sont essentiels pour transformer

la lumière blanche en lumière colorée grâce à l'absorption sélective dans le spectre visible [4].

### **I.2.2.2. Généralités sur les Colorants**

Les colorants sont des composés organiques aromatiques colorés qui absorbent la lumière et confèrent une couleur à la région visible. Plus de 100 000 colorants commerciaux ont été signalés dans le monde entier [5].

Les colorants sont appliqués sur les substrats pour leur donner une couleur permanente, qui peut résister à la décoloration lorsqu'ils sont exposés à l'eau, à la lumière, aux agents oxydants, à la transpiration et aux attaques microbiennes. En raison de ces avantages, différents colorants sont utilisés dans différentes industries telles que les textiles, l'alimentation, le caoutchouc, l'imprimerie, les cosmétiques, la médecine, les plastiques, le béton et l'industrie papetière à des fins multiples.

Ces industries génèrent une énorme quantité d'eaux usées contenant des colorants carcinogènes et toxiques qui polluent l'eau, la rendant impropre à la consommation humaine. Parmi ces industries, l'industrie textile est la plus grande consommatrice de colorants, utilisant des colorants textiles qui sont des composés très complexes avec différents groupes structurels. L'un des matériaux les plus consommés dans l'industrie des colorants est le bleu de méthylène (MB), qui est couramment utilisé pour colorer la soie, la laine, le coton et le papier [6].

### **I.2.2.3. Classification Chimique**

Les matières colorantes se distinguent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La conversion de la lumière blanche en lumière colorée, par réflexion sur un objet ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante qui contient ces chromophores est appelée chromogène. Plus un groupe chromophore a une grande capacité à donner un électron, plus la couleur sera intense.

Le tableau 1.2 présente d'autres groupes d'atomes dans le chromogène peuvent intensifier ou modifier la couleur produite par le chromophore : ce sont les groupes auxochromes [7]. La nature du groupe chromophore est utilisée pour classer les colorants selon leur structure chimique, Colorants azoïques, Colorants anthraquinoniques, Colorants phtalocyanines.

Tableau I.2 : Principaux groupes auxochromes et chromophores.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes (Groupes donneurs d'électrons)
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O) et Thiocarbonyle (>C=S)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyle (-C=CH <sub>2</sub> ) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)

#### I.2.2.4. Classification Selon la méthode d'application

On peut citer plusieurs colorants selon leurs propriétés et compositions chimiques :

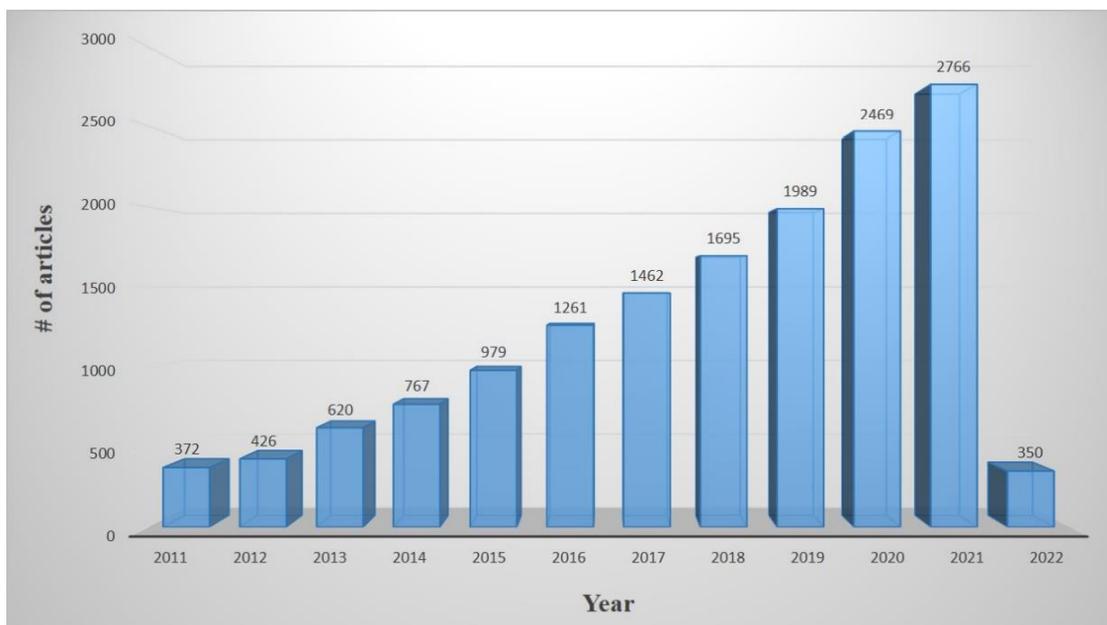
- **Colorants acides** : Ils sont acides dans la nature et utilisés pour teindre les fibres animales et synthétiques. Ceux-ci peuvent être utilisés pour les fibres protéiques telles que la laine et la soie. Ex. Acide picrique, Naphtol jaune.
- **Colorants de base** : Il s'agit de colorants de base contenant le groupe de base (-NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>). Ils sont utilisés pour la teinture des fibres animales et végétales.
- **Colorants mordants ou teintures indirectes** : Ces colorants ont une faible affinité pour les tissus de coton et ne se teignent donc pas directement. Ils nécessitent un prétraitement de la fibre avec un mordant. Mordant est une substance qui peut être fixée à la fibre et peut ensuite être combinée avec le colorant pour former un complexe insoluble appelé lac. L'aluminium, le chrome et les sels de fer sont largement utilisés comme mordants. Par exemple : Alizarine.
- **Colorants directs** : Ils ont une grande affinité pour le coton, la rayonne et d'autres fibres de cellulose. Ainsi, ils sont appliqués directement comme ils fixent fermement sur le tissu. Par exemple le rouge du Congo.
- **Colorants à la cuve** : Il ne peut être utilisé que sur le coton et non sur la soie et la laine. Cette teinture est un processus continu et est effectuée dans un grand récipient appelé cuve. Ainsi, il est appelé colorant cuve. Par exemple : Indigo [4-5].

### I.2.3 Colorant Étudié

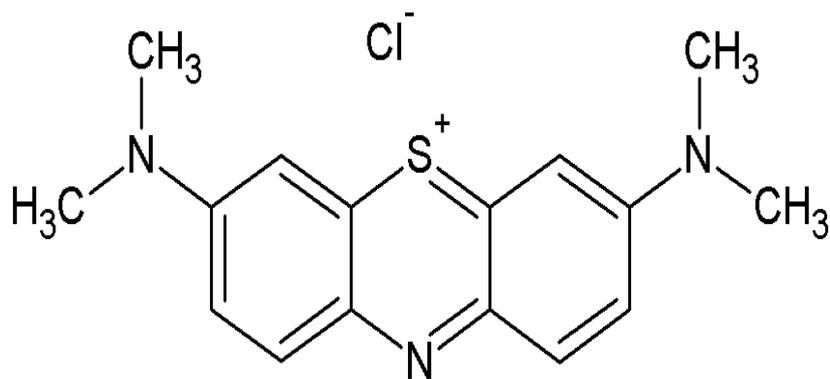
#### I.2.3.1. Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène (abrévié par la suite : BM) est un colorant basique hétérocyclique aromatique, solide, inodore, vert foncé à température ambiante et donne une solution bleue quand elle est dissoute dans l'eau [8] dont la masse molaire est de 319,85 g mol<sup>-1</sup>[9]. Le BM est un colorant thiazine primaire et cationique bien connu, dont la formule moléculaire est C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>ClS, et dont la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  est de 663 nm. Il est soluble dans le méthanol, le 2-propanol, l'eau, l'éthanol, l'acétone et l'acétate d'éthyle [10]. Sa solubilité dans l'eau est de 43,6 g/L à 25 °C et forme donc une solution stable avec l'eau à température ambiante.

Le BM appartient à la classe des colorants polyméthiniques avec une unité amino autochrome et est un composé chargé positivement. Son nom chimique, selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), est chlorure de 3,7-bis(diméthylamino) phénothiazine tétra méthylthionine avec un indice de couleur (CI) 52015 [11]. Le modèle et la structure de la molécule de MB sont présentés dans la figure I.3, tandis que ses différentes structures de résonance sont indiquées dans la figure I.4. La MB est un indicateur d'oxydoréduction et non un indicateur de pH. La MB a été synthétisée pour la première fois par Heinrich Caro en 1800 [6].



**Figure I.3 : Fréquence annuelle des articles indiquée par la base de données Scopus à la date du 12 janvier 2022 (recherche avec un mot-clé « dégradation du colorant bleu de méthylène »)[6].**



**Figure I.4 : Structure de la molécule de colorant MB [12] (Adapté avec la permission de la Royal. Society of Chemistry).**

### I.2.3.2. Toxicité du bleu de méthylène

Les industries textiles rejettent généralement une grande quantité de colorants MB dans les sources d'eau naturelles, ce qui constitue une menace pour la santé des êtres humains et des microbes. Le colorant MB est nocif pour la santé humaine au-delà d'une faible concentration en raison de sa toxicité importante[13]. Le MB est toxique, cancérigène et non biodégradable et peut constituer une menace sérieuse pour la santé humaine et avoir des effets destructeurs sur l'environnement.

Le MB présente plusieurs risques pour la santé humaine, tels que la détresse respiratoire, les troubles abdominaux, la cécité et les troubles digestifs et mentaux. Il provoque également des nausées, des diarrhées, des vomissements, une cyanose, un choc, une gastrite, une jaunisse, une méthémoglobinémie, une nécrose des tissus et une accélération du rythme cardiaque, entraînant la mort de cellules prématurées dans les tissus et des irritations de la peau et des yeux. Les contacts de MB avec la peau peuvent entraîner des rougeurs et des démangeaisons. La dose sans effet nocif observé (NOAEL) pour le MB chez les rats est de 25 mg kg<sup>-1</sup>[14].

Les rejets de MB dans l'environnement constituent une menace importante pour des raisons esthétiques et toxicologiques. Elles réduisent également la pénétration de la lumière et constituent un apport toxique pour les chaînes alimentaires des organismes [11]. La présence de MB dans les masses d'eau, même à une très faible concentration, produit des sous-produits très colorés. En raison de son coefficient d'absorption molaire élevé ( $\sim 8,4 \times 10^4$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> à 664 nm), qui réduit la transmission de la lumière solaire, elle diminue la solubilité de l'oxygène, affecte l'activité photosynthétique de la vie aquatique et réduit la diversité et l'esthétique de la communauté biologique [6].

### I.3. Stratégies de Traitement des Eaux

Outre leur nature physiquement désagréable et leur toxicité, l'augmentation constante du taux de production massive de colorants due à l'industrialisation croissante a conduit à la nécessité d'un traitement efficace. Par conséquent, afin de traiter des effluents aussi évidents et difficiles, un large éventail de technologies a été testé pour réduire leur impact potentiel sur l'environnement [15]. Le tableau I.3 résume les différentes techniques utilisées pour les traitements des eaux et en particulier l'élimination des colorant.

*Tableau I.3 : Techniques de traitement des eaux polluées par colorants.*

Techniques physiques	Techniques chimiques	Techniques biologiques
Filtration [16]	chloration	Biomasse
Nanofiltration/ Ultrafiltration [17]	Ozonation [18]	Fungal cultures
osmose[19]	Précipitation	Biodégradation[20]
Adsorption	Procédés d'oxydation chimique	Procédé microbiologique
coagulation ou floculation [21]	Procédés d'oxydation avancée [22]	Décomposition enzymatique

Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancée (POAs) se démarquent par leur efficacité et leur respect de l'environnement pour le traitement des eaux polluées par des colorants organiques persistants.

#### I.3.1 Procédés de Photo-Oxydation

Les procédés de photo-oxydation représentent une famille de méthodes basées sur l'utilisation de l'énergie lumineuse pour activer des agents oxydants et ainsi dégrader les polluants organiques présents dans l'eau.

Ces procédés, qui incluent des réactions photochimiques et photo-catalytiques, ont émergé comme des solutions efficaces pour le traitement des effluents industriels, notamment ceux contenant des colorants et autres composés organiques persistants. En exploitant des radicaux libres tels que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ) ou sulfate ( $\text{SO}_4\cdot^-$ ), ces techniques permettent de décomposer les contaminants en produits non toxiques ou minéraux, tout en réduisant l'impact environnemental par rapport aux méthodes traditionnelles.

Dans ce contexte, les procédés d'oxydation avancée (POAs) se sont révélés particulièrement prometteurs, car ils intègrent des mécanismes puissants de dégradation qui s'appuient sur la production de radicaux hydroxyles. Ces procédés ont été largement étudiés et appliqués pour traiter les eaux usées, notamment celles contenant des substances difficiles à éliminer par des traitements classiques.

### I.3.2. Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)

Les procédés d'oxydation avancés (POAs) ont été proposés pour la 1er fois par William H. Glaze<sup>1</sup> en 1987 pour le traitement de l'eau potable par l'ozone, qui sont efficaces, importantes, respectueuses de l'environnement et prometteuses et ils sont basé sur l'implication et la génération de radicaux hydroxyles (OH·) en quantité suffisante pour produire une purification d'eau et pour la dégradation des polluants organiques persistants (POP) des eaux qui sont pas biodégradable par des traitement biologiques [23]. Plus tard, le concept POA a été étendu aux processus oxydatifs avec les radicaux sulfate (SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>).

Contrairement aux oxydants courants tels que le chlore et l'ozone qui ont un double rôle de décontamination et de désinfection, les AOP sont principalement utilisés pour la destruction de contaminants organiques ou inorganiques dans l'eau et les eaux usées. Bien que l'inactivation de l'AOP des agents pathogènes et des indicateurs pathogéniques aient été étudiés, ils sont rarement utilisés pour la désinfection parce que ces radicaux ont une demi-vie trop courte (en ordre de microsecondes), de sorte que les temps de détention nécessaires pour le désinfectent sont prohibitifs en raison de concentrations radicales extrêmement faibles. Lorsque des POAs sont appliquées pour le traitement des eaux usées, ces radicaux, en tant qu'agent oxydant puissant, devraient suffisamment détruire les polluants d'eau usée, et les transformer en moins de produits CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et autre minéraux, voire non toxiques, fournissant ainsi une solution ultime pour la dégradation des polluants [24].

Il existe deux types de production de radical hydroxyle par des techniques photochimique et non photochimique. Dans les réactions photochimiques, l'absorption de photons qui génère les radicaux oxydants dans un milieu homogène comme la photolyse de l'eau et de l'ozone, aussi dans un milieu hétérogène comme la photocatalyse hétérogène [25]. Les deux types des POAs sont résumés dans le tableau I.4 [26].

<sup>1</sup> Directeur de la santé et de l'environnement Programme de sciences et de génie à UCIA. Il est chercheur principal pour projets concernant les procédés de traitement catalytique de l'ozonion zones.

Tableau I.4 : Techniques Photo/non photo chimiques.

Techniques photochimiques	Technique non photochimiques
Photolyse de l'eau (UV / H <sub>2</sub> O)	Electro-Fenton
Photolyse de l'ozone (UV / O <sub>3</sub> )	Oxidation électrochimique
Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Procédé de Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Photocatalyse hétérogène	Sonolyse
Photo-Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV)	Peroxonation
UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub>	Radiolyse

Les POAs sont des techniques d'autant intéressantes qu'ils ont des opérations via des conditions de température et de pression ambiantes. Mais, leur développement industriel se heurte à des contraintes économiques, technique et environnementales. Jusqu'à maintenant, les réactions photochimiques sont les POAs les plus étudiés dans les traitements des eaux et seul le procédé d'ozonation est développé industriellement. Les autres techniques sont plutôt à étape du développement au laboratoire. L'un des POAs et particulièrement simple à mise en œuvre prometteur et ne nécessite pas des additifs chimiques est la photocatalyse hétérogène. Les POAs sont efficaces pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants. Ils complètent les techniques physiques d'adsorption, floculation, précipitation. Cependant, la figure I.5 confirme qu'il est intéressant d'utiliser les procédés POAs avec les rejets ou la demande chimique en oxygène DOC<sup>2</sup> est supérieure à 5 g/l (DCO>5 g/l) [26].

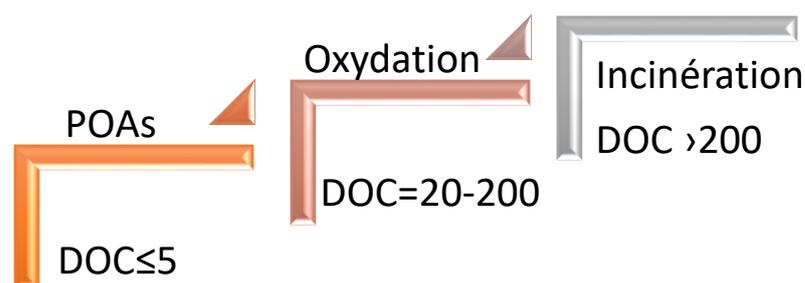


Figure I.5 : Demande chimique en oxygène DOC (g/l) pour différents traitements des eaux.

<sup>2</sup> DOC est exprimée en mg d'O<sub>2</sub>/l ces valeurs permet de quantifier la matière oxydable dans l'eau par la mesure du taux d'oxygène nécessaire pour la dégrader. Les valeurs élevées de la DOC indiquent la présence d'une forte contamination liée à la présence de polluants réfractaires d'origine minérale et organique issus des activités naturelles ou anthropiques [3].

### I.3.3. Photocatalyse

La photocatalyse est une méthode de dégradation des contaminants qui repose sur l'activation d'un matériau catalytique par la lumière, généralement UV ou visible, pour provoquer des réactions chimiques. Il existe plusieurs types de photocatalyse, qui varient en fonction des conditions expérimentales et des mécanismes impliqués, la photocatalyse peut être divisée en deux grandes catégories : homogène et hétérogène.

Dans la photocatalyse homogène, le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase, souvent en solution. Un exemple courant de photocatalyse homogène est le processus basé sur les complexes de fer (Fe) ou d'ions métalliques en présence de peroxydes, comme dans le processus Fenton. Ces systèmes sont efficaces pour produire des radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ), qui sont des agents oxydants très réactifs capables de dégrader les polluants organiques [27].

La photocatalyse hétérogène implique un catalyseur solide, comme le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), en contact avec les réactifs dans une phase différente, généralement liquide ou gazeuse. Lorsque le catalyseur est irradié par la lumière avec une énergie supérieure ou égale à son band gap (bande interdite), des paires électron-trou sont générées. Ces porteurs de charge créent des radicaux réactifs ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) qui attaquent et décomposent les polluants présents dans le milieu environnant [28]. Ce type de photocatalyse est largement utilisé dans la purification de l'eau et de l'air en raison de son efficacité et de sa durabilité [29].

#### I.3.3.1. Historique de la photocatalyse

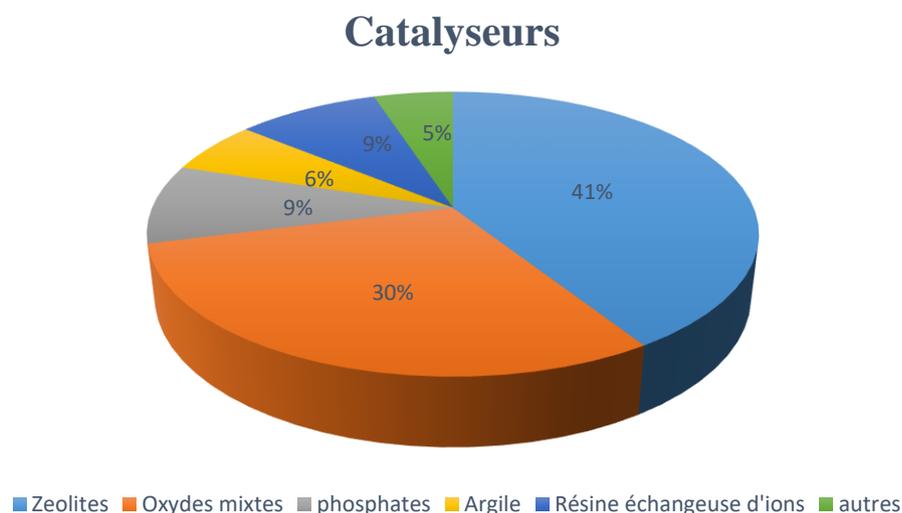
La première réaction d'oxydation-réduction photo-induite a été découverte au début des années 1970 par Fujishima et Honda [27] pour la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène sur la photo électrode  $\text{TiO}_2$ . Depuis, la photocatalyse est devenue l'un des domaines les plus étudiés pour l'assainissement de l'environnement et les applications de conversion de l'énergie en utilisant divers photo-catalyseurs et conditions opérationnelles. Les premières réactions photo-catalytiques réalisées en phase aqueuse ont été rapportées pour la photo-oxydation de polluants industriels en utilisant la poudre de  $\text{TiO}_2$  et d'autres types de semi-conducteurs comme photo-catalyseurs. La photo dégradation de ces polluants en solution aqueuse a également été réalisée par d'autres chercheurs sur le photo-catalyseur  $\text{TiO}_2$  dopé au métal. Le dioxyde de titane dopé aux métaux, où le type de dopants métalliques a fortement affecté l'activité photo-catalytique. D'autre part, la photo réduction de l'azote

gazeux chimisorbé en  $\text{NH}_3$  et des traces de  $\text{N}_2\text{H}_4$  en solution aqueuse sur le photo-catalyseur  $\text{TiO}_2$  a également été étudiée.

Par la suite, la dégradation photo-catalytique de polluants chimiques tels que le soufre, les solutions organiques diluées, le phénol et ses dérivés, le benzène, le perchloréthylène, la rhodamine B, le bleu de méthylène, etc., a été rapportée sur des photo-catalyseurs à base de semi-conducteurs (par exemple  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

En résumé, le processus photo-catalytique a été appliqué à la purification de l'eau et le traitement des eaux usées industrielles, bien que la séparation du photo-catalyseur en poudre nanométrique du liquide est un défi.

Le processus photo-catalytique a été largement utilisé dans la séparation de l'eau pour l'évolution d'hydrogène et/ou d'oxygène gazeux au niveau des photo-catalyseurs. L'évolution de ces espèces dépend de la position de la bande de conduction et de la bande de valence du semi-conducteur ainsi que du potentiel d'oxydoréduction des espèces [28]. Par exemple, l'oxygène et l'hydrogène peuvent évoluer au niveau du photo-catalyseur  $\text{TiO}_2$ , alors qu'au niveau du  $\text{WO}_3$  et du  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , seul l'oxygène peut évoluer car leur bande de conduction est trop positive pour réduire l'atome d'hydrogène. Le classement de ces catalyseurs hétérogènes d'importance industrielle est présenté sur la figure I.6.



**Figure I.6 : Catalyseurs hétérogènes d'importance industrielle.**

Outre le processus photo-catalytique (l'approche photo électrochimique) a également été appliquée en milieu aqueux, par exemple pour la photo décomposition des polluants organiques, la réduction du dioxyde de carbone et la division de l'eau. Dans ce cas, le dépôt

de particules semi-conductrices sur le substrat en tant que photo électrodes semble plus pratique pour récupérer et recycler les catalyseurs, bien que certaines études soulignent que la surface et l'efficacité quantique sont inférieures à celles des semi-conducteurs en poudre suspendus dans une solution [29].

### I.3.3.2. Principe de la Photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est une technique catalytique qui basée sur l'excitation d'un matériau semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo-réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires (électron/trou) et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. La photocatalyse hétérogène se dérouler en 5 étapes indépendantes [29] et principales.

1. Transfert des réactifs de la phase liquide vers la surface du catalyseur
2. Adsorption de réactif
3. Réactions en phase adsorbée
4. Désorption des éléments intermédiaires et/ou finals
5. Transfert de ces éléments de la région de surface dans la phase liquide

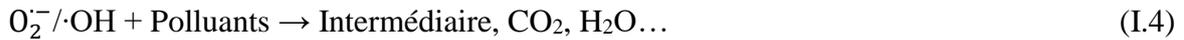
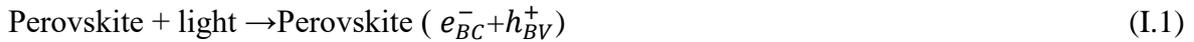
Il convient de souligner que de nombreux chercheurs ont représenté le transfert de charge interfacial et la génération d'espèces à oxydation réactive (ROS) comme le principal mécanisme de réaction.

Lorsque l'énergie du photon incident est égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite de la pérovskite, les électrons sont excités de la bande de valence (BV) de photocatalyseur à la bande de conduction (BC), formant ainsi des espèces photo-actives telles que  $e^-$  et  $h^+$ .

Les électrons photogénérés se réunissent avec les trous ou sont transférés de manière aléatoire à la surface ou dans la masse des photocatalyseurs, qui peuvent être piégés par l' $O_2$  pour former de  $O_2^-$  et de  $\cdot OH$ .

Les trous photogénérés peuvent être directement impliqués dans l'oxydation photocatalytique des molécules organiques ou être piégés par  $H_2O$  pour former du  $\cdot OH$ . La prolongation de la durée de vie des porteurs de charge photogénérés et la réduction du taux de recombinaison ( $e^-, h^+$ ) sont cruciales au cours du processus de purification photocatalytique de l'eau.

Les principaux mécanismes de réaction au cours de la purification photo-catalytique de l'eau en utilisant une pérovskite sont mis en évidence dans les équations suivantes [33] :



Les électrons et les trous photo-générés peuvent se recombiner rapidement au sein ou à la surface du semi-conducteur conduisant à une perte d'énergie sous forme de chaleur ou de photons. Les électrons et les trous qui migrent vers la surface des semi-conducteurs sans recombinaison peuvent, respectivement, réduire et oxyder les réactifs adsorbés par les semi-conducteurs. Le principe de la photocatalyse est illustré dans la figure I.7.

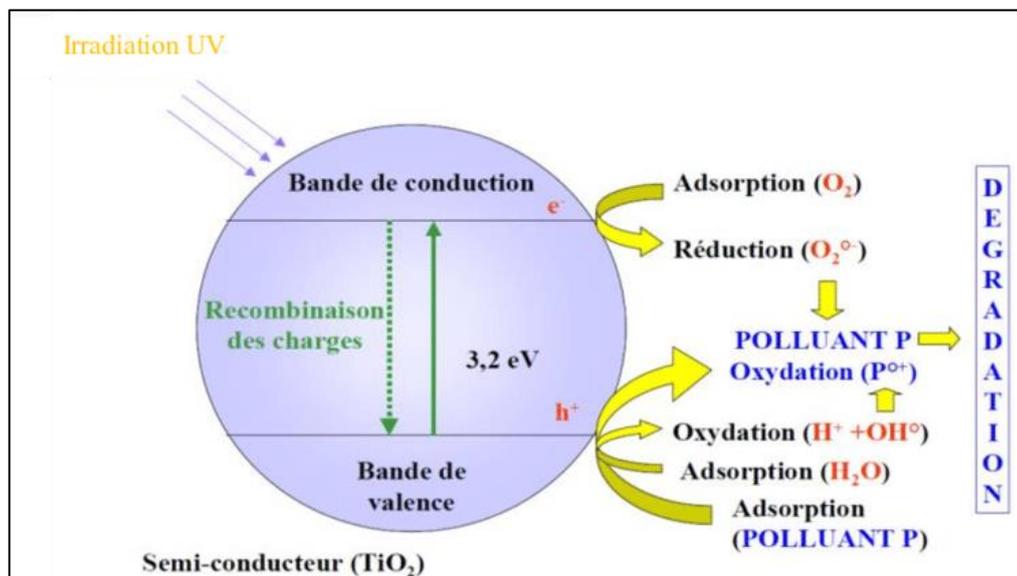
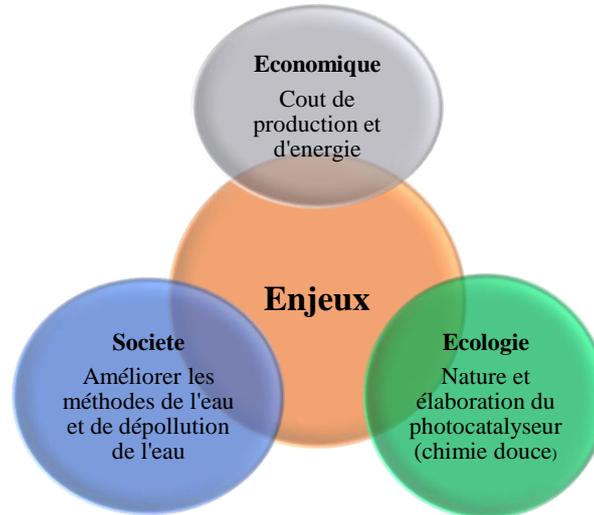


Figure I.7 : Principe de la photocatalyse.

### I.3.3.3. Enjeux de la Photocatalyse

Il est crucial de reconnaître les enjeux de la photocatalyse en particulier celui de faire progresser cette technique dans un développement durable. La photocatalyse a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années, mais il reste encore beaucoup de paramètres à contrôler et optimiser pour appliquer cette méthode à plus grande échelle. Pour ne pas citer qu'un paramètre parmi tant d'autres, il y a le choix de la nature du photo-catalyseur utilisé. Cela doit permettre d'améliorer les techniques de traitement des eaux tout en respectant l'environnement comme la chimie douce [28]. On conséquence qu'une méthode idéale

d'enlèvement de colorant devrait pouvoir éliminer efficacement de grandes quantités de colorant des eaux usées en une courte durée sans produire de pollution secondaire [30-34]. Les différents enjeux de la photocatalyse sont regroupés sur la figure I.8 regroupe.



**Figure I.8 : Enjeux de la photocatalyse.**

#### I.3.3.4 Facteurs Affectant la Dégradation des Colorants

La performance de la dégradation photo-catalytique des colorants est influencée par plusieurs paramètres cruciaux. Parmi ceux-ci, on retrouve la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, la quantité de catalyseur utilisé, l'intensité lumineuse, ainsi que la présence d'espèces réactives intermédiaires. Chacun de ces facteurs joue un rôle clé dans l'efficacité globale du processus de dégradation. Leur impact sur la cinétique et l'efficacité de la dégradation des colorants sera discuté en détail dans les sous-sections suivantes, afin de mieux comprendre comment optimiser ce procédé pour les applications environnementales.

- **Effet de la concentration des colorants**

La concentration des colorants affecte grandement la performance de la dégradation photo-catalytique des colorants. Les molécules de colorants possèdent différents groupes fonctionnels. L'abondance et la nature des groupes fonctionnels présents dans un colorant affectent l'interaction entre le colorant et le substrat du photocatalyseur. Comme les différents colorants ont différents types de groupes fonctionnels, la concentration optimale de colorant dépend donc de la nature du colorant.

En règle générale, la vitesse d'une réaction augmente avec la concentration des réactifs, mais la performance de la dégradation photo-catalytique des colorants diminue avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants pour les raisons suivantes [35].

Adeel et al. ont signalé une diminution de la performance de la photo dégradation de l'orange méthylique catalysée par le Co-ZnO avec l'augmentation de la concentration initiale de l'orange méthylique [36].

- **Effet du pH**

Le pH de la solution de colorant est également un facteur important qui affecte la performance de la photo dégradation. Le pH de la solution de colorant affecte de manière significative les interactions électrostatiques entre le catalyseur, les molécules de colorant et les ROS dans le processus de dégradation [37]. Umar et Halim ont rapporté la performance d'oxydation catalytique la plus élevée du TiO<sub>2</sub> à pH=2. Ils ont étudié la dépendance au pH de l'activité photo-catalytique du TiO<sub>2</sub> [38].

- **Effet de la dose de catalyseur**

La masse du photo-catalyseur affecte également de manière significative les performances de la dégradation photo-catalytique des polluants. En général, la performance de la dégradation photocatalytique des polluants augmente avec le temps et avec l'augmentation de la dose de catalyseur jusqu'à une certaine limite. L'augmentation de la dose de catalyseur diminue le taux de réaction. Au fur et à mesure que la quantité de catalyseur augmente, la vitesse de réaction diminue. La quantité de catalyseur est augmentée, davantage de paires d'électrons sont formées, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de réaction. Cependant, une augmentation supplémentaire de la dose de catalyseur accroît la turbidité du mélange réactionnel, ce qui diminue la vitesse de réaction du mélange réactionnel, ce qui diminue la pénétration de la lumière à la surface du catalyseur à la surface du catalyseur [36]. Il en résulte une diminution de la vitesse de réaction pour une dose de catalyseur plus élevée (Z) [39].

### **I.3.3.5. Application de la Photocatalyse**

Bien que le traitement photocatalytique de colorant-contaminé, les eaux usées ont fait l'objet de recherches approfondies au cours de la dernière des décennies, mais les applications réelles sont confrontées à certains défis et limites. Fujishima et Honda fait la

première réaction d'oxydation-réduction photo-induite au début des années 1970 pour la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène sur la photo électrode  $\text{TiO}_2$  [33].

On revanche, la photocatalyse est devenue l'un des domaines les plus étudiés pour l'assainissement de l'environnement et les applications de conversion de l'énergie en utilisant divers photocatalyseurs et conditions opérationnelles.

Les premières réactions photocatalytiques réalisées en phase aqueuse ont été rapportées pour la photo-oxydation de polluants industriels en utilisant la poudre de  $\text{TiO}_2$  et d'autres types de semi-conducteurs comme photocatalyseurs.

L'application de la photocatalyse s'est également élargie pour le traitement des eaux usées. L'élimination des polluants inorganiques (par exemple, la réduction des métaux : chrome, cuivre, mercure, argent, etc...), et la désactivation des micro-organismes (par exemple, les bactéries) [32].

#### **I.4. Conclusion**

Dans ce premier chapitre nous avons examiné les processus d'oxydations avancés, en particulier la photocatalyse hétérogène utilisés pour photo dégradation des colorants dans le milieu aqueux.

Le bilan globale, montre que la technologie photocatalytique présente les caractéristiques suivantes :

- Le mécanisme de l'élimination photocatalytique des polluants s'est progressivement approfondi, passant de l'oxydation initiale du radical hydroxyle à l'oxydation du radical superoxyde et à la réaction directe du trou.
- La recherche sur les photocatalyseurs a débuté avec le  $\text{TiO}_2$ , s'est développée avec la modification du  $\text{TiO}_2$ , puis avec le développement de nouveaux photocatalyseurs comme les pérovskites et ses dérivées.
- L'utilisation de la lumière s'est étendue de la lumière UV à la lumière visible. L'objectif ultime est d'utiliser la lumière naturelle du soleil.
- L'éventail des polluants traités s'est progressivement des polluants organiques conventionnels (colorants, pesticides), des métaux lourds, des polluants émergent.

Les techniques de photo-oxydation et les procédés d'oxydation avancée, avec un accent particulier sur la photocatalyse, offrent des solutions durables et efficaces pour le traitement des eaux.

La recherche continue sur l'optimisation des matériaux photocatalytiques et la compréhension des mécanismes réactionnels ouvre de nouvelles perspectives pour traiter des eaux polluées de manière économique et respectueuse de l'environnement.

L'objectif final est de parvenir à l'application à grande échelle de l'élimination photocatalytique des polluants dans l'eau, ce qui permettrait d'atténuer les problèmes de pénurie d'énergie et de et d'eau pour le bien de l'humanité. Les effets de divers paramètres expérimentaux comme la concentration initiale des colorants, le pH de la solution et le dosage du catalyseur sur la performance de la dégradation photocatalytique ont été discutés dans ce chapitre. Enfin, les défis associés à la dégradation photocatalytique des colorants ont été mis en évidence.

## I.5. Références Bibliographiques

- [1] Claire Klobucista and Kali Robinson, "Water Stress: A Global Problem That's Getting Worse," Council on Foreign Relations.
- [2] B. Benkaddour, "Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie)".
- [3] D. Chapman, "Water Quality Assessments: A Guide to the Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring", 1969, London, ISBN 978-0419215905.
- [4] S. Benkhaya, S. M' rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 115, p. 107891, May 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [5] H. D. Bouras et al., "Biosorption characteristics of methylene blue dye by two fungal biomasses," *Int. J. Environ. Stud.*, vol. 78, no. 3, pp. 365–381, May 2021, doi: 10.1080/00207233.2020.1745573.
- [6] I. Khan et al., "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation," *Water*, vol. 14, no. 2, Art. no. 2, Jan. 2022, doi: 10.3390/w14020242.
- [7] H. B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement," *Rev. Sci. L'eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, Nov. 2011, doi: 10.7202/1006453ar.

- [8] S. Sahu, S. Pahi, J. K. Sahu, U. K. Sahu, and R. K. Patel, “Kendu (*Diospyros melanoxylon* Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 18, pp. 22579–22592, Jun. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-08561-2.
- [9] J. O. Amode, J. H. Santos, Z. Md. Alam, A. H. Mirza, and C. C. Mei, “Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (*Metroxylon* spp.) waste adsorbent: equilibrium and kinetics studies,” *Int. J. Ind. Chem.*, vol. 7, no. 3, pp. 333–345, Sep. 2016, doi: 10.1007/s40090-016-0085-9.
- [10] A. Salimi and A. Roosta, “Experimental solubility and thermodynamic aspects of methylene blue in different solvents,” *Thermochim. Acta*, vol. 675, pp. 134–139, May 2019, doi: 10.1016/j.tca.2019.03.024.
- [11] M. Saeed, M. A. Jamal, A.- Haq, M. Ilyas, M. Younas, and M. A. Shahzad, “Oxidative Degradation of Methylene Blue in Aqueous Medium Catalyzed by Lab Prepared Nickel Hydroxide,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 14, no. 1, pp. 45–51, Feb. 2016, doi: 10.1515/ijcre-2015-0088.
- [12] T. Shu Hui and M. A. Ahmad Zaini, “Isotherm Studies of Methylene Blue Adsorption onto Potassium Salts-Modified Textile Sludge,” vol. 74, pp. 57–63, Jun. 2015, doi: 10.11113/jt.v74.4699.
- [13] J. Cheng et al., “Highly Efficient Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Solution Using Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes Modified by Polydopamine,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 10, pp. 5389–5400, Mar. 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b04425.
- [14] V. Bharti et al., “Biodegradation of methylene blue dye in a batch and continuous mode using biochar as packing media,” *Environ. Res.*, vol. 171, pp. 356–364, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.envres.2019.01.051.
- [15] A. Ajmal, I. Majeed, R. Naseem Malik, H. Idriss, and M. Amtiaz Nadeem, “Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: a comparative overview,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 70, pp. 37003–37026, 2014, doi: 10.1039/C4RA06658H.
- [16] H. Sheetikoff, L. K. Wang, and M.-H. S. Wang, “Institutional wastewater treatment by a septic Tank Flotation, filtration and drain field system,” *Evol. Prog. Sci. Technol. Eng. ARTS Math. STEAM*, pp. 1–44, Oct. 2022, doi: 10.17613/vdbk-3r92.

- [17] A. Shahmansouri and C. Bellona, "Nanofiltration technology in water treatment and reuse: applications and costs," *Water Sci. Technol.*, vol. 71, no. 3, pp. 309–319, Jan. 2015, doi: 10.2166/wst.2015.015.
- [18] T. E. Agustina, H. M. Ang, and V. K. Vareek, "A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 6, no. 4, pp. 264–273, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2005.12.003.
- [19] J. Kim, L. Dong, H. K. Shon, and K. Park, "Current progress in semi-batch reverse osmosis for brackish water desalination," *Desalination*, vol. 578, p. 117434, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.desal.2024.117434.
- [20] S. S. Chan, K. S. Khoo, K. W. Chew, T. C. Ling, and P. L. Show, "Recent advances biodegradation and biosorption of organic compounds from wastewater: Microalgae-bacteria consortium - A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 344, p. 126159, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126159.
- [21] K. Q. Jabbar, A. A. Barzinjy, and S. M. Hamad, "Iron oxide nanoparticles: Preparation methods, functions, adsorption and coagulation/flocculation in wastewater treatment," *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, vol. 17, p. 100661, May 2022, doi: 10.1016/j.enmm.2022.100661.
- [22] S. O. Ganiyu, S. Sable, and M. Gamal El-Din, "Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway," *Chem. Eng. J.*, vol. 429, p. 132492, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132492.
- [23] W. H. Glaze, "Drinking-water treatment with ozone," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, pp. 224–230, Mar. 1987, doi: 10.1021/es00157a001.
- [24] Y. Deng and R. Zhao, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment," *Curr. Pollut. Rep.*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, Sep. 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [25] M. Desseigne, "Matériaux hybrides AU/WO<sub>3</sub> nanostructurés pour la dégradation de polluants organiques par photocatalyse solaire. : Influence de la morphologie de l'oxyde et étude des mécanismes de dégradation," phdthesis, Université de Toulon, 2021.

- [26] S. Helali, “Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l’eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B),” phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.
- [27] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, et S. R. Cater, « Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water », *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, vol. 1, no. 1, pp. 18-24, 1996.
- [28] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, et D. W. Bahnemann, « Environmental applications of semiconductor photocatalysis », *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 1, pp. 69-96, 1995.
- [29] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, et al., « A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 331-349, 2012.
- [30] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [31] S. V. Tambwekar, D. Venugopal, and M. Subrahmanyam, “H<sub>2</sub> production of (CdS–ZnS)–TiO<sub>2</sub> supported photocatalytic system,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 24, no. 10, pp. 957–963, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0360-3199(98)00123-2.
- [32] G. D. Gesesse, “Étude photocatalytique et photoélectrochimique de catalyseurs mixtes semiconducteur/matériaux nanoporeux carbonés: APPLICATION À LA DEGRADATION DE POLLUANTS ENVIRONNEMENTAUX,” Université d’Orléans (UO), France, 2021, nnt: tel-03654066.
- [33] K. Wei, Y. Faraj, G. Yao, R. Xie, and B. Lai, “Strategies for improving perovskite photocatalysts reactivity for organic pollutants degradation: A review on recent progress,” *Chem. Eng. J.*, vol. 414, p. 128783, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.128783.
- [34] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. Lau, “Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4676–4697, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
- [35] M. Saeed, Muneer, A. Haq, and N. Akram, “Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes—a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 29, Jan. 2022, doi: 10.1007/s11356-021-16389-7.

- [36] M. Adeel, M. Saeed, I. Khan, M. Muneer, and N. Akram, "Synthesis and Characterization of Co-ZnO and Evaluation of Its Photocatalytic Activity for Photodegradation of Methyl Orange," *ACS Omega*, vol. 6, no. 2, pp. 1426–1435, Jan. 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c05092.
- [37] K. Shukla and V. C. Srivastava, "Diethyl carbonate: critical review of synthesis routes, catalysts used and engineering aspects," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 39, pp. 32624–32645, Mar. 2016, doi: 10.1039/C6RA02518H.
- [38] U. Gaya and A. Abdullah, "Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants Over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, pp. 1–12, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003.
- [39] H. Zangeneh, A. A. L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, and M. Hasnain Isa, "Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 26, pp. 1–36, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.10.043.

---

***CHAPITRE II***

***LES OXYDES MIXTES TYPE***

***PEROVSKITES ET SES DERIVEES***

***RUDDLESDEN-POPPER***

---

## II.1. Introduction

Les oxydes mixtes se manifestent dans diverses formes, notamment en structures massives, couches minces, fibres, et autres. Leur gamme de propriétés structurales, électriques, optiques, et magnétiques, ainsi que leur réactivité chimique, les rendent incontournables dans des domaines aussi divers que l'énergie, l'industrie, la catalyse, et l'électronique.

Parmi les familles d'oxydes mixtes, les pérovskites ( $ABO_3$ ) se distinguent particulièrement par leur flexibilité structurale et leur large éventail de propriétés physiques. Ces matériaux sont composés généralement d'une structure cubique ou orthorhombique où les ions A sont des cations de grande taille (souvent des alcalino-terreux ou des terres rares) et les ions B, des métaux de transition. Cette architecture confère aux pérovskites une multitude d'applications potentielles, allant des dispositifs photovoltaïques aux catalyseurs et matériaux ferromagnétiques.

De plus, ces propriétés peuvent être ajustées en dopant la structure ou en modifiant les conditions de synthèse, permettant d'optimiser ces oxydes pour des applications spécifiques, comme la photo-dégradation de polluants.

Cependant, l'intérêt pour les oxydes mixtes ne s'arrête pas aux simples structures pérovskites. En effet, l'évolution structurale de ces matériaux a conduit à la découverte d'une famille dérivée, les phases Ruddlesden-Popper (RP). Ces composés, représentés par la formule générale  $(A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}])$  signalé d'une autre façon  $AO(ABO_3)$ , se caractérisent par une alternance de couches pérovskites et de couches d'oxyde ionique de type NaCl. La structure en couches des phases RP leur confère des propriétés uniques, telles qu'une plus grande stabilité thermique et des performances photocatalytiques accrues dans certains contextes.

En raison de leur capacité à accueillir des substitutions variées au niveau des cations A et B, ainsi que la position anionique, les phases Ruddlesden-Popper offrent une flexibilité chimique qui étend considérablement leur champ d'applications, notamment dans le domaine de la photocatalyse, qui est au cœur de cette thèse.

L'étude de ces phases structurales permet de mieux comprendre les interactions entre la structure cristalline et les performances fonctionnelles des matériaux, un aspect essentiel pour l'optimisation des processus de dégradation de polluants tels que le bleu de méthylène.

Après avoir détaillé les propriétés des pérovskites, ce chapitre se focalisera sur les spécificités des phases pérovskites et ses dérivées Ruddlesden-Popper, leurs structures, leurs propriétés et leurs applications potentielles.

## II.2. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions  $O^{2-}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Les solutions solides et les oxydes métalliques mixtes sont classés par physico-chimiquement selon leurs systèmes cristallins. Ils sont généralement obtenus sous forme de poudre ou de monocristaux. Ils ont un large éventail applications industrielles dans la céramique, l'électronique, la recherche nucléaire, énergie solaire et en particulier dans la catalyse. Depuis la dernière décennie, l'accent est mis sur la synthèse et les applications des oxydes métalliques mixtes [1]. Les oxydes mixtes sont classés en trois familles principales :

- **Pérovskites et ses dérivés** : Ce sont des oxydes de formule générale  $ABO_3$  où A est un gros cation (Lanthanide) et B est un petit cation d'un métal de transition (Ni, Co, Mn, Fe...) [2-4].
- **Spinelles** : Ce sont des oxydes de formules  $AB_2O_4$  où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe des spinelles formes des cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$  et des spinelles formés des cations  $A^{+4}$  et  $B^{+2}$  par exemple :  $NiFe_2O_4$  [5],  $MnCo_2O_4$  [6,7].
- **Pyrochlores** : Ce sont des oxydes de formule  $A_2B_2O_7$  où A est un cation au degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation + 4, par exemple :  $Bi_2Ru_2O_7$ ,  $La_2Zr_2O_7$ . Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [8-10].

## II.3. Etat de l'Art sur la Structure Pérovskite

### II.3.1. Historique

Le mot pérovskite était auparavant réservé au minéral  $\text{CaTiO}_3$  trouvé en 1839 par le géologue Gustav Ross<sup>1</sup> dans des échantillons de montagne de l'Oural<sup>2</sup> [11,12]. Le comte Lev Alexeïevitch Perovski<sup>3</sup>, minéralogiste russe, lui donna son nom [13].

Goldschmidt (1926) à l'Université d'Oslo (Norvège) a synthétisé les premières pérovskites, ce qui a conduit à l'introduction du terme pérovskite pour représenter une classe de produits chimiques avec la même formule générale que  $\text{CaTiO}_3$ . En conséquence, le terme structurel "pérovskite" a été étendu à toute la famille de composés, qui peut être identifié par la formule générique  $\text{ABX}_3$ , où A est un élément alcalin, terre alcaline, ou terre rare, B est un métal de transition, et X est oxygène, soufre, ou halogène [12-14].

### II.3.2. Description de la Structure Pérovskite

Pérovskite est le terme générique pour un grand nombre d'oxydes mixtes qui sont généralement représentés par la formule chimique  $\text{ABO}_3$  [15]. Selon la figure II.1, la cellule élémentaire possède une seule molécule  $\text{ABX}_3$  où :

- A : est un cation qui possède un rayon ionique grand généralement le baryum (Ba), le calcium (Ca), le plomb (Pb), le rubidium (Rb), le strontium (Sr)... Avec un nombre de coordination égal à 12.
- B : est un cation qui possède un plus faible rayon ionique comme : Titane (Ti), l'étain (Sn), le Tungstène (W), le Zirconium (Zr), le Niobium (Nb)... D'une grande valence avec un nombre de coordination égale à 6.
- X : est l'ion d'oxygène, dans cette structure il possède un nombre de coordination égale à 6 (4 atomes du type A et 2 atomes de l'élément B). En plus des pérovskites inorganiques classiques  $\text{ABO}_3$ , il existe également une classe émergente de pérovskites hybrides qui combinent des éléments organiques et inorganiques. Celles-ci sont souvent représentées par la formule générale  $\text{ABX}_3$ , où A est un cation organique, tel que le méthylammonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) ou le formamidinium

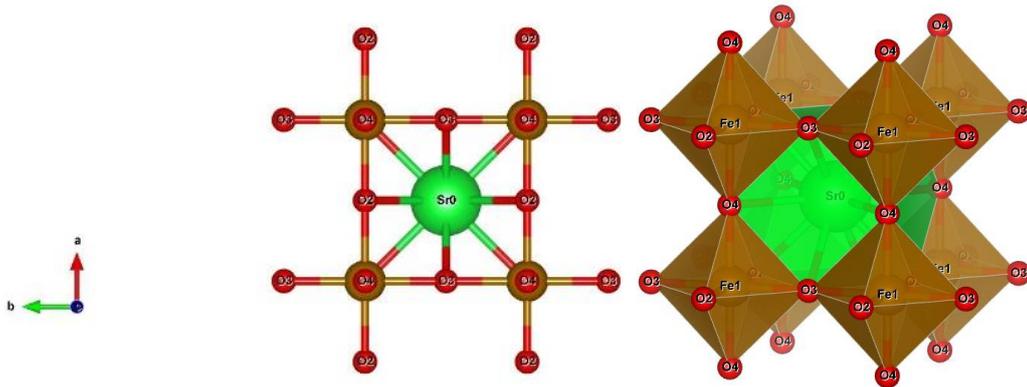
<sup>1</sup> né le 18 mars 1798 à Berlin et mort le 15 juillet 1873 à Berlin, est un minéralogiste allemand. Il est le frère du minéralogiste Heinrich Rose, le fils du pharmacologue Valentin Rose et le père du chirurgien Edmund Rose et du philologue classique Valentin Rose.

<sup>2</sup> Chaîne de montagnes hercynienne située en Russie.

<sup>3</sup> né le 9 septembre 1792 à Novhorod-Siversky et mort le 21 novembre 1856 à Saint-Pétersbourg, est une personnalité de l'empire russe, à la fois homme d'État et minéralogiste réputé.

( $\text{CH}(\text{NH}_2)^{2+}$ ), B est un métal de transition comme le plomb ( $\text{Pb}^{2+}$ ) ou l'étain ( $\text{Sn}^{2+}$ ), et X est un anion halogène (I, Br, Cl).

La structure de pérovskite idéale [16] est représentée par une cellule cubique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}^4$  et un paramètre de maille  $a_p \approx 4 \text{ \AA}$ . Les cations A sont placés dans les sommets du cube, les cations B occupent le centre et les anions d'oxygène O occupent les faces.



**Figure II.1: Structure idéale d'une pérovskite  $\text{SrFeO}_3$ .**

La représentation de la structure dépend du choix de l'origine, et peut être effectuée de deux façons distinctes.

- ✓ Premièrement, **A** est placé à l'origine dans la position **1a** (0 0 0), **B** est placé dans le milieu du cube à la poste **1b** ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ), l'oxygène est au centre de chaque face à la position **3d** ( $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ). Deuxièmement l'origine est décalée avec un vecteur ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) résultant **A** occupant la position **1b** ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) et **B** occupant **1a** (0, 0, 0), oxygène au milieu de chaque arête **3c** ( $\frac{1}{2}, 0, 0$ ).
- ✓ En deuxième lieu, la représentation de la structure dépend du choix des atomes occupant les positions **A** et **B** on distingue.
  - Pérovskites simple : Structure d'une pérovskite avec les positions **A** et **B** sont occupés par un seul type des cations suivant la figure II.2, c'est le cas des pérovskites simples comme :  **$\text{LaFeO}_3$**  [17],  **$\text{KNbO}_3$** ,  **$\text{PbTiO}_3$**  ...

<sup>4</sup> Groupe de symétrie.

- Pérovskites complexes : l'une des 2 positions **A** ou bien **B** est occupée par 2 sortes des cations : c'est le cas des pérovskites complexes :  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  [18]...

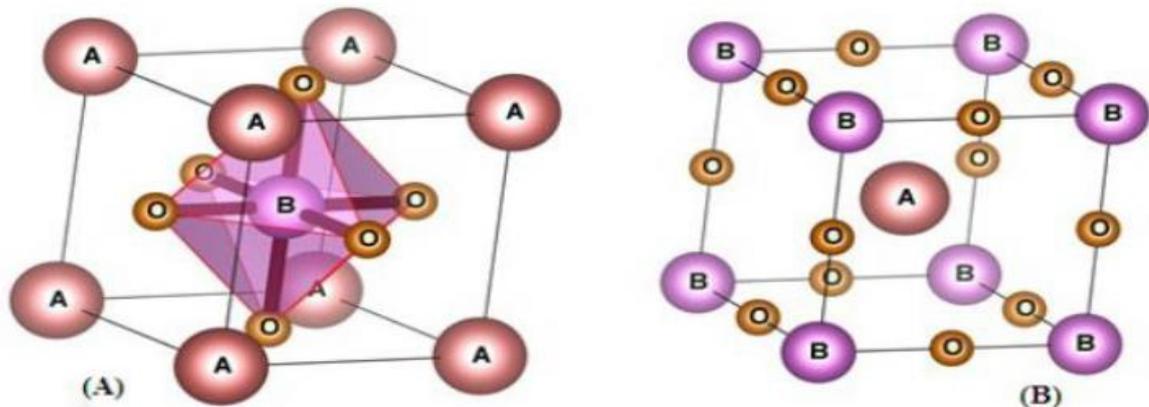


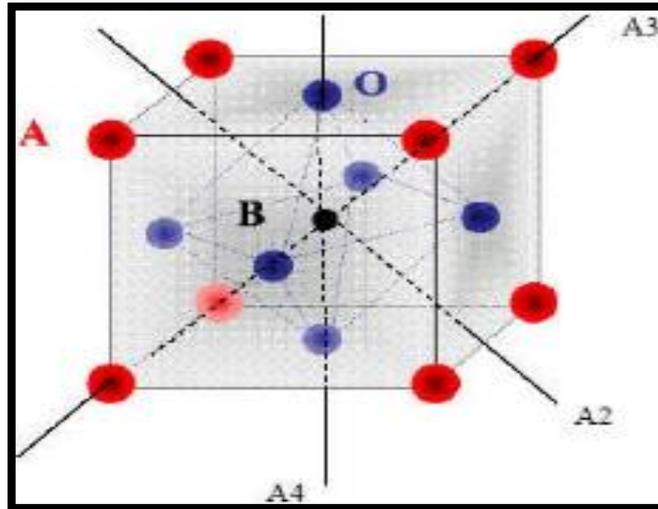
Figure II. 2: Structure idéale d'une pérovskite  $\text{ABO}_3$  d'origine en A, et origine en B.

### II.3.3. Distorsions de la Structure Idéale

La structure idéale est rare à trouver. En réalité, de nombreuses pérovskites présentent des distorsions dues à des facteurs tels que la taille relative des ions A et B, la température et la pression. Le tableau II.1 regroupe les directions de distorsion qui correspond au décalage du cation B dans l'octaèdre. Ces distorsions peuvent être décrites par le facteur de tolérance de Goldschmidt, qui prédit la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques des cations A et B. Les distorsions entraînent des rotations et des inclinaisons des octaèdres  $\text{BO}_6$ , ce qui conduit à des symétries cristallines inférieures selon la figure II.3.

Tableau II.1: Directions des axes de symétrie dans les différentes phases cristallines déformées.

Phase Cristalline	Nombre d'axes	Type d'axes
<i>Phase quadratique</i>	3	Axes d'ordre 4 (A4)
<i>Phase orthorhombique</i>	6	Axes d'ordre 2 (A2)
<i>Phase rhomboédrique</i>	4	Axes d'ordre 3 (A3)



**Figure II.3: Directions de distorsion correspond au décalage du cation B dans l'octaèdre.**

### II.3.4. Conditions de Stabilité d'une Structure Pérovskite

La structure cubique  $ABO_3$  symétrique est considérée comme idéale, mais elle peut subir des déformations influençant ses propriétés physiques. Si nous évaluons le mécanisme conduisant à ces déformations, nous identifions plusieurs facteurs tels que :

- Déformations des octaèdres  $BO_6$ ,
- Déplacements des cations B dans les octaèdres,
- Inclinaison des octaèdres.

Les deux premiers mécanismes sont le résultat d'une instabilité électronique, telles que la distorsion Jahn-Teller<sup>5</sup>, où la déformation de la structure peut être due à compression de l'octaèdre  $BO_6$  [19, 20]. Le troisième mécanisme est provoqué par l'inclinaison des octaèdres  $BO_6$ , reliés par des sommets, généralement lorsque la taille du cation A est inférieure.

Par conséquent, la stabilité de la structure pérovskite repose sur plusieurs critères à savoir: l'électro-neutralité, la stœchiométrie et la géométrie et principalement par le facteur de tolérance " $t$ " et le facteur ionique de liaison anionique-cationique.

<sup>5</sup> Edward (Ede) Teller : né le 15 janvier 1908 à Budapest et mort le 9 septembre 2003 à Stanford, est un physicien nucléaire hongro-américain.

### II.3.4.1. Condition d'Electro-Neutralité [21]

Soit le composé de structure pérovskite suivante :



L'électro-neutralité de la structure est un facteur fondamental à prendre en considération, Où (k et l) indiquent les catégories des cations A et B correspondant. La charge des cations doit totaliser + 6 pour neutraliser la charge des trois oxygènes selon l'équation suivante (Eq. II.1).

$$\sum_{i=1}^k X_{A_j} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = +6 \quad (\text{II.2})$$

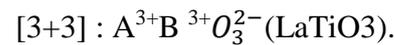
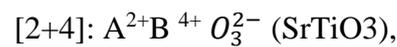
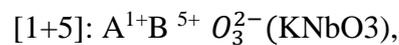
Avec:  $X_{A_i}$  : La fraction de moles au cation  $A_i$

$X_{B_j}$  : La fraction de moles au cation  $B_j$

$n_{A_i}$  : Nombre de valence de cation  $A_i$

$n_{B_j}$  : Nombre de valence de cation  $B_j$

L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donne lieu, par exemple, aux configurations suivantes :



### II.3.4.2. Condition Stœchiométrique

$$\text{Soit : } \sum_{j=1}^k X_{A_j} = 1 \quad ; \quad 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \quad (\text{II.3})$$

La première partie de l'équation indique que la somme des fractions molaires des cations A, notée  $X_{A_j}$ , doit être égale à 1. Cela signifie que la contribution totale des différents cations occupant le site A dans la structure pérovskite est exactement stœchiométrique. La condition impose que chaque cation A ait une fraction comprise entre 0 et 1, c'est-à-dire qu'il ne peut pas contribuer plus que 100 % ou moins que 0 % à l'occupation du site A.

Pour assurer la stabilité de la pérovskite, la somme de toutes les fractions des cations présents au site A doit être égale à 1. Cela garantit que tous les sites A dans le réseau cristallin sont totalement occupés, ce qui est crucial pour maintenir l'intégrité structurale.

$$\sum_{j=1}^l X_{Bj} = 1 ; 0 \leq X_{Bj} \leq 1 \quad (\text{II.4})$$

De la même manière, cette équation stipule que la somme des fractions molaires des cations B doit également être égale à 1. Cela signifie que tous les cations occupant le site B dans la structure pérovskite doivent contribuer de manière totale et équilibrée. Les conditions ici sont similaires à celles des cations A.

### II.3.4.3. Ionicité des Liaisons Anions-Cations

L'ionicité de la liaison anion-cation est un autre facteur important dans la stabilité des structures pérovskites. La nature ionique d'une structure pérovskite  $ABX_3$  est évaluée à l'aide de l'échelle de Pauling [22] et à partir de la différence d'électronégativité fournie par la relation du caractère ionique moyen :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad (\text{II.5})$$

Où  $\chi_{A-X}$  et  $\chi_{B-X}$  représentent les variations d'électronégativité entre A, B et les oxygènes ou halogènes connexes, respectivement. Lorsque les connexions impliquées ont une forte nature ionique, la structure pérovskite devient encore plus stable.

Des valeurs de  $\bar{\chi}$  élevées favorisent donc la stabilité thermique de la structure pérovskite.

### II.3.4.3. Condition Géométrique : Facteur de tolérance (t)

L'utilisation du facteur de tolérance (**t**) ne se limite pas à fournir la stabilité des structures cristallins. Il fournit également des informations précieuses concernant les propriétés physiques des matériaux. À cet égard, de nombreuses études s'appuient sur le calcul de facteurs de tolérance visant à prédire et inventorier les évolutions structurales de nombreux composés. On peut donc citer le schéma expérimental proposé par Schneider, Roth et Warin.

Le facteur de tolérance (**t**) développé par V.M. Goldschmidt<sup>6</sup> est couramment utilisé pour quantifier l'effet de taille du cation [23]. Plus tard Glazer [24], puis Woodward [9] ont isolé 23 systèmes, en analysant et en proposant la classification des différentes possibilités de rotations, ou « tilt » des octaèdres autour des trois axes de la pérovskite cubique.

<sup>6</sup> né le 27 janvier 1888 à Zurich, mort le 20 mars 1947 à Oslo, est un cristallographe norvégien né en Suisse.

Enfin, plus récemment, Howard et Stokes [25] sont parvenus à réduire ce nombre à 15 systèmes et ont établi les relations existantes entre eux. En ce qui concerne l'évolution des propriétés physiques, Ce facteur est exprimé par la relation suivante :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (\text{II. 6})$$

Dont la quelle  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont les rayons ioniques des ions **A**, **B** et **O**. Le tableau II.2 ci-dessous montre l'évolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance  $t$ .

**Tableau II.2 : Evolution des structures cristallines en fonction de  $t$ .**

$t \leq 0.75$	$0.75 \leq t \leq 1.06$			$t > 1.06$
<b>Ilménite<sup>7</sup></b>	$0.75 < t < 0.96$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	<b>Phase hexagonal</b>
	<b>Distorsion orthorhombique</b>	<b>Distorsion rhomboédrique</b>	<b>Phase Cubique</b>	

D'autres auteurs limitent la distorsion de la pérovskite selon le facteur de tolérance et l'expérience par :

$t \geq 1$  une pérovskite ferroélectrique.

$t \leq 1$  une pérovskite anti ferroélectrique.

$t = 1$  une pérovskite idéale.

### II.3.5. Type des Pérovskites

#### II.3.5.1. Pérovskite Quadratique (tétragonale)

À température ambiante, l'exemple le plus célèbre de pérovskite tétragonale est sans aucun doute, le ferroélectrique **BaTiO<sub>3</sub>**, avec  $a = b = 3,992 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,039 \text{ \AA}$  et  $z = 1$ . Les octaèdres **TiO<sub>6</sub>** sont légèrement déformés dans ce cas (une liaison **Ti-O** à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ).

À  $2,80 \text{ \AA}$  quatre oxygènes sont coordonnés avec le baryum, quatre à  $2,83 \text{ \AA}$  et quatre à  $2,88 \text{ \AA}$ . La figure II.4 montre que les polyèdres **TiO<sub>6</sub>** sont plus tordus que les polyèdres **BaTiO<sub>3</sub>** parmi les isoformes **PbTiO<sub>3</sub>**, ce qui peut être liés à une puissance de polarisation

<sup>7</sup> Structure de groupe corindon-hématite ordonné AMX<sub>3</sub> d'un empilement hexagonal compact d'anions, avec les cations occupant les 2/3 des sites octaédriques **Fe<sup>II</sup>TiO<sub>3</sub>**.

plus élevée et le rayon ionique du **Pb (II)**, qui est fréquemment mentionné dans les systèmes contenant ce cation [26]. Jean-Paul et al travaillent sur les autres oxydes ternaires :  $\text{EuM}_2\text{O}_6$ ;  $\text{Eu}_9\text{M}_{34}\text{O}_{94}$  ( $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$ );  $\text{EuBCM}_5\text{O}_{15}$  ( $\text{B} = \text{Ca}, \text{Eu}, \text{Ba}$ ;  $\text{C} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) et  $\text{Eu}_{0.60}\text{NbO}_3$  [27].

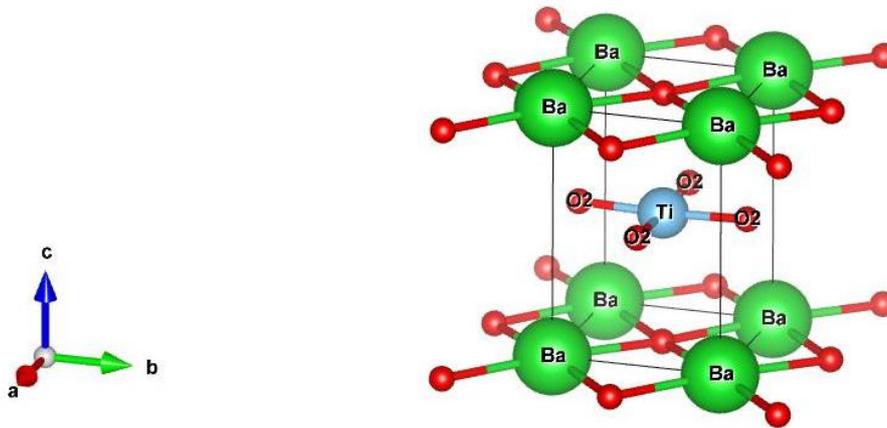


Figure II. 4 : La structure tétragonale  $\text{BaTiO}_3$ .

### II.3.5.2. Pérovskite Rhomboédrique

Dans certains matériaux, le maillage cubique pourrait s'écarter peu de la symétrie rhomboédrique comme la montre la figure II.5 de la structure  $\text{PrNiO}_3$ . Si cette distorsion n'élargit pas la cellule unitaire, elle peut être indexée à la cellule unitaire contenant une ou deux formules unitaires avec des angles rhomboédriques de  $\alpha \approx 90^\circ$  où  $\alpha \approx 60^\circ$  respectivement. Par contre, les anions sont normalement déplacés au besoin par le maillage unitaire plus grand à  $\alpha \approx 60^\circ$ . Les pérovskites rhomboédriques comprennent  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$  et  $\text{PrAlO}_3$  [12].

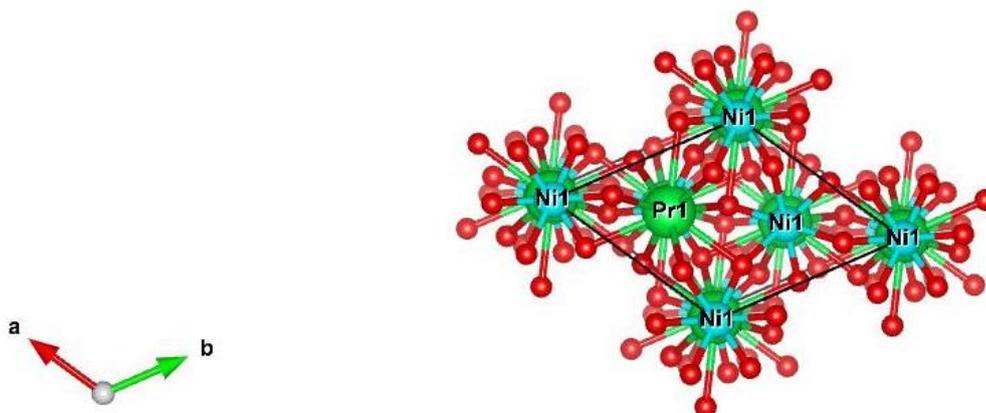


Figure II.5. La structure rhomboédrique  $\text{PrNiO}_3$ .

### II.3.5.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure  $\text{GdFeO}_3$  est sans doute la plus démonstrative de tous les pérovskites orthorhombiques déformés, son groupe d'espace est  $\text{Pbnm}$ , et ses paramètres de maille sont les suivants :  $a=5.35 \text{ \AA}$ ,  $b=5.62 \text{ \AA}$ ,  $c=7.67 \text{ \AA}$  et  $z = 4$ . Ces derniers sont liés à la pseudo-cellule cubique par ce qui suit :  $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$  et  $c \sim 2a'$  [13]. Les octaèdres de  $\text{FeO}_6$  sont déformés et décalés dans cette configuration. De plus, le polyèdre  $\text{GdO}_{12}$  est considérablement déformé et présente des coordonnées  $(8+4)$ . D'autres matériaux à structure orthorhombique-distordue comprennent  $\text{LaYbO}_3$ ,  $\text{NaUO}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$  et une variété de composés de lanthanides tels que  $\text{LnGaO}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{LnCrO}_3$ ,  $\text{LnRhO}_3$ ,  $\text{LnMnO}_3$  et d'autres [14]. La figure II.6 présente l'exemple de la structure orthorhombique  $\text{LaFeO}_3$ .

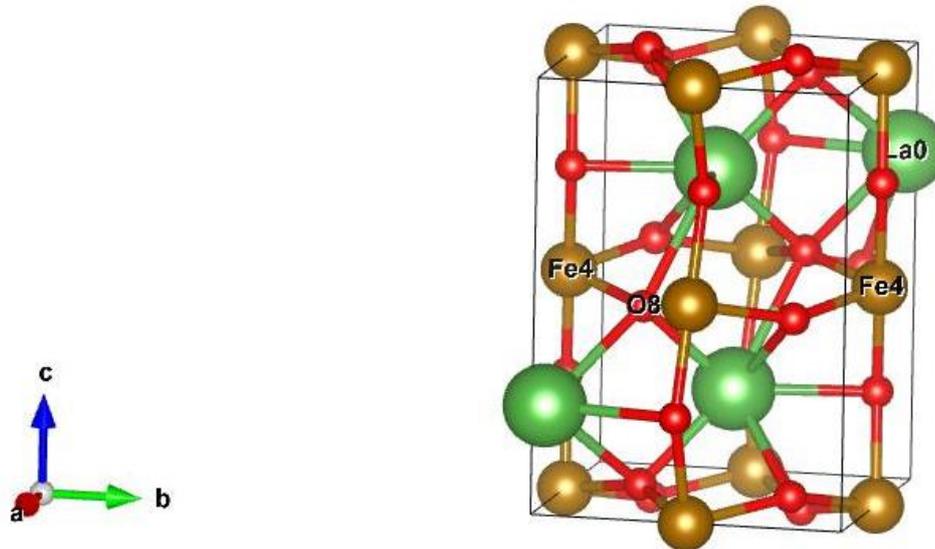


Figure II.6 : Structure orthorhombique  $\text{LaFeO}_3$ .

### II.3.3.4. Pérovskite Triclinique et Monoclinique

Dans de nombreuses situations, des cellules unitaires ( $\text{BiCrO}_3$  et  $\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{AgCuF}_3$ , etc.) tricliniques ou des cellules unitaires ( $\text{BiScO}_3$ ,  $\text{BiMnO}_3$ ) monocliniques ont été enregistrées. Dans d'autres circonstances, cependant, ces cellules se sont avérées être des pseudo-cellules d'une vraie cellule multiple, comme les phases  $\text{GdFeO}_3$  ont été fréquemment caractérisées sur la base d'une pseudo-cellule monoclinique [15].

## II.4. Structures Pérovskites en Feuillet du Type $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$

Les structures pérovskites en feuillets sont des matériaux intéressants en raison de leurs propriétés physiques uniques, notamment en ce qui concerne la conduction ionique, la magnétorésistance colossale, et les applications en photocatalyse.

Elles se distinguent en trois séries principales, chacune ayant une organisation particulière des couches et des caractéristiques cristallographiques distinctes.

Ces trois séries de structures pérovskites stratifiées sont représentées sur la Figure II.7. Elles correspondent aux phases Dion-Jacobson du type  $A^n[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ , aux phases Ruddlesden-Popper  $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$  et aux phases Aurivillius  $(Bi_2O_2)^{2+}[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$ .

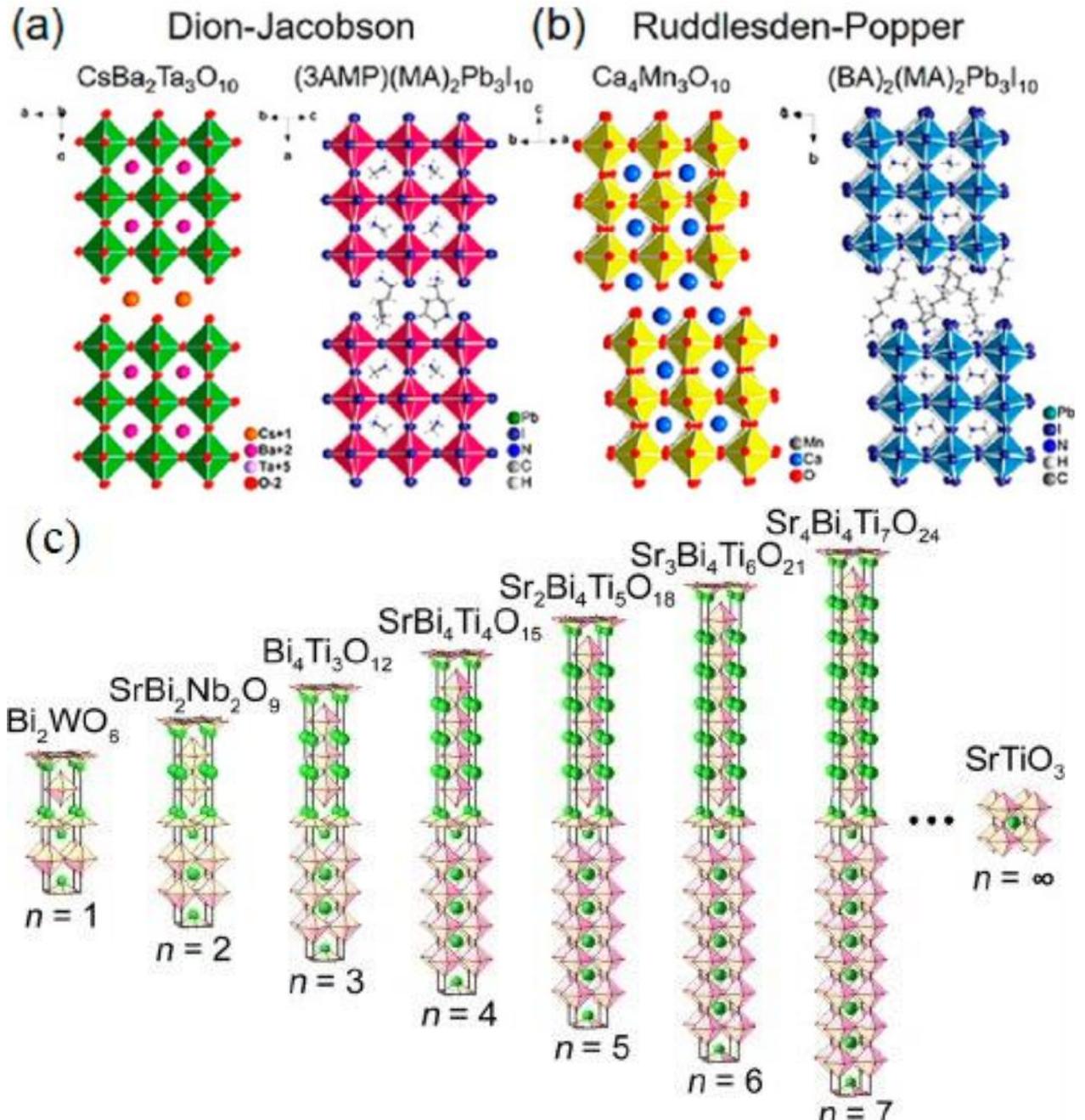


Figure II.7 : Représentation des structures pérovskites et pérovskites en feuillets :  
 (a) structure du type Dion-Jacobson, (b) structure du type Ruddlesden-P et (c)  
 Phases Aurivillius.

#### II.4.1. Phases de la Série Dion-Jacobson

La série Dion-Jacobson est une famille de composés oxydes qui présentent une structure en couches modifiée à partir de la structure pérovskite. La formule générale de cette structure est souvent notée comme  $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ , où A et B représentent des cations métalliques. Ces phases tirent leur nom des publications de Dion et al et de Jacobson et al [28].

Ces derniers peuvent offrir une stabilité particulière en raison de leur structure en couches, ce qui peut influencer leurs propriétés physiques et chimiques. Les composés de la série Dion-Jacobson ont été étudiés pour diverses applications en science des matériaux en raison de leurs propriétés spécifiques, comme la conductivité ionique, la ferroélectricité, ou la magnétorésistance.

#### II.4.2. Phases de la série Aurivillius

La série Aurivillius est une famille de composés oxydes qui ont une structure en couches. Ils sont découverts en 1949 grâce aux travaux de B. Aurivillius [26-28] et sont souvent représentés par la formule générale  $(Bi_2O_2)^{2+} [A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$ , où A et B sont des cations métalliques et n est le nombre de couches pérovskites. Ces composés présentent plusieurs caractéristiques distinctes tels que :

- **Structure en couches :** Les composés de la série Aurivillius ont une structure en couches où des couches de pérovskite alternent avec des couches d'oxyde ionique. Cette structure en couches est similaire à celle des séries Ruddlesden-Popper et Dion-Jacobson.
- **Flexibilité chimique :** La série Aurivillius offre une certaine flexibilité en termes de composition chimique. Le nombre de couches pérovskites (n) peut varier, et différents cations métalliques peuvent être utilisés pour A et B.
- **Propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques :** Certains composés de la série Aurivillius ont montré des propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques, ce qui les rend intéressants pour des applications dans des domaines tels que la ferroélectricité, la piézoélectricité, et la magnéto-électrique.
- **Applications potentielles :** En raison de leurs propriétés électriques et magnétiques, les composés de la série Aurivillius sont étudiés pour des applications potentielles dans des dispositifs électroniques et des matériaux fonctionnels avancés.

### II.4.3. Phases de la Série Ruddlesden-Popper(R-P)

La première tentative "historique" de fabrication d'oxydes cristallins ayant une structure "Ruddlesden-Popper" remonte à 1933, lorsque I. Parga Pondal et K. Bergt ont chauffé un mélange de  $\text{CaCO}_3$  et de  $\text{TiO}_2$  à  $1400^\circ\text{C}$ , dans un rapport molaire de 3 à 2, a donné une poudre rose incomplètement réagi car seulement 1,43 mole de  $\text{CaCO}_3$  a réagi avec 1 mole de  $\text{TiO}_2$  [29]. La structure  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  a suscité l'intérêt dans les années 1940 et 1950 en raison de ses applications réfractaires et diélectriques possibles [30]. En 1955, Balz et Plieth ont décrit la structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  et montrent qu'elle peut être liée à la structure pérovskite simple [20]. L'existence de la phase  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  a été mentionnée par Dry et W. Trzebiatowski en 1957 [31], S.N. Ruddlesden, P. Popper et K. Lukaszewicz ont peu après donné une description détaillée de la structure des composés iso structuraux  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  à l'aide de données de diffraction des rayons X [32]. Après un an ils ont découvert le composé  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  après une calcination de  $1400^\circ\text{C}$ .

Les phases appartenant à la série Ruddlesden-Popper sont certainement celles dont les structures pérovskites en feuillets sont les plus étudiées. Elles se présentent sous la forme d'une structure lamellaire de  $n$  couches pérovskites  $\text{ABX}_3$  séparées par des plans AX de type NaCl [33]. Ces phases de formule générale  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  ou bien  $\text{A}'_2[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}]$  permettent de nombreuses substitutions et existent pour une grande variété de cations ( $\text{A}'$ ,  $\text{A}$  = alcalins, alcalino-terreux ou terres rares, etc...,  $\text{B}$  = métal de transition et  $\text{X}$ =oxygène ou un allogène). Cette formule peut également être écrite sous la forme  $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$ , où les couches de pérovskite sont empilées entre les couches de sel gemme AO le long de l'axe cristallographique [1]. La plupart des pérovskites à couches du premier membre de la série,  $\text{A}_2\text{BO}_4$  ( $n=1$ ) cristallisent soit dans une structure orthorhombique, soit dans une structure tétragonale.

Les pérovskites en couches peuvent être subdivisées en deux groupes, l'un composé d'éléments de terres rares ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{etc.}$ ) comme cation "A" et l'autre composé d'éléments alcalino-terreux ( $\text{AE} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) comme cation "A". Les pérovskites stratifiées constituées de RE comme cation "A", se composent de métal(s) de transition ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{etc.}$ ) à l'état divalent comme cation "B" et l'autre groupe constitué d'AE comme cation "A", se compose d'élément(s) de transition ou d'élément(s) de post-transition ( $\text{M}' = \text{Mn}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{etc.}$ ) à l'état tétravalent, comme cation "B".

La majorité des  $RE_2MO_4$ , cristallisent dans une structure orthorhombique avec un groupe d'espace  $Bmab$ ,  $P4_2/ncm$ ,  $Pccn$ , etc. tandis que  $AE_2M'O_4$ , cristallise dans une structure tétragonale avec un groupe d'espace  $I4/mmm$ ,  $P4/mmm$ , etc [34]. Les figures II.8 et II.9 représentent la cellule unitaire tétragonale idéale d'un oxyde  $A_2BO_4$  en phase RP, qui correspond au composé stœchiométrique cristallisé dans le groupe d'espace  $I4/mmm$ . Elles peuvent être obtenues sous la forme de composés stœchiométriques pour des valeurs de  $n$  comprises entre 1 et 3, la structure pérovskite classique  $ABO_3$  étant obtenue pour la valeur  $n=\infty$ . Les membres les plus marquants issus de la phase Ruddlesden-Popper ont été recensés pour la valeur  $n = 1$  et possèdent une structure cristallographique du type  $K_2NiF_4$ .

Le tableau II.3. montre la possibilité de développement de phase RP  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  pour  $n = 1, 2, 3$  d'après Aleksandrov et Beznoskirov. À titre d'exemple, les composés du type  $A_2BO_4$  ( $n = 1$ ) avec  $A=Sr$ ,  $B = Ti, In, \dots$ ,  $A_3B_2O_7$  ( $n = 2$ ) avec  $A=La, Sr$ ,  $B = Ti, Co, Fe, Mn, Cr, Al, Ga, Ru, Cu, \dots$ ,  $Ca_4B_3O_{10}$  ( $n = 3$ ) avec  $A=Ca$ ,  $B = Mn, Fe, \dots$  cristallisent dans ces phases. Pour les structures de la phase  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , l'indice 0 ( $n = 0$ ) impliquerait que les phases RP ne sont pas formables [34].

**Tableau II.3: Possibilités de développement de phase RP  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  pour  $n = 1, 2, 3$  d'après Aleksandrov et Beznoskirov<sup>8</sup>.**

$B^{4+}$ $A^{2+}$	Ti	Zr	Cr	Mn	V	Fe	Sn	Pb	Hf	Tb	Rh	Ru
Ba	0	12	0	0	0	0	12	123	1	1	0	1
Sr	123	1	123	123	123	123	12	0	1	1	1	123
Ca	123	0	0	123	123	123	0	0	0	0	0	0
Nd	123	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0
Sm	123	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0
Eu	123	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0
Dy	123	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0

<sup>8</sup> K. S. Aleksandrov et B. V. Beznosikov sont des scientifiques russes qui ont mené des recherches approfondies dans le domaine de la cristallographie, en particulier sur la chimie des structures de type pérovskite et des phases de Ruddlesden-Popper. Leur travail a grandement contribué aux domaines des sciences des matériaux et de la physique de l'état solide en Russie.

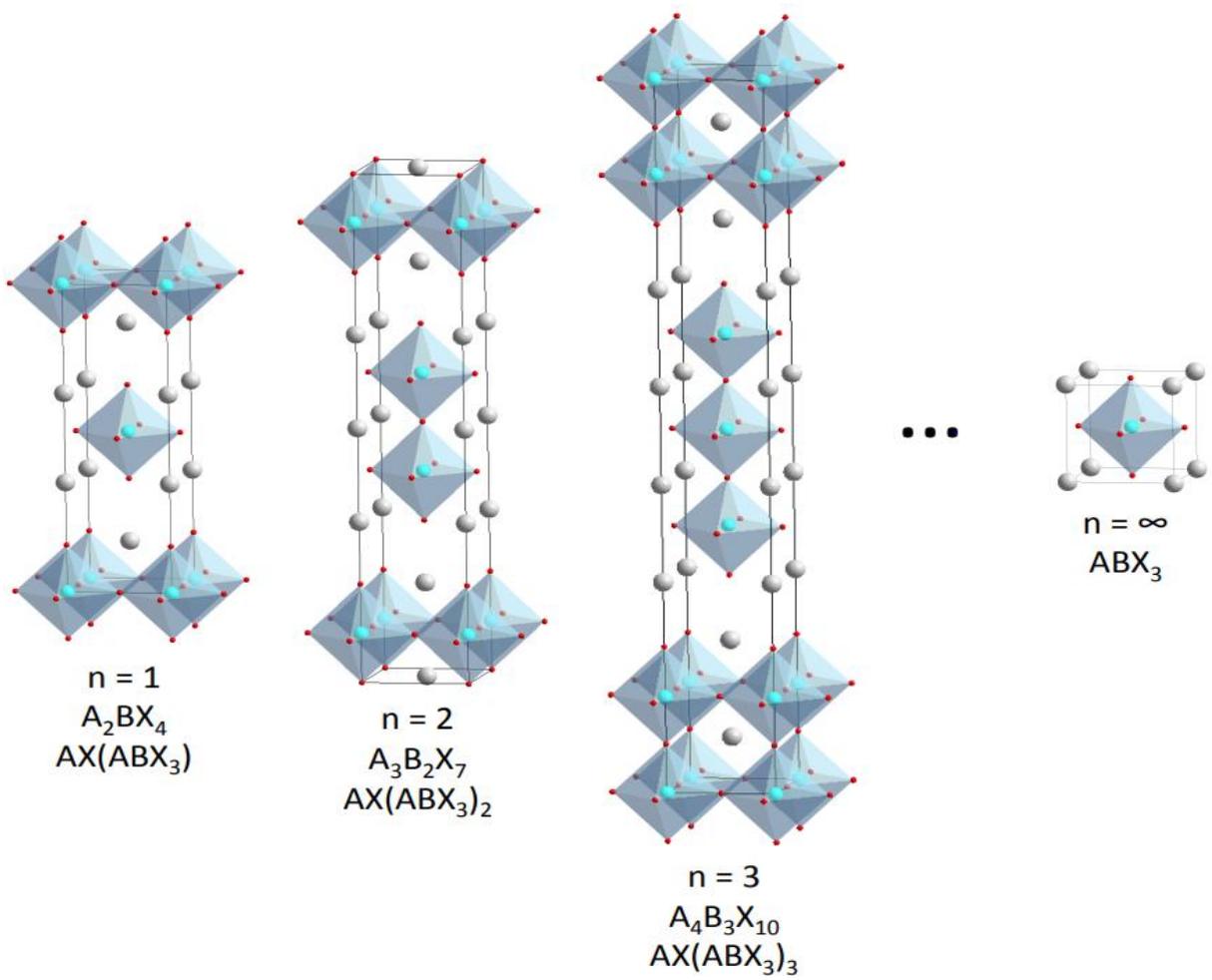


Figure II.8 : Série de Ruddlesden Popper ( $n=1,2,3,\dots,\infty$ ).

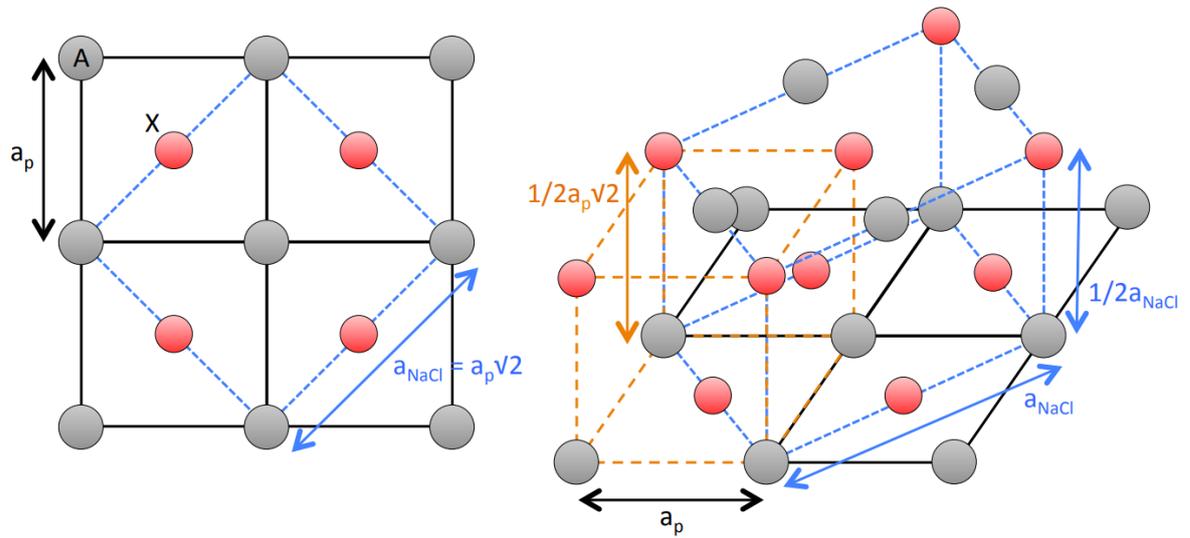


Figure II.9 : Relation entre la maille perovskite et la maille NaCl.

### II.4.3.1. Propriétés Physiques des Composés de Structure R-P

De nombreuses propriétés électroniques des phases pérovskites et Ruddlesden-Popper peuvent être modulées en modifiant la nature, la taille ou la valence des cations A et B, en contrôlant la non-stœchiométrie des sites cationiques et anioniques, ou même en ajustant la dimensionnalité de la structure, c'est-à-dire en faisant varier la valeur de  $n$  pour la phase RP [31].

Les pérovskites et les RP sont un trésor de science matérielle. Certaines des capacités électriques et magnétiques remarquables de ces matériaux céramiques avec des structures cristallines spéciales sont énumérées ci-dessous [15].

- **Piézoélectricité** : Ces pérovskites sont utilisées dans les microphones, les circuits d'allumage et les capteurs sous-marins parce qu'ils convertissent la pression mécanique ou la chaleur en électricité.
- **Magnétorésistance** : Lorsqu'il est placé dans un champ magnétique, la résistance électrique de la pérovskite change brusquement. Ils sont utilisés dans la fabrication de disques magnétiques et de cassettes.
- **Supraconductivité** : À haute température, les pérovskites sont des supraconducteurs. On les trouve dans les fours à micro-ondes, l'électronique ultra-rapide et les condensateurs.
- **Ferroélectricité** : Propriété d'un matériau ayant un biais électrique spontané qui peut être inversé en appliquant un champ électrique externe, comme dans **PZT** et **BaTiO<sub>3</sub>**.
- **Catalyseurs** : Ils accélèrent les réactions chimiques qui servent de cathodes dans les piles à combustible.

Ces matériaux extrêmement prometteurs sont rapidement utilisés dans les teintures non polluantes, les céramiques transparentes, les piles à combustible ou les cellules photovoltaïques. Pérovskites ont des applications pratiquement illimitées en raison de leurs propriétés peuvent être modifiées dans une très large gamme. C'est pourquoi ils sont aussi appelés caméléons chimiques [16].

En conséquence, la recherche des propriétés des composés cristallins dans les structures pérovskites et ses dérivées Ruddlesden-Popper a conduit à une littérature

volumineuse nous pouvons trouver certaines qualités et applications de ces composés RP dans le tableau II.4

**Tableau II.4 : Propriétés et applications de quelques oxydes mixtes types RP.**

Composés	Propriétés	Application	Références
$\text{Li}_2\text{CaTa}_2\text{O}_7$	Photocatalytique	La dégradation des polluants	[35]
$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$	Électroniques, Photocatalytique	MOSFETs: les transistors semi-conducteurs à effet de champ	[36]
$\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	Photocatalytique, ferroélectriques	Le traitement des eaux La dégradation des divers polluants	[32]
$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$	La supraconductivité	Dispositif IRM	[32]
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_4$	Magnétiques transport	SOFCs: les cathodes dans les piles à combustible à base d'oxydes	[37]
$\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$	Magnétorésistance Ferromagnétique	Disque dur Captures de courant Alternateurs Bandes magnétiques	[37]
$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$	Électroniques	Condensateur	[33]
Les phases au cuivre comme $\text{LaCuO}_3$	La supraconductivité à haute température critique.	Les machines électriques	[37]

## II.5. Conclusion

Ce chapitre a offert une exploration détaillée des oxydes mixtes, avec un accent particulier sur les structures des pérovskites et des phases de Ruddlesden-Popper. La compréhension approfondie de ces structures, ainsi que de leurs propriétés distinctes, constitue un fondement essentiel pour évaluer leur potentiel dans diverses applications.

Les **pérovskites** se distinguent par leur structure cristalline flexible et leur capacité à accueillir une large gamme d'éléments chimiques, ce qui leur confère des propriétés uniques telles que la conductivité ionique et électronique, la supraconductivité et les propriétés ferroélectriques. Ces caractéristiques les rendent particulièrement prometteuses pour des applications dans les domaines de l'énergie, de l'électronique et des technologies de l'information.

Les phases de Ruddlesden-Popper, quant à elles, présentent une structure en couches qui permet de moduler les propriétés physiques et chimiques par l'ingénierie des couches et des intercalations. Cela présente des opportunités pour développer des matériaux avec des

propriétés spécifiques, adaptées à des applications dans les dispositifs optoélectroniques, les catalyseurs et les dispositifs de stockage d'énergie.

Cette partie de thèse a également fourni une revue bibliographique exhaustive, facilitant ainsi la compréhension des chapitres expérimentaux suivants. La synthèse des différentes études et découvertes sur ces matériaux permet de contextualiser les résultats expérimentaux à venir, tout en soulignant les avancées et les défis actuels dans ce domaine de recherche.

En final, la compréhension des structures et des propriétés des oxydes mixtes, en particulier des pérovskites et des phases de Ruddlesden-Popper, est cruciale pour leur développement futur. Cette revue bibliographique constitue une base solide pour les investigations expérimentales, permettant d'orienter les recherches vers des applications innovantes et performantes.

## II.6. Références Bibliographiques

- [1] M. B. Gawande, R. K. Pandey, et R. V. Jayaram, « Role of mixed metal oxides in catalysis science—versatile applications in organic synthesis », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, n° 6, p. 1113-1125, 2012, doi: 10.1039/C2CY00490A.
- [2] A. Navrotsky, « Thermochemistry of Perovskites », in *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*, American Geophysical Union (AGU), 1989, p. 67-80. doi: 10.1029/GM045p0067.
- [3] D. M. Smyth, « Defect Equilibria in Perovskite Oxides », in *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*, American Geophysical Union (AGU), 1989, p. 99-103. doi: 10.1029/GM045p0099.
- [4] Q. Williams, E. Knittle, et R. Jeanloz, « Geophysical and crystal chemical significance of (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite », in *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*, American Geophysical Union (AGU), 1989, p. 1-12. doi: 10.1029/GM045p0001.
- [5] C. N. Chinnasamy et al., « Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 18, p. 184108, avr. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.184108.
- [6] C. Haas, « Phase transitions in crystals with the spinel structure », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 26, n° 8, p. 1225-1232, août 1965, doi: 10.1016/0022-3697(65)90101-0.
- [7] R. J. Hill, J. R. Craig, et G. V. Gibbs, « Systematics of the spinel structure type », *Phys. Chem. Miner.*, vol. 4, n° 4, p. 317-339, août 1979, doi: 10.1007/BF00307535.

- [8] M. A. Subramanian et A. W. Sleight, « Chapter 107 Rare earth pyrochlores », in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 16, Elsevier, 1993, p. 225-248. doi: 10.1016/S0168-1273(05)80018-2.
- [9] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, et G. V. Subba Rao, « Oxide pyrochlores — A review », Prog. Solid State Chem., vol. 15, n° 2, p. 55-143, janv. 1983, doi: 10.1016/0079-6786(83)90001-8.
- [10] M. Lang et al., « Review of  $A_2B_2O_7$  pyrochlore response to irradiation and pressure », Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., vol. 268, n° 19, p. 2951-2959, oct. 2010, doi: 10.1016/j.nimb.2010.05.016.
- [11] A. Navrotsky et D. J. Weidner, « Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science », Wash. DC Am. Geophys. Union Geophys. Monogr. Ser., vol. 45, janv. 1989, doi: 10.1029/GM045.
- [12] R. e. Newnham, « Structure-Property Relationships in Perovskite Electroceramics », in Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science, American Geophysical Union (AGU), 1989, p. 91-98. doi: 10.1029/GM045p0091.
- [13] E. C. C. de Souza et R. Muccillo, « Properties and applications of perovskite proton conductors », Mater. Res., vol. 13, p. 385-394, sept. 2010, doi: 10.1590/S1516-14392010000300018.
- [14] R. E. Cohen, L. L. Boyer, M. J. Mehl, W. E. Pickett, et H. Krakauer, « Electronic Structure and Total Energy Calculations for Oxide Perovskites and Superconductors », in Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science, American Geophysical Union (AGU), 1989, p. 55-66. doi: 10.1029/GM045p0055.
- [15] A. Hizebry, « Propagation de fissures dans les céramiques piézo-électriques de typz PZT : effets de dopage au potassium et au niobium », These de doctorat, Lyon, INSA, 2007.
- [16] M. Cyril, « Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystemes », p. 215.
- [17] W. Qin, R. Zhang, Z. Yuan, Y. Shen, G. Wang, et F. Meng, « Exposure Surface Active Sites of Perovskite-Type  $LaFeO_3$  Gas Sensors by Selectively Dissolving La Cations for Enhancing Gas Sensing Properties to Acetone », Adv. Mater. Technol., vol. 7, n° 11, p. 2200255, 2022, doi: 10.1002/admt.202200255.
- [18] P. Xia, J. Mo, J. Chen, M. Liu, et Y. Xia, « Magnetic Properties and Mössbauer Study of Perovskite  $LaFeO_3$  and  $LaFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  », Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett., vol. 16, n° 6, p. 2200023, 2022, doi: 10.1002/pssr.202200023.

- [19] H. A. Jahn, E. Teller, et F. G. Donnan, « Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states -I-Orbital degeneracy », Proc. R. Soc. Lond. Ser. - Math. Phys. Sci., vol. 161, n° 905, p. 220-235, juill. 1937, doi: 10.1098/rspa.1937.0142.
- [20] C. N. Chinnasamy et al., « Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> », Phys. Rev. B, vol. 63, n° 18, p. 184108, avr. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.184108.
- [21] H. Menasra, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: Pb<sub>0.95</sub>(La<sub>1-z</sub>, Biz)<sub>0.05</sub>[(Zr<sub>0.6</sub>, Ti<sub>0.4</sub>)<sub>0.95</sub>(Mn<sub>1/3</sub>, Sb<sub>2/3</sub>)<sub>0.05</sub>]O<sub>3</sub> », phd, Université Mohamed Khider Biskra, 2015.
- [22] L. Pauling, The chemical bond: a brief introduction to modern structural chemistry. Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1967.
- [23] G. Beskow, « V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente », Geol. Fören. Stockh. Förh., vol. 46, n° 6-7, p. 738-743, déc. 1924, doi: 10.1080/11035892409454037.
- [24] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », Acta Crystallogr. Sect. A, vol. 32, n° 5, p. 751-767, 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [25] V. V. Atuchin, T. A. Gavrilova, J.-C. Grivel, V. G. Kesler, et I. B. Troitskaia, « Electronic structure of layered ferroelectric high-k titanate Pr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> », J. Solid State Chem. Fr., vol. 195, p. 125-131, nov. 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2012.02.033.
- [26] K.-S. Song, H. Xing Cui, S. D. Kim, et S.-K. Kang, « Catalytic combustion of CH<sub>4</sub> and CO on La<sub>1-x</sub>MxMnO<sub>3</sub> perovskites », Catal. Today, vol. 47, n° 1, p. 155-160, janv. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00295-8.
- [27] J.-P. Fayolle, F. Studer, G. Desgardin, et B. Raveau, « Etude de nouveaux oxydes ternaires d'euporium divalent, de type bronze oxygéné de tungstène quadratique et de type pérovskite », J. Solid State Chem., vol. 13, n° 1, p. 57-64, févr. 1975, doi: 10.1016/0022-4596(75)90081-X.
- [28] H. Xing et al., « Anisotropic paramagnetism of monoclinic Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> single crystals », J. Phys. Condens. Matter, vol. 23, n° 21, p. 216005, mai 2011, doi: 10.1088/0953-8984/23/21/216005.
- [29] M. Lacotte, « Etude de films minces de structure type Ruddlesden-Popper par épitaxie combinatoire », These de doctorat, Caen, 2015.

- [30] I. B. Sharma et D. Singh, « Solid state chemistry of Ruddlesden-Popper type complex oxides », *Bull. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 5, p. 363-374, oct. 1998, doi: 10.1007/BF02744920.
- [31] T. Shimura, K. Suzuki, et H. Iwahara, « High temperature protonic conduction in  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ -based ceramics with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure », *Solid State Ion.*, vol. 104, n° 1, p. 79-88, déc. 1997, doi: 10.1016/S0167-2738(97)00394-9.
- [32] M. Zinkevich et F. Aldinger, « Thermodynamic analysis of the ternary La–Ni–O system », *J. Alloys Compd.*, vol. 375, n° 1, p. 147-161, juill. 2004, doi: 10.1016/j.jallcom.2003.11.138.
- [33] A. Bayart, « Synthèse, caractérisations structurales et propriétés d'oxydes multifonctionnels  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (A = lanthanide; B = Ti, Zr) sous forme massive et en couches minces », Thèse de doctorat, Artois, 2014.
- [34] G. Nirala, D. Yadav, et S. Upadhyay, « Ruddlesden-Popper phase  $\text{A}_2\text{BO}_4$  oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric, and optical properties », *J. Adv. Ceram.*, vol. 9, n° 2, p. 129-148, avr. 2020, doi: 10.1007/s40145-020-0365-x.
- [35] Z. Liang, K. Tang, Q. Shao, G. Li, S. Zeng, et H. Zheng, « Synthesis, crystal structure, and photocatalytic activity of a new two-layer Ruddlesden–Popper phase,  $\text{Li}_2\text{CaTa}_2\text{O}_7$  », *J. Solid State Chem.*, vol. 181, n° 4, p. 964-970, avr. 2008, doi: 10.1016/j.jssc.2008.01.042.
- [36] J. H. Haeni et al., « Epitaxial growth of the first five members of the  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  Ruddlesden–Popper homologous series », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 21, p. 3292-3294, mai 2001, doi: 10.1063/1.1371788.
- [37] Y. S. Chung et al., « In situ preparation of a  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_4$  Ruddlesden–Popper phase with exsolved Fe nanoparticles as an anode for SOFCs », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 14, p. 6437-6446, avr. 2017, doi: 10.1039/C6TA09692A.

---

***CHAPITRE III***  
***METHODES DE SYNTHESSES ET DE***  
***CARACTERISATIONS DES OXYDES***  
***ELABORES***

---

### III.1. Introduction

Les caractéristiques structurales d'un matériau jouent un rôle essentiel dans la détermination de ses propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques. Influençant directement leur réactivité, leur stabilité, et leurs performances dans diverses applications, telles que la catalyse, l'optique et les dispositifs électroniques. Ainsi, pour envisager une utilisation pratique des matériaux étudiés, il est indispensable de définir précisément leurs paramètres structuraux tels que la symétrie cristalline, la taille des grains, la porosité et autres paramètres.

L'obtention de ces matériaux, en particulier ceux de la famille des pérovskites et ses dérivées de type Ruddlesden-Popper, dépend largement de la méthode de synthèse employée, qui influence fortement leurs propriétés finales.

Les méthodes traditionnelles de synthèse, qui reposent sur des réactions à l'état solide impliquant la calcination et le broyage, étaient couramment utilisées pour la production de pérovskites. Cependant, ces techniques présentent des inconvénients tels qu'une faible surface spécifique ( $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en raison des températures élevées nécessaires ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) et une activité catalytique réduite. Par conséquent, de nouvelles approches ont été développées, telles que les voies sol-gel, l'hydrolyse de flamme, etc...qui se base sur la chimie douce et la manipulation à des basses températures.

Dans ce chapitre nous intéressons à la synthèse par le procédé sol-gel, en utilisant la méthode citrate. Ensuite, nous présenterons l'ensemble des techniques d'analyses expérimentales telles que la diffraction des rayons X, l'analyse thermique différentielle, la thermogravimétrie (ATD-TG), la microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX, la spectrométrie Raman, ainsi que la spectroscopie UV-visible en mode de réflexion diffuse.

Ces techniques visent à vérifier la nature chimique des matériaux, à évaluer leur qualité cristalline, à estimer leur taille et à établir leur morphologie. Les différentes démarches suivies seront expliquées en détail par la suite.

### III.2. Modes de Synthèse des Oxydes Mixtes

La chimie des solides propose diverses méthodes pour élaborer des catalyseurs à base d'oxydes mixtes. Les propriétés catalytiques de ces matériaux varient en fonction du mode et des conditions de préparation, notamment la température de synthèse et la concentration. Un objectif essentiel est d'accroître leur surface spécifique, ce qui renforce leur activité catalytique grâce à des effets géométriques.

La synthèse des oxydes mixtes peut être réalisée par des méthodes conventionnelles ou plus avancées, chacune ayant des avantages spécifiques en termes de contrôle de la taille des particules, de la structure cristalline, et de la répartition des phases. Plusieurs techniques sont utilisées pour synthétiser les oxydes mixtes, des réactions à l'état solide et des réactions en solution. Ces techniques de synthèse influencent directement les propriétés finales des oxydes mixtes, telles que leur activité photocatalytique, leur stabilité thermique, et leur capacité d'adsorption, qui sont cruciales pour leur utilisation dans des applications environnementales, comme la dégradation des polluants ou la production d'énergie propre. Nous avons présenté ces différentes techniques et méthodes d'élaborations des oxydes mixtes sous forme d'un organigramme selon la figure III.1.

### III.2.1. Synthèse par Réaction à l'Etat Solide

Cette méthode, l'une des plus anciennes et les plus courantes, implique le mélange de précurseurs solides (généralement des oxydes, des carbonates ou des sels métalliques) suivi d'un chauffage à haute température (600-1200°C). Le processus repose sur la diffusion des ions à l'interface des réactifs solides, et la réaction est souvent activée par l'application de températures élevées.

Cependant, cette méthode présente certaines limitations, notamment une faible homogénéité des produits finaux, une taille de particules relativement élevée, et une faible pureté des phases obtenues en raison de la nature inhomogène des mélanges solides.

De plus, les cinétiques de réaction à l'état solide sont souvent lentes, nécessitant des temps de réaction prolongés. Pour pallier ces inconvénients, des étapes de broyage intensif, pour améliorer le contact entre les réactifs, et des cycles de recuit sont souvent nécessaires afin d'améliorer la réactivité et la pureté des produits. Malgré ces limites, les réactions à l'état solide restent largement utilisées pour la synthèse de matériaux céramiques et d'oxydes mixtes, en particulier dans l'industrie en raison de leur simplicité et de leur coût relativement faible [1].

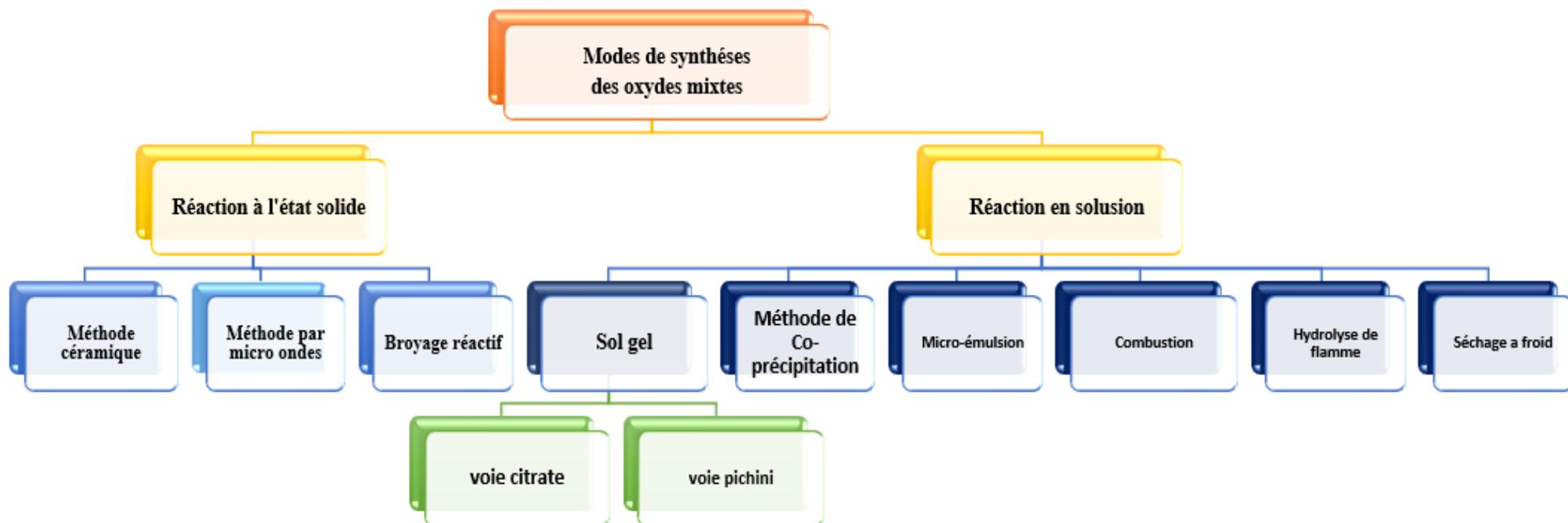


Figure III.1: Schématisation des différentes méthodes d'élaborations des oxydes mixtes.

### III.2.2. Synthèse par Chimie Douce

La chimie douce c'est un terme qui a été introduit dans les années 1970 pour décrire des méthodes de synthèse de composés inorganiques à des températures nettement plus basses que celles des méthodes de synthèse conventionnelles [2].

Les synthèses par chimie douce semblent être la meilleure option pour obtenir des poudres pérovskites et ses dérivées type Ruddlesden-Popper nanocristallines. L'état nanométrique des poudres favorise une densification rapide avec des températures de frittage réduites. Diverses techniques de synthèse par chimie douce ont été développées, aboutissant à la formation de nano-poudres présentant des propriétés chimiques et physiques supérieures à celles des micro-poudres obtenues par des réactions à l'état solide conventionnelles. Parmi ces techniques on trouve notamment la méthode sol-gel, la précipitation, et l'hydrothermale permettent un meilleur contrôle de la composition et de la structure des oxydes mixtes.

#### III.2.2.1. Méthode Sol Gel

##### ➤ Voie Citrate

En tant que phénomène, la transition sol-gel a été découverte et explorée par Ebelmen<sup>1</sup> en 1846 en observant la lente transformation des esters siliciques, en présence d'humidité, en silice hydratée et la gélification spontanée lorsque l'alkoxyde était mis en contact avec l'atmosphère.

Le procédé est devenu réputé au cours du XXe siècle, en grande partie grâce aux travaux de Livage, qui est crédité d'avoir inventé le terme "chimie douce". Cependant, l'intérêt de la méthode sol-gel a commencé en 1980 et a connu un intérêt continu et croissant jusqu'à aujourd'hui [3].

Cette méthode de synthèse repose sur l'usage de complexant, en particulier de l'acide citrique, pour la préparation. Une variété des complexant est utilisée, tels que l'EDTA, l'acide maléique, le saccharose, DEA, TEA, l'acide propionique, etc. Elle permet d'obtenir des solides avec une surface spécifique moyenne (~ 20-40 m<sup>2</sup>/g), tout en offrant une grande souplesse en ce qui concerne la formulation de la pérovskite [4].

<sup>1</sup> Ebelmen Joseph-Jacques : un chimiste français.

Fen Gang Zheng et al [5] ont exploré un large éventail de complexant couramment utilisés dans la synthèse des PZT, notamment les amines DEA et TEA, les oxalates, les tartrates et les citrates pour le Zr et le Ti. Pour introduire le plomb, ils ont utilisé des complexes de Pb-EDTA, DEA ou la forme nitrate. L'utilisation de DEA permet d'obtenir directement une phase cristalline après évaporation à 200°C.

En revanche, avec le TEA ou les tartrates, cette phase apparaît à des températures plus élevées, autour de 400-450°C, tandis qu'avec les oxalates, elle se forme à environ 600°C. Enfin, l'utilisation des citrates nécessite des températures plus élevées, autour de 850°C, pour obtenir la phase bien cristalliser.

Le procédé sol-gel, qui a une grande valeur technologique, permet de produire des matériaux ayant des structures et des propriétés uniques rarement obtenues par d'autres méthodes de traitement. Les matériaux préparés par la technologie sol-gel sont d'une pureté et d'une homogénéité très élevées, présentant des microstructures multi phases contrôlées, un réseau de formage et des caractéristiques de surface ajustables à des températures inférieures à celles utilisées pour d'autres procédés (Les particules ont typiquement un diamètre entre 1 et 100 nm), donc des surfaces spécifiques plus grandes et temps de réactions plus courts [6]. Par conséquent, elles conduisent à des composés beaucoup plus réactifs.

La méthode sol-gel implique l'utilisation d'une solution colloïdale (Sol) qui évolue vers un réseau de type gel comprenant à la fois une phase liquide et une phase solide par l'intermédiaire de plusieurs produits chimiques Il peut être divisé en deux types : aqueux ou hydrolytique et non aqueux ou non-hydrolytique [7].

Dans la première étape, qui est l'hydrolyse, les précurseurs et les solvants d'alkoxyde métallique (MA) réagissent ensemble. Au cours de cette étape, une attaque nucléophile se produit sur le MA par l'oxygène. En conséquence, il en résulte simultanément l'élimination du groupe fonctionnel alcoxyde et la formation du groupe fonctionnel alcool (OH -M).

Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont fortement influencées par divers paramètres de processus, tels que la nature du groupe R, le groupe fonctionnel alkoxy, les effets stériques, la température, le pH, l'utilisation de milieux aqueux ou non aqueux, ou encore l'utilisation de solvants organiques comme les alcools.

De plus, le rapport entre le solvant et l'alkoxyde métallique (AM), ainsi que l'utilisation et la concentration de catalyseurs (acides ou bases), jouent un rôle crucial dans ces réactions.

Toutes ces variables peuvent influencer considérablement la synthèse. La structure du gel résultant varie selon le catalyseur utilisé, en raison des différents taux de réaction d'hydrolyse et de condensation. En général, l'étape d'hydrolyse est progressivement plus lente dans des conditions acides et plus rapide dans des conditions basiques.

L'étape de condensation ou de polycondensation est associée à la formation d'un réseau polymère constitué de liaisons d'oxydes métalliques, résultant de l'élimination du solvant (eau ou alcool) pour former un sol (une suspension de particules colloïdales dans un liquide). Ce processus augmente la viscosité de la solution à mesure que le réseau de polymères se développe, formant ainsi une structure poreuse dans la phase liquide (gel ou un solide semi rigide) [7].

Dans cette thèse, nous avons utilisé la méthode sol gel (voie citrate) comme une méthode de préparations de nos échantillons, en suivant le schéma présenté sur la figure II.2.

- Les étapes de sol-gel (Voie Citrate)



**Figure III.2 : Résumé des étapes de synthèse par la voie Citrate.**

#### III.2.2.2. Facteurs d'Elaborations Affectant la Chimie du Sol-Gel

Les facteurs et les conditions opératoires optimales pouvant affecter le processus de synthèse sol-gel comprennent à savoir :

- **La concentration et la nature des précurseurs** : Le choix des précurseurs et leur concentration peuvent influencer la réactivité et la cinétique de la réaction sol-gel.
- **Le pH** : Le pH de la solution peut affecter les réactions d'hydrolyse et de condensation, ce qui peut à son tour influencer la nucléation et la croissance des nanoparticules ainsi que la morphologie résultante du gel. Ainsi toute chimie colloïdale qui implique l'eau est sensible au pH.

- **La température** : La température à laquelle la réaction sol-gel se produit peut avoir un impact sur la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation, ainsi que sur la cinétique globale du processus [8].
- **La chaleur générée par les réactions chimiques** : qui interviennent dans la formation des nanoparticules et des réseaux de gel peut retourner dans la solution et faire réagir les choses plus rapidement,
- **Le temps de réaction** : La durée de la réaction peut influencer l'étendue des réactions d'hydrolyse et de condensation, ainsi que la structure et les propriétés finales du gel.
- **L'agitation**: Il est important de mélanger un sol lorsqu'il se gélifie pour s'assurer que les réactions chimiques dans la solution se produisent uniformément et que toutes les molécules reçoivent un approvisionnement adéquat de produits chimiques dont elles ont besoin pour que les réactions se déroulent correctement [9].

### III.2.2.3. Limites du Procédé Sol-Gel

L'approche de synthèse présentée offre une combinaison d'avantages, notamment un contrôle précis, une flexibilité dans la formulation, une réduction des températures de traitement et une évolutivité/reproductibilité élevée, une amélioration de l'homogénéité. Il s'agit d'une synthèse relativement simple et peu coûteuse, la rendant accessible pour diverses applications.

Le procédé sol-gel permet la production de matériaux nanostructures complexes avec des morphologies personnalisées, ce qui peut être difficile à réaliser avec d'autres méthodes. Il permet également la synthèse de matériaux avec une surface spécifique et une stabilité chimique et physique plus élevées, grâce à l'approche « chimie douce ».

De plus, la méthode sol-gel peut produire des particules avec un degré élevé d'homogénéité et de pureté, ce qui la rend adaptée à la préparation de supports de médicaments.

Cependant, la méthode sol-gel présente également certaines limites, on peut citer les points suivants :

- Le procédé Sol-gel nécessite une attention particulière lors du séchage et du vieillissement.
- Lors de la synthèse de films minces sol-gel utilisés dans les revêtements optiques, un séchage trop rapide peut entraîner l'apparition de fissures et de rétrécissements, notamment dans les revêtements pour fibres optiques ou lentilles de précision. Par

exemple, lors de la préparation de revêtements anti-reflets, un mauvais contrôle du processus de séchage peut réduire leur efficacité en introduisant des défauts de surface.

- La réduction du volume par la densification peut entraîner le rétrécissement et la fissuration de la surface de l'échantillon.
- La formation de céramiques par sol-gel peut entraîner une importante densification lors du frittage. Cela peut conduire à une contraction excessive et à l'apparition de fissures dans des matériaux fragiles, comme le  $\text{TiO}_2$  ou le  $\text{SiO}_2$  utilisés pour des capteurs ou des catalyseurs. Par exemple, dans les membranes d'oxyde de titane pour la filtration d'eau, une mauvaise gestion de cette contraction peut dégrader leur efficacité en créant des pores non contrôlés.
- Les précurseurs utilisés peuvent être sensibles à l'humidité et comme en utilisant les matériaux sol-gel à grande échelle dans les revêtements optiques où un contrôle précis de l'humidité n'est pas toujours possible reste un inconvénient de mode de synthèse. Par exemple, des précurseurs comme l'aluminium iso-protoxyde, utilisé dans la fabrication d'oxydes d'aluminium, peuvent réagir avec l'humidité ambiante pour former des produits indésirables qui affectent la pureté du matériau final.
- Les réactions chimiques en cause peuvent donner des sous-produits indésirables qui pourraient affecter les propriétés du matériau.
- Il est essentiel d'utiliser des précurseurs de qualité analytique pour obtenir des matériaux purs [3].

Il ressort donc de ces méthodes d'élaborations que, chaque méthode présente des avantages et des inconvénients et le choix de la méthode de préparation devra tenir compte de sa capacité de fournir des matériaux, présentant les meilleures propriétés structurales, morphologiques, physiques, photovoltaïque et catalytique.

### III.3. Méthodes de Caractérisations

Nombreuses techniques de caractérisations sont utilisées dans l'études structurales et physico-chimiques des oxydes mixtes. Ces techniques visent à identifier la composition d'un échantillon et à évaluer la quantité de chaque élément le constituant. Bien que ces derniers aient une longue histoire, leur progression a été significative grâce aux avancées dans les domaines de l'informatique et de l'électronique. Dans cette partie de chapitre, nous passerons en revue seulement les techniques que nous avons utilisés dans les caractérisations de nos échantillons élaborés.

### III.3.1. Diffraction de Rayon X

Dans le domaine des matériaux, la diffraction des rayons X (DRX) est une approche d'analyse physico-chimique essentielle. Cette approche de caractérisation permet de déterminer la cristallinité des matériaux initialement (amorphes ou cristallin). Lorsque le matériau est cristallin, la nature des différentes phases cristallines présentes peut être déterminée. Cette technique permet aussi de calculer les paramètres de maille, la taille moyenne de cristallites et dans certains cas de déterminer le pourcentage massique des différentes phases présentes dans l'échantillon étudié [8].

#### III.3.1.1. Principe d'Obtention des Diffractogrammes

La diffraction des rayons X implique l'irradiation d'un matériau avec des rayons X dont la longueur d'onde varie de 0,1 à 10 nm. Ce rayonnement, généralement produit par une anticathode en cuivre, pénètre le cristal et entraîne l'absorption partielle de l'énergie ainsi que l'excitation des atomes, ce qui provoque l'émission de radiations dans toutes les directions.

Les radiations émises par les plans atomiques (hkl) qui sont en phase génèrent un faisceau cohérent, qui peut être détecté. La condition requise pour que ces radiations soient en phase est décrite par la loi de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{III. 1})$$

D'où :  $d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire.

$\lambda$  : la longueur d'onde de l'anticathode utilisée.

$\theta$  : l'angle de diffraction.

$n$  : l'ordre de la réflexion.

L'échantillon est placé au centre d'un dispositif rotatif et effectue un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan, formant ainsi un cercle goniométrique. Le faisceau incident se diffracte sur la structure cristalline du matériau conformément à la loi de Bragg. Le cercle goniométrique sert à mesurer l'intensité du rayonnement X diffracté par le matériau.

L'enregistrement obtenu représente la variation de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. Un détecteur, également en rotation autour du même axe que l'échantillon, mesure l'angle de diffraction ( $2\theta$ ). Le rayonnement diffracté est transmis sous forme de signal, qui est ensuite enregistré sous forme de diagramme [10].

L'analyse DRX de nos échantillons synthétisés a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type XPERT équipé d'une anode en cuivre, opérant à 40 mA et 45 kV. Le balayage a été effectué de manière continue sur un intervalle angulaire de  $5.0077^\circ$  à  $89.9757^\circ$  en  $2\theta$ , avec un pas de  $0.0260^\circ$  et un temps de balayage par étape de 27.54 secondes.

Le rayon de goniomètre était de 240 mm, avec une fente de réception de 0.1 mm, et la longueur de l'échantillon était de 10 mm.

La longueur d'onde des radiations utilisées était de  $1.5406 \text{ \AA}$  ( $K\alpha_1$ ) et  $1.5444 \text{ \AA}$  ( $K\alpha_2$ ), avec un rapport  $K\alpha_2/K\alpha_1$  de 0.5. Les mesures ont été effectuées à une température ambiante de  $25^\circ\text{C}$ , sans utilisation de monochromateur ni de rotation de l'échantillon.

Pour une analyse approfondie des données de diffraction des rayons X, les spectres obtenus ont été raffinés à l'aide du logiciel **MAUD (Materials Analysis Using Diffraction)**. Le raffinement selon la méthode de **Rietveld** a permis de déterminer avec précision les paramètres cristallins, la taille des cristallites ainsi que les contraintes résiduelles des échantillons. En parallèle, le logiciel **HighScore Expert** a été utilisé pour l'identification et l'analyse qualitative des phases présentes à partir des bases de données de diffraction (ICDD). Cet outil a également permis de confirmer la symétrie cristallographique et de détecter d'éventuelles impuretés. Les structures cristallines obtenues ont ensuite été modélisées et visualisées en trois dimensions à l'aide de **VESTA**, permettant une observation claire des arrangements atomiques, des distances inter-réticulaires et des déformations possibles dans les mailles cristallines. Cette combinaison d'outils assure une caractérisation complète et précise des échantillons étudiés.

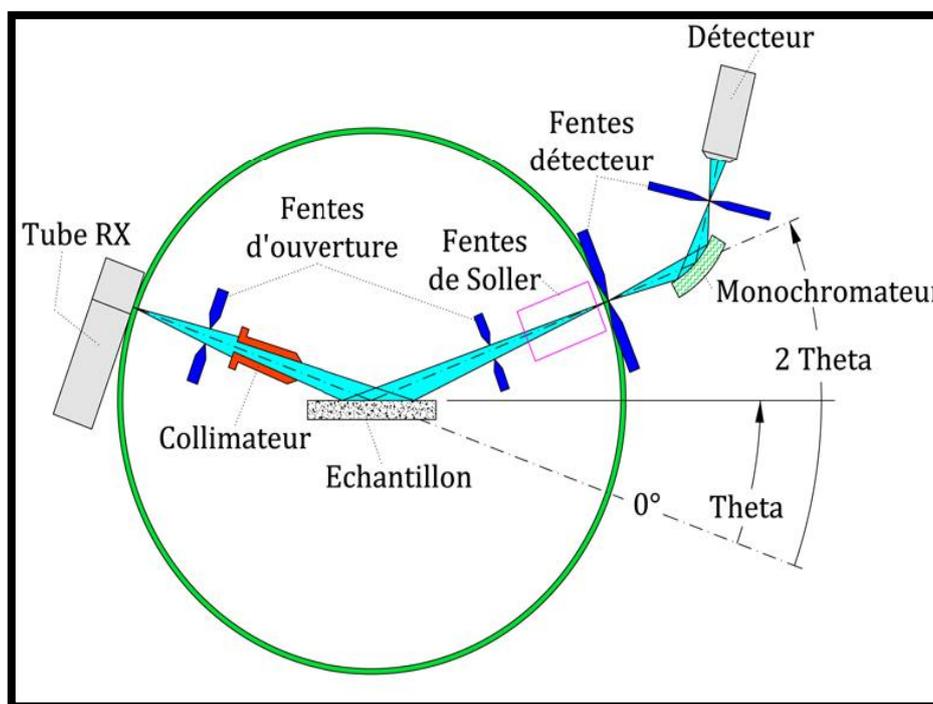


Figure III.3 : Schéma du principe de fonctionnement du diffractomètre à poudre.

### III.3.2. Spectrométrie Infrarouge (IR)

L'expérimentation en spectrométrie infrarouge (IR) en transmission permet de détecter les types de liaisons chimiques présents dans l'échantillon élaboré, grâce à l'identification des bandes caractéristiques associées à ces liaisons.

Pour ce faire, des pastilles ont été préparées en broyant un mélange de catalyseur synthétisé et de bromure de potassium (KBr) sec (environ 1 mg d'échantillon et 200 mg de KBr). Ces pastilles sont ensuite formées à l'aide d'une presse et placées dans le porte échantillon du spectromètre IR.

Une analyse est effectuée dans la gamme de  $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ , à température ambiante et sous vide, à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR). Les informations obtenues à partir des spectres sont de deux types :

- **Qualitatifs** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe permettent d'identifier les groupements chimiques présents.
- **Quantitatifs** : L'intensité de l'absorption à une longueur d'onde spécifique est proportionnelle à la concentration du groupement chimique responsable de cette absorption [10].

### III.3.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs, permet de produire des images de haute résolution de la surface de ces échantillons. Cette technique nous fournit des renseignements sur la nature des phases en présence, leurs morphologies, la nature, la densité, la taille des grains et les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines.

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction électrons-matière. Un faisceau d'électrons primaires est focalisé à la surface de l'échantillon et balayé une zone de la surface d'échantillon étudié. L'interaction de ces électrons avec l'échantillon implique l'émissions de radiations des différentes natures (électrons primaire rétrodiffusés, secondaires, transmis, Rayon X...etc).

La caractérisation par MEB analyse les électrons réfléchis secondaires, puisque les électrons secondaires du faisceau primaire étant faiblement énergétiques (50 eV), ce qui permet la reconstruction topographie de la surface.

Les détecteurs de la MEB captent ces signaux, qui sont ensuite transformés en images à l'échelle nanométrique, offrant une vue détaillée de la morphologie et de la structure des échantillons. Le MEB permet également des analyses chimiques en couplant la technique à une analyse par rayons X, telle que l'EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) [11].

### III.3.4. Spectroscopie de Dispersion en Energie des Rayons X (EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode privilégiée pour évaluer l'homogénéité des échantillons et observer leur structure. Elle permet d'effectuer des analyses ponctuelles en différents points de la zone visible de l'échantillon, afin de déterminer les éléments présents dans les premières couches superficielles, jusqu'à une profondeur de l'ordre du micromètre, ainsi que leurs pourcentages relatifs.

Le principe de cette technique repose sur l'analyse de l'énergie des photons émis lors de la désexcitation d'un électron, passant d'un niveau externe à un niveau plus profond. Ces photons sont ensuite détectés et leur énergie est mesurée, chaque énergie correspondant à une transition électronique spécifique et, par conséquent, à un élément chimique donné.

Pour nos analyses, un microscope électronique JOEL-JSM-7001F a été utilisé. Les échantillons ont été fixés sur un support en carbone, puis introduits dans une chambre sous vide d'environ  $10^{-5}$  Pa pour permettre l'analyse.

### III.3.5. Spectroscopie UV Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre 200 et 800 nm, pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes.

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption et il ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes. Il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, où le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée ( $\lambda_{\max}$ ), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde ( $\xi_{\max}$ ).

### III.3.6. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui mesure les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Ce processus permet d'étudier des réactions thermiques comme la décomposition, l'oxydation, ou la perte d'humidité.

Le principe de base repose sur le chauffage contrôlé d'un échantillon, généralement sous atmosphère inerte (azote, argon) ou réactive (oxygène), tout en mesurant simultanément la perte ou le gain de masse.

L'appareil ATG est composé d'une balance ultra-sensible connectée à un four. L'échantillon est placé dans un creuset, et sa masse est surveillée pendant l'augmentation de température.

Les variations de masse enregistrées sont ensuite corrélées à des phénomènes physiques ou chimiques se produisant dans l'échantillon. L'ATG permet ainsi de déterminer des propriétés comme la stabilité thermique, le pourcentage de matériaux volatils, et la composition des échantillons [12].

### III.3.6. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique essentielle pour l'analyse des propriétés structurales et vibratoires des matériaux oxydes mixtes, tels que les pérovskites et les composés de type Ruddlesden-Popper. Elle est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière : lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique (Rayleigh), soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman.

Par conséquent, cette technique permet d'étudier les modes vibratoires d'un matériau lorsqu'il est irradié par un faisceau laser monochromatique. Lorsque la lumière interagit avec le réseau cristallin, une partie est diffusée avec un décalage en fréquence, lié aux vibrations des atomes dans le matériau. Ce décalage, appelé décalage Raman, est spécifique à chaque structure cristalline et fournit des informations importantes sur les propriétés du matériau étudié [13].

Cette technique est particulièrement utile pour l'identification des phases cristallines, l'étude des interactions moléculaires et la détection des défauts structuraux, tels que les dislocations ou les déformations dans les réseaux cristallins.

Elle permet également de caractériser les nanomatériaux et d'observer les modifications des propriétés vibratoires à l'échelle nanométrique, ce qui est essentiel pour des matériaux comme les pérovskites et leurs dérivés [14].

La spectrométrie Raman, de par son caractère non destructif, offre l'avantage de ne pas altérer les échantillons tout en fournissant une résolution spatiale élevée lorsqu'elle est couplée à un microscope, permettant ainsi d'examiner les hétérogénéités à l'échelle microscopique [15].

Elle est souvent utilisée en complément d'autres techniques de caractérisation, comme la diffraction des rayons X (DRX), pour fournir une image complète de la structure des matériaux, notamment pour des études sur les transitions de phase ou les modifications structurelles induites par des traitements thermiques [16].

Ainsi, l'utilisation de la spectrométrie Raman dans cette étude a permis de mieux comprendre les propriétés structurales des oxydes mixtes synthétisés, en particulier leur comportement photo-catalytique en fonction de leur structure cristalline et de leur pureté. Cela est essentiel

pour optimiser les matériaux en vue de leurs applications potentielles dans la dégradation des polluants organiques et dans d'autres processus catalytiques.

### III.4. Conclusion

Les matériaux de la famille des pérovskites et leurs dérivés ont été obtenus par diverses méthodes de synthèse, parmi lesquelles la méthode sol-gel. Bien que cette technique soit polyvalente, elle présente certaines limitations, telles que la sensibilité aux impuretés et la complexité du contrôle des conditions de réaction, notamment lors des étapes d'hydrolyse et de condensation.

La maîtrise précise de ces paramètres est essentielle pour garantir l'obtention de matériaux avec des propriétés structurales, optiques, électronique et catalytiques optimales.

Les techniques de caractérisation employées, notamment pour les oxydes mixtes de type pérovskites et ses dérivées Ruddlesden-Popper, fournissent une compréhension approfondie de leurs propriétés structurales et de leurs performances photo-catalytiques. Ces analyses détaillées, basées sur des méthodes telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie Raman, la spectroscopie IR, analyse thermogravimétrie (ATG) et la spectroscopie UV-Visible, ont révélé les liens entre la structure cristalline, la taille des particules, et leur comportement photo-catalytique sous irradiation.

Cette compréhension fine des relations structure-propriété permet ainsi d'optimiser leur comportement en fonction des applications visées, en particulier pour la dégradation des polluants organiques.

Ce troisième chapitre a permis de présenter les méthodes de synthèse des matériaux étudiés ainsi que les différentes techniques de caractérisation. L'analyse approfondie de ces approches ouvre la voie à l'exploration de nouvelles applications potentielles, notamment dans le domaine de la catalyse environnementale, ou l'amélioration des performances photo-catalytiques pourrait offrir des solutions plus efficaces et durables pour la dégradation des polluants et la production d'énergie propre. La démarche expérimentale et les résultats obtenus seront détaillés dans les chapitres quatre et cinq successivement, mettant en évidence l'importance de ces techniques pour le développement de matériaux innovants et performants.

### III.5. Références Bibliographiques

- [1] Rao, C. N. R., J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*. Cambridge University Press, 1997, doi: 10.1017/CBO9780511524652.
- [2] H. Sellemi, « Synthèse par chimie douce et caractérisations microstructurale et électrique du conducteur anionique  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . », phdthesis, Le Mans Université ; Université de Carthage (Tunisie), 2014.
- [3] A. Hassen et al., « Synthesis of Some Functional Oxides and Their Composites Using Sol-Gel Method », in *Sol-Gel Method - Recent Advances*, IntechOpen, 2023. doi: 10.5772/intechopen.111384.
- [4] R. Benakcha, « Synthèse et étude physicochimique des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$  », Thesis, Université de Biskra, 2017.
- [5] F. Zheng, J. Chen, X. Li, et M. Shen, « Preparation of transparent ferroelectric  $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{Ti}_{0.96}\text{O}_3$  thick films on ITO-coated glass substrates by a sol-gel route », *Mater. Lett.*, vol. 59, n° 27, p. 3498-3502, nov. 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2005.05.079.
- [6] L. L. Hench et R. Orefice, « Sol-Gel Technology », Kirk-Othmer, Éd., Wiley, déc. 2000. doi: 10.1002/0471238961.19151208051403.a01.
- [7] D. Navas, S. Fuentes, A. Castro-Alvarez, et E. Chavez-Angel, « Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials », *Gels*, vol. 7, n° 4, Art. n° 4, déc. 2021, doi: 10.3390/gels7040275.
- [8] J. F. Conroy, M. E. Power, et P. M. Norris, « Applications for Sol-Gel-Derived Materials in Medicine and Biology », *JALA J. Assoc. Lab. Autom.*, févr. 2000, doi: 10.1016/S1535-5535-04-00050-4.
- [9] E. Yilmaz et M. Soylak, « 15 - Functionalized nanomaterials for sample preparation methods », in *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*, C. Mustansar Hussain, Éd., Elsevier, 2020, p. 375-413. doi: 10.1016/B978-0-12-816699-4.00015-3.
- [10] B.D. Cullity, S.R. Stock - *Elements of X-Ray Diffraction*-Pearson Education Limited (2014).pdf ». 7 septembre 2024.
- [11] J. I. Goldstein et al., « The SEM and Its Modes of Operation », in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*, J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, et J. R. Michael, Éd., Boston, MA: Springer US, 2003, p. 21-60. doi: 10.1007/978-1-4615-0215-9\_2.

[12] Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. 2007. Consulté le: 7 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://shop.elsevier.com/books/handbook-of-thermal-analysis-and-calorimetry/brown/978-0-444-53123-0>.

[13] D. A. Long, «The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules», John Wiley & Sons, 2002. [

14] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, «Introductory Raman Spectroscopy», Academic Press, 2003.

[15] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, «Principles of Instrumental Analysis», 7th ed., Cengage Learning, 2017.

[16] E. Smith and G. Dent, «Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach», John Wiley & Sons, 2019.

---

## *CHAPITRE IV*

### *ELABORATIONS ET CARACTERISATIONS DE*

*$AFeO_3$  (A=La, Sr),  $Sr_2FeO_4$  ET  $Sr_{1.8}M_{0.2}FeO_4$*

*(M=La, Ce, Ni)*

---

---

***CHAPITRE IV***

***PARTIE I***

***ELABORATIONS DES STRUCTURES  
PEROVSKITES ET SES DERIVEES TYPE  
REDDELSDEN-POPPER DOPEES ET NON  
DOPEES***

---

## IV.1. Introduction

Dans le domaine des matériaux fonctionnels, les oxydes mixtes de structure pérovskites AFeO<sub>3</sub> (A= Sr, La) et ses dérivées de type Ruddlesden-Popper Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> et Sr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (M=La, Ce, Ni), occupent une place prépondérante en raison de leurs propriétés structurales et fonctionnelles uniques. Ces structures offrent des perspectives intéressantes pour diverses applications technologiques, notamment en catalyse, en électronique et en optoélectronique. La synthèse de ces derniers par la méthode sol-gel, a été employée et appréciée pour sa capacité à produire des matériaux avec une structure contrôlée et une haute pureté.

Notre thèse s'articule principalement sur ce chapitre divisé en trois parties et qui se consacre à l'élaboration des pérovskites AFeO<sub>3</sub> (A= Sr, La) et ses dérivées de type Ruddlesden-Popper Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> et Sr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (M=La, Ce, Ni), à travers des procédés de synthèse optimisés avec une structure contrôlée, une haute pureté et de grande homogénéité. Une caractérisation approfondie et une analyse détaillée de ces résultats de caractérisation afin de comprendre l'impact du dopage par l'atome de lanthane (La), Nickel (Ni) et cérium (Ce) sur les propriétés des oxydes de fer et de comparer les caractéristiques des différents composés synthétisés. Les techniques de diffraction des rayons X (DRX), de spectroscopie UV-visible, de spectroscopie infrarouge (FT-IR), de spectroscopie Raman, de microscopie électronique à balayage (MEB) et de Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été utilisées pour évaluer ces propriétés structurales, chimiques et optiques de nos échantillons élaborés.

En outre, ce chapitre explore l'effet de la température de calcination sur les propriétés cristallines et optiques de ces matériaux, en mettant en évidence les différences entre les pérovskites SrFeO<sub>3</sub> et LaFeO<sub>3</sub> ainsi que les oxydes mixtes de type Ruddlesden-Popper. Cette étude vise à établir une base solide pour l'exploration des applications potentielles de ces matériaux, en particulier dans le domaine de la photocatalyse pour la dégradation du bleu de méthylène. Les insights obtenus permettront non seulement de mieux comprendre les propriétés intrinsèques de ces structures pérovskites et ses dérivées, mais aussi d'optimiser leurs performances dans diverses applications technologiques avancées.

## IV.2. Élaboration des Catalyseurs

Dans cette section, nous détaillons le processus d'élaboration de nos catalyseurs de structure pérovskites LaFeO<sub>3</sub>, SrFeO<sub>3</sub> et les structures types Ruddlesden Popper Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> et Sr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (M=La, Ce, Ni), par la méthode sol-gel en utilisant la voie citrate. Ce choix de méthode est justifié par sa capacité à produire des poudres de haute pureté et de grande homogénéité, essentielles pour des applications photocatalytiques performantes.

### IV.2.1. Produits Chimiques Utilisés

Le succès de la synthèse de ces oxydes dépend en grande partie de la sélection rigoureuse des réactifs chimiques, ainsi que des conditions de réaction contrôlées tout au long du processus. Nous présentons les différents produits chimiques utilisés dans le tableau IV.1, en spécifiant leurs caractéristiques physico-chimiques. Les informations sur ces composés ont été extraites du CRC Handbook [1]. Le choix des nitrates en solution possède une excellente solubilité dans l'eau ainsi fournissent les ions métalliques nécessaires pour interagir avec l'acide citrique efficacement, souvent utilisé comme agent complexant dans le processus sol-gel. L'acide citrique permet de contrôler la nucléation et la croissance des particules lors de la formation des gels [2].

*Tableau IV.1. Différents produits chimiques utilisés pour la préparation des poudres.*

Réactifs	Nitrate de fer	Nitrate de lanthane	Nitrate de strontium	Nitrate de Cérium	Nitrate de Nickel	Acide Citrique
Formule chimique	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
Masse molaire g/mol	241.86	324.920	211.63	434.22	290.79	192.123
T° fusion °C	47.2	40	570	96	56.7	153
T° ébullition °C	/	126	645	135	/	175
Solubilité dans l'eau		1580 g.L <sup>-1</sup>	80.2 g/ 100g	172 g/100g	2380 g.L <sup>-1</sup>	592 g.L <sup>-1</sup>
Masse volumique g.cm <sup>3</sup>	1.68	>1	2.99	1.68	2.05	1.665

### IV.2.2. Préparation des Poudres Pure par Voie Sol-Gel

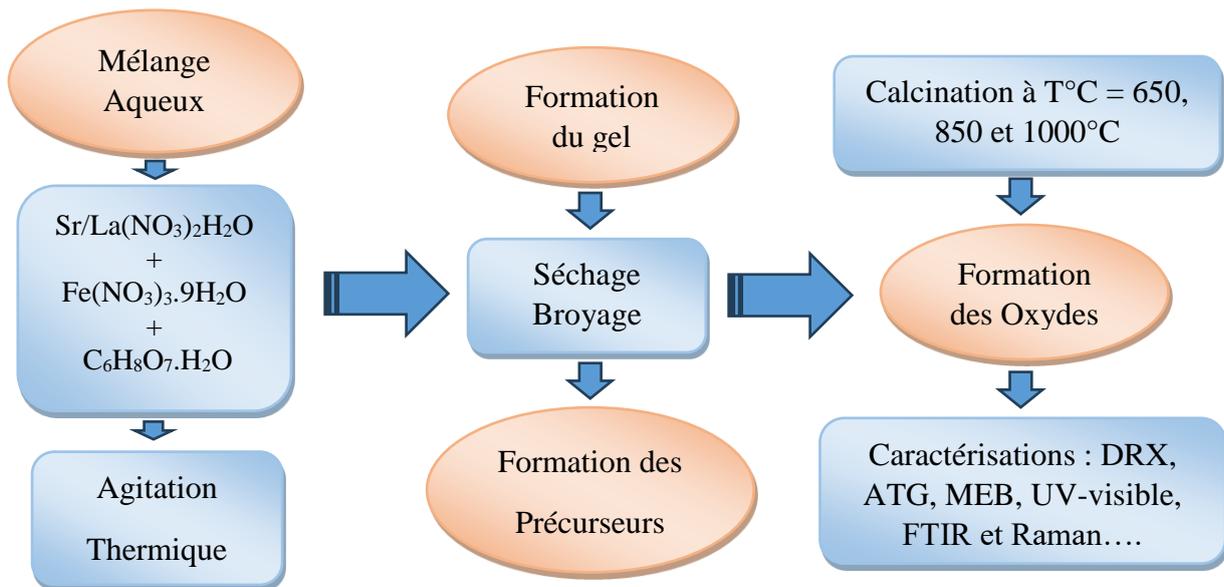
L'élaboration de nos catalyseurs par la technique sol gel (voie citrate) permet de contrôler finement les propriétés physico-chimiques des poudres, offrant ainsi la possibilité d'optimiser leurs performances pour des applications spécifiques. Dans cette première partie, nous décrivons en détail les étapes de l'élaboration des poudres, depuis la dissolution des réactifs jusqu'à la calcination finale. Nous analyserons aussi l'impact des différentes températures de calcination sur les propriétés des catalyseurs, en vue d'identifier les conditions optimales pour une activité photocatalytique maximale.

La technique sol-gel (voie citrate) passe par plusieurs étapes qui sont bien signalées sur la figure IV.1. Cette dernière consiste à mélanger des masses adéquates des nitrates de Strontium/Lanthane (Sr (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) / La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, des nitrates de fer (Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) et l'acide citrique (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O) qui est ajouté comme un agent complexant grâce à sa grande

efficacité de synthèse dans un bêcher, comme produits de départ, avec une bonne caractéristique de chélation du métal pour créer un complexe très stable et soluble.

Les nitrates métalliques et l'acide citrique se dissolvent dans l'eau distillée (un volume de 50ml) à température ambiante. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Le gel ayant une couleur orangée est placé sur une plaque-chauffante à une température de 85°C sous l'agitation thermique pour accélérer le processus d'évaporation, assurer la complexation des cations et éliminer les espèces organiques et l'eau résiduelle. Le gel est séché dans une étuve thermostatée, pendant 2 heures jusqu'à l'obtention d'un matériau solide puis, il est broyé pour obtenir des poudres amorphes gélatineux oranges. Les précurseurs obtenus sont calcinés à différents températures sous l'air (650°C, 850°C, 1000°C) dans un four à moufle 'Nabertherm' pour voir l'influence de température de calcination sur les propriétés physico-chimiques et sur l'activité photo-catalytiques de produit. L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des oxydes mixte  $SrFeO_3$ ,  $LaFeO_3$  et  $Sr_2FeO_4$  est représenté sur organigramme suivante de la figure IV.1.



**Figure IV.1 : Organigramme présente Les différentes étapes du procédé sol-gel.**

### IV.2.3. Préparation des Pérovskites Dopées par Voie Sol-Gel

La méthode sol-gel par voie citrate a également été utilisée pour la préparation des oxydes mixtes dopés de type  $Sr_{1.8}M_{0.2}FeO_4$  (où  $M = Ni, La, ou Ce$ , avec un pourcentage de dopant de 0,2%). Le processus de préparation suit les mêmes étapes générales que celles présentées dans la figure IV.1.

Tout d'abord, les précurseurs sont préparés en mélangeant des quantités adéquates de nitrates de strontium ( $Sr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), de nitrates de fer ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), et des nitrates des dopants ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $La(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  ou  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) correspondant à 0,2 mol pour le dopant choisi afin de préparer les différents précurseurs. L'acide citrique ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) est ajouté en tant qu'agent complexant, en raison de ses excellentes propriétés de chélation, permettant la formation de complexes stables et homogènes. Les nitrates métalliques et l'acide citrique sont dissous dans 50 ml d'eau distillée à température ambiante pour assurer une homogénéisation parfaite du mélange. Cette méthode présente l'avantage de produire des poudres très fines à l'échelle nanométrique, avec une répartition homogène des dopants au sein de la structure cristalline.

Cette méthode permet de produire des oxydes mixtes avec des dopants en faible pourcentage (0,2%), tout en optimisant leurs propriétés physico-chimiques pour des applications photo-catalytiques, en particulier pour la dégradation de polluants organiques sous irradiation lumineuse.

---

***CHAPITRE IV***

***PARTIE II***

***RESULTATS ET DISCUSSIONS :  
LES STRUCTURES PEROVSKITES***



### IV.3. Résultats et Discussions

#### IV.3.1. Les Structures Pérovskites $AFeO_3$ ( $A= Sr, La$ )

Les matériaux pérovskites de type  $ABO_3$ , tels que  $SrFeO_3$  et  $LaFeO_3$ , ont un intérêt considérable en raison de leurs propriétés exceptionnelles dans divers domaines, notamment la catalyse, la photocatalyse, et l'électronique. Dans cette section du chapitre, nous nous concentrons sur la caractérisation détaillée de ces deux pérovskites, en fixant le cation B à l'élément fer (Fe) et en variant le cation A entre le strontium (Sr) et le lanthane (La). Nous avons ainsi préparé et analysé les matériaux  $SrFeO_3$  et  $LaFeO_3$ , soumis chacun à trois températures de recuit distinctes. Ces échantillons élaborés ont été caractérisés en utilisant une gamme de techniques analytiques avancées pour évaluer leurs propriétés structurales, optiques et thermiques.

##### IV.3.1.1. Caractérisations de la Pérovskite $LaFeO_3$

###### IV.3.1.1.1. Analyse Thermique (ATG)

Afin de confirmer la stabilité de nos échantillons  $LaFeO_3$  calcinés sous air à différentes températures, une étude de nos oxydes par analyse thermogravimétrique a été réalisée. Cette analyse nous permet d'étudier la stabilité thermique des matériaux et de détecter les changements de masse associés aux transformations de phase et à la dégradation thermique.

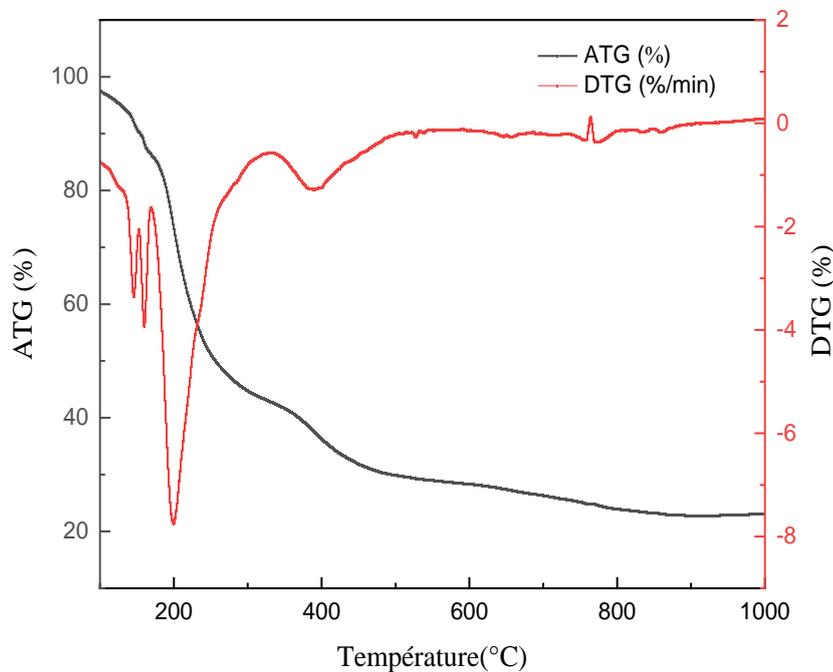
Nous avons utilisé un thermoanalyseur de type SETARAM TG type LabSysEvo1600 avec option (canne) TG-DSC160092 piloté par une station de travail (PC) avec logiciel d'acquisition et de traitement AKTS® CALISTO v1.493. Les oxydes broyés puis pesés sont mis dans des creusets d'échantillonnage en alumine 90uL puis dans un four sous atmosphère inerte avec injection de gaz d'argon à débit de 20mL/min. L'allure de chauffe est continue sans paliers de 25 à 1000°C avec vitesse 10°C/min. L'appareil permet, au cours du chauffage, l'enregistrement de la courbe de perte de masse  $\Delta m$  (%) en fonction de la température. La courbe ATG obtenue (Figure IV.2) révèle plusieurs zones de perte de masse significative, corroborées par les pics observés sur la courbe DTG, qui représente la vitesse de perte de masse (%/min) en fonction de la température.

- Zone entre 50°C et 200°C : Une perte de masse importante est observée, accompagnée d'un pic principal autour de 200°C sur la courbe DTG. Cette perte est attribuée à la déshydratation, correspondant à l'évaporation de l'eau adsorbée et des molécules d'eau interstitielles.
- Zone entre 200°C et 600°C : Une perte de masse visible, bien que moins prononcée, est détectée, avec un pic secondaire entre 250°C et 300°C sur la courbe DTG. Cela peut

indiquer la décomposition de précurseurs ou la transformation d'une phase intermédiaire vers  $LaFeO_3$ . Un autre pic autour de  $500^\circ C$  pourrait correspondre à une réaction chimique significative, comme la formation ou la cristallisation de  $LaFeO_3$ .

- Au-delà de  $600^\circ C$  : La courbe ATG devient stable, et l'absence de pics significatifs sur la courbe DTG indique une stabilité thermique de l'échantillon. Cela suggère que le matériau a atteint une composition stable, probablement correspondant à la phase pure et cristallisée de  $LaFeO_3$ .

Ces observations mettent en évidence plusieurs étapes de décomposition et de formation de phases, essentielles pour déterminer les conditions optimales de calcination afin d'obtenir une phase  $LaFeO_3$  pure et cristallisée.



**Figure IV.2 : Courbe (ATG/ DTG) du précurseur de  $LaFeO_3$ .**

#### IV.3.1.1.2. Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge (FTIR)

Les spectres infrarouges en transmission présentés sur la figure IV.3 ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau, équipé d'un micro-ordinateur, pour analyser les échantillons de  $LaFeO_3$ . Les longueurs d'onde étudiées s'étendent de  $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  pour l'infrarouge moyen, et de  $100$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  pour l'infrarouge lointain. Cette analyse fournit des informations sur les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels présents dans les pérovskites, permettant d'examiner les effets de la variation du site A sur les caractéristiques chimiques.

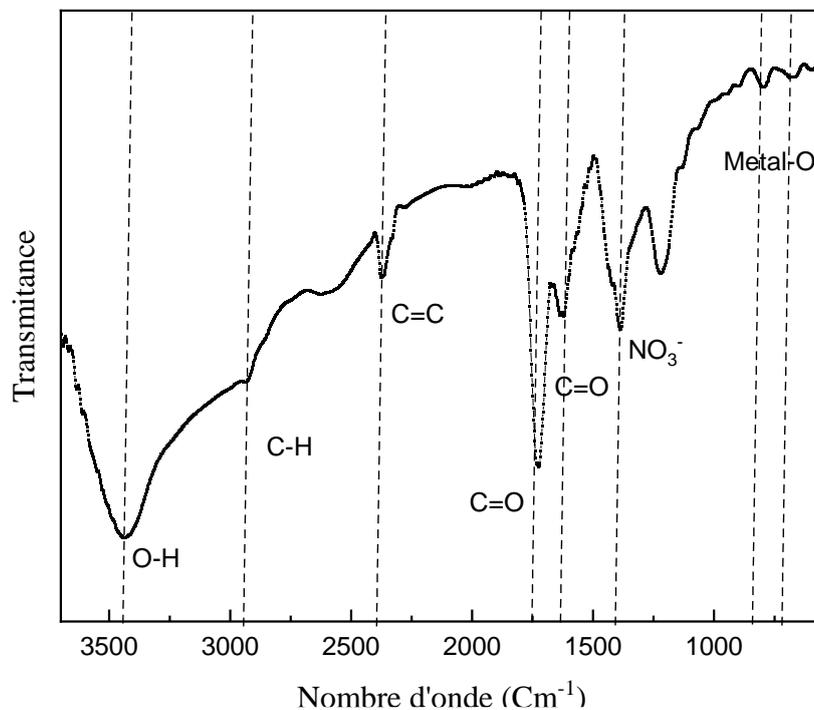
Les échantillons ont été préparés en mélangeant 0,002 g de l'échantillon avec 0,008 g de matrice de KBr. Cette technique a permis de caractériser chimiquement la surface des échantillons synthétisés. Nous avons regroupé toutes les bandes d'absorption observées dans les spectres FTIR et leur interprétation en fonction des groupes fonctionnels présents dans les échantillons de  $LaFeO_3$  dans le tableau IV.2. L'analyse FTIR des échantillons de  $LaFeO_3$  synthétisés par la voie citrate a révélé la présence de multiples groupes fonctionnels issus des précurseurs et des intermédiaires de réaction.

Ces résultats confirment la formation du  $LaFeO_3$  avec une structure cristalline bien définie, tout en mettant en évidence des sous-produits organiques et des résidus de la synthèse. Une interprétation approfondie des spectres FTIR montre que les conditions de synthèse ont permis une bonne formation du matériau ciblé, bien que la présence d'impuretés et de complexes résiduels soit également détectée. Une analyse complémentaire avec des spectres de référence pourrait être nécessaire pour affiner l'interprétation et confirmer la pureté du composé final.

**Tableau IV.2 : Bandes d'absorption observées dans les spectres FTIR en fonction des groupes fonctionnels présents dans les échantillons de  $LaFeO_3$ .**

Longueur d'onde	Interprétations
3466 $cm^{-1}$	Vibration d'étirement des groupes hydroxyles (-OH), indiquant la présence de molécules d'eau dues à l'hydratation des nitrates métalliques.
2945 $cm^{-1}$	Vibration d'étirement des groupes carbonyle (C=O) ou carboxylique (C-OH), issus de l'acide citrique utilisé comme agent complexant.
2670 $cm^{-1}$	Vibration d'étirement des groupes carbonyle (C=O), suggérant la coordination des ions métalliques par des ligands formés.
2358 $cm^{-1}$	Vibration d'étirement des groupes acide carboxylique (C-OH), provenant des résidus d'acide citrique ou des molécules d'eau.
2009 $cm^{-1}$	Présence d'ions oxyde ( $O^{2-}$ ) ou de doubles liaisons carbone-carbone (C=C) dans les sous-produits organiques ou les oxydes métalliques formés.
1726 $cm^{-1}$	Vibration d'étirement des groupes carbonyle (C=O), indiquant la formation de complexes métalliques-carboxylate.
1591 $cm^{-1}$	Liaisons doubles dans des anneaux carbonés (C=C) ou structures aromatiques (benzène), potentiellement issus des ligands organiques ou des sous-produits de la synthèse.
1396 $cm^{-1}$	Présence d'ions nitrate ( $NO_3^-$ ) ou d'amides ( $NH_2$ ) provenant des nitrates métalliques utilisés comme précurseurs.

1203 $cm^{-1}$	Vibration d'étirement des groupes amine (NH), pouvant provenir d'impuretés organiques ou d'intermédiaires réactionnels.
1070 $cm^{-1}$	Présence d'ions cyanure (CN) ou d'interactions métal-ligand dans le réseau cristallin.
896 $cm^{-1}$	Présence d'ions phosphate ( $PO_4^{3-}$ ), potentiellement dus à des impuretés ou à des intermédiaires de réaction.
802 $cm^{-1}$	Vibration caractéristique des liaisons métalliques dans la structure cristalline du $LaFeO_3$ .
578 $cm^{-1}$	Présence d'ions cyanure (CN) ou de complexes métalliques résiduels, indiquant des traces d'impuretés ou des sous-produits de synthèse.
457 $cm^{-1}$	Vibration d'étirement métal-oxygène (M-O), confirmant la formation du réseau d'oxydes métalliques, caractéristique de la structure $LaFeO_3$ .



**Figure IV.3 : Bandes d'absorption observées dans les spectres FTIR du précurseur de la pérovskite  $LaFeO_3$ .**

#### IV.3.1.1.3. Analyse Structurale DRX du $LaFeO_3$ en Fonction de la Température de Recuit

Les spectres DRX de nos échantillons sont réalisés à température ambiante au centre de recherche CRAPC de l'université de Bejaia à l'aide d'un diffractomètre de type XPERT. L'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire  $10^\circ$ - $80^\circ$  avec un temps de comptage de 15 secondes et un pas de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ).

Cette méthode de caractérisation est utilisée pour déterminer les structures cristallines des pérovskites, les paramètres de maille, et les phases présentes. Cette technique permet également d'analyser l'impact de la température de recuit sur la cristallinité et la structure des matériaux.

La figure IV.4 présente les diffractogrammes de rayons X du composé  $LaFeO_3$  obtenus à différentes températures de calcination à savoir  $650^\circ C$ ,  $850^\circ C$ , et  $1000^\circ C$  et sous air. Les résultats obtenus montrent que les échantillons présentent une structure orthorhombique, conformément à la fiche PDF n° 01-078-2305, caractérisée par le groupe d'espace  $Pnma$ . Cette structure est typique du  $LaFeO_3$  et reste stable sur toute la gamme des températures étudiées [4].

Pour identifier la nature cristalline du  $LaFeO_3$  et analyser l'effet de la température de recuit sur sa structure, nous avons utilisé les logiciels HighScore et MAUD pour affiner les données de diffraction des rayons X. Ces outils permettent un ajustement précis des paramètres cristallographiques et l'identification des phases en comparant les résultats expérimentaux avec les données de référence issues des fiches PDF.

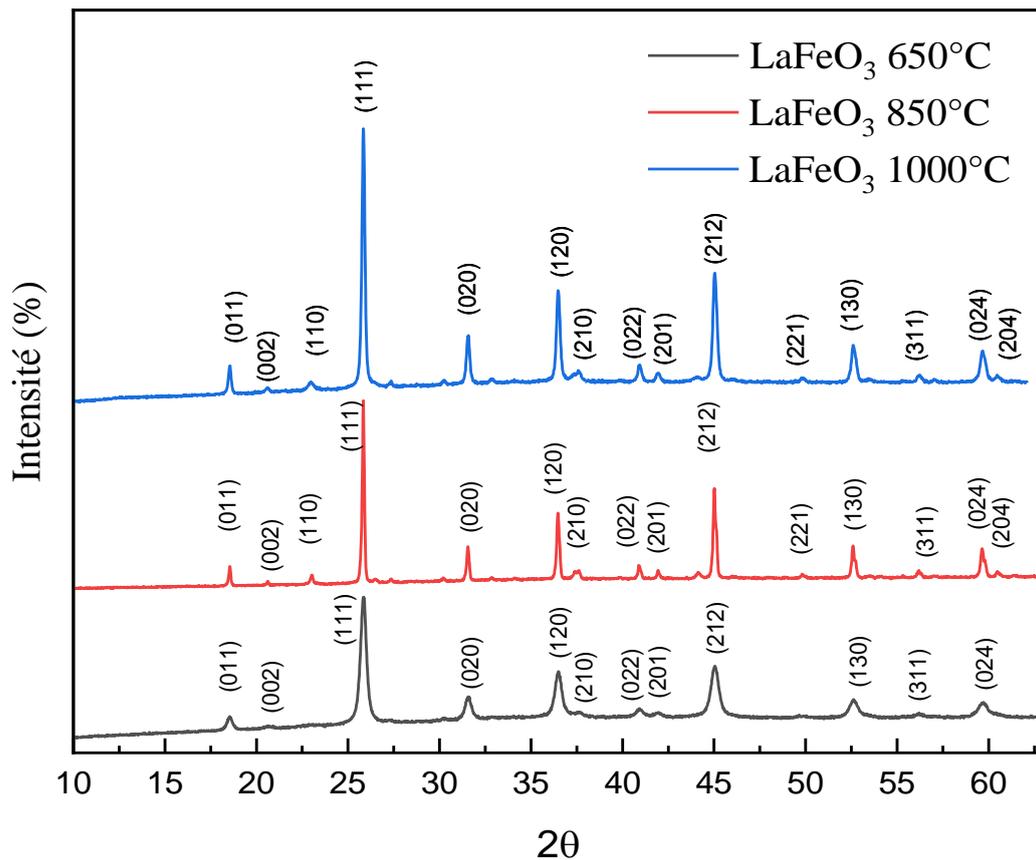
Par conséquent, l'utilisation des logiciels HighScore et MAUD [5] a permis de confirmer que la phase orthorhombique est dominante, indiquant que la phase principale ne change pas malgré l'augmentation de la température de recuit.

L'intensité des pics de diffraction augmente progressivement avec l'élévation de la température de recuit.

À la température  $650^\circ C$ , les pics sont bien définis, mais présentent une intensité relativement faible, suggérant une cristallinité modérée et une taille de grain limitée. À cette température, les défauts cristallins et les désordres structurels sont plus fréquents, ce qui peut être attribué à une croissance de grain incomplète.

Lorsque la température de recuit atteint  $850^\circ C$ , une augmentation significative de l'intensité des pics est observée, indiquant une cristallinité améliorée et une réduction des défauts structuraux. Cette amélioration de la cristallinité est le résultat d'une meilleure organisation atomique au sein du réseau cristallin, facilitée par la diffusion thermique accrue à cette température.

À la température  $1000^\circ C$ , l'intensité des pics atteint son maximum, révélant une cristallinité optimale. La haute température favorise une croissance significative des grains, réduisant encore davantage les défauts cristallins et augmentant la taille des grains. Cette condition conduit à un matériau hautement cristallin, avec une structure interne plus stable et homogène.



**Figure IV.4 : Diffractogrammes des rayons X du  $LaFeO_3$  en fonction de la température de calcination.**

L'augmentation de la température de recuit a un effet direct sur la cristallinité du  $LaFeO_3$ . À mesure que la température augmente, l'énergie thermique disponible permet aux atomes de se réarranger plus efficacement, améliorant ainsi l'ordre cristallin et la taille des grains.

À 850°C et surtout à 1000°C, la croissance des grains est plus prononcée, menant à une structure cristalline avec moins de défauts et une meilleure définition des plans cristallins. Alors l'analyse des diffractogrammes révèle que la structure orthorhombique du  $LaFeO_3$  est stable à travers les températures de recuit étudiées, tout en montrant une amélioration progressive de la cristallinité avec l'augmentation de la température.

Ce comportement est typique des matériaux pérovskites, où un recuit à des températures plus élevées favorise une meilleure organisation cristalline et une réduction des défauts, ce qui peut influencer positivement les propriétés physiques et catalytiques du matériau. Ces observations sont cruciales pour comprendre comment les conditions de synthèse peuvent être optimisées pour obtenir des matériaux avec des propriétés spécifiques adaptées à des applications particulières.

➤ **Effet de Température de recuit sur les paramètres cristallins de  $LaFeO_3$**

L'évolution des paramètres cristallins de  $LaFeO_3$  avec l'augmentation de la température de calcination montre une amélioration progressive de la cristallinité et de la stabilité structurale.

1. À la température de calcination  $650^\circ C$ , la pérovskite  $LaFeO_3$  adopte une structure orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pnma$  et les paramètres cristallins sont :  $a=5.5675 \text{ \AA}$ ,  $b=5.5659 \text{ \AA}$ , et  $c=7.8711 \text{ \AA}$ , ce qui donne un volume de cellule de  $243.91 \text{ \AA}^3$ . Ces valeurs indiquent une structure relativement comprimée par rapport aux températures plus élevées, suggérant que la cristallinité est encore en développement. La proximité des valeurs de « a » et « b » montre une certaine anisotropie dans la structure, avec des caractéristiques de distorsion importantes dans le réseau cristallin à cette température.
2. A la température de recuit  $850^\circ C$  la cristallinité de  $LaFeO_3$  s'améliore, avec des paramètres cristallins de :  $a=5.5653 \text{ \AA}$ ,  $b=7.1890 \text{ \AA}$ , et  $c=6.0989 \text{ \AA}$ , et un volume de cellule de  $244.011 \text{ \AA}^3$ . L'augmentation des paramètres b et c indique une meilleure organisation atomique et une stabilisation de la structure. La différence notable entre les paramètres a et b à cette température reflète une certaine anisotropie dans la structure orthorhombique. Cette température permet l'optimisation de la structure cristalline, rendant  $LaFeO_3$  plus homogène tout en maintenant une certaine distorsion dans le réseau.
3. Par contre à la température  $1000^\circ C$ , l'échantillon  $LaFeO_3$  continue d'améliorer sa cristallinité, avec des paramètres cristallins de :  $a=5.5625 \text{ \AA}$ ,  $b=7.8654 \text{ \AA}$ ,  $c=5.5979 \text{ \AA}$ , donnant un volume de cellule de  $244.91 \text{ \AA}^3$ . Cette température favorise une structure plus stable et moins distordue, avec une augmentation générale du volume de la cellule unitaire. Les valeurs de b et c augmentent, suggérant que la structure orthorhombique atteint une configuration plus stable avec moins de contraintes internes. Cependant, la stabilité à haute température nécessite un contrôle précis pour éviter des réactions secondaires ou des déviations de phase.

En conclusion, à  $650^\circ C$ , la structure est encore en phase de développement avec une certaine distorsion. Alors à  $850^\circ C$ , la structure devient plus homogène et optimisée, tandis qu'à  $1000^\circ C$ ,  $LaFeO_3$  atteint une stabilité maximale avec une cristallinité accrue.

Cependant, le contrôle précis des conditions de calcination est crucial pour éviter d'éventuelles perturbations ou des phases secondaires indésirables. Il est intéressant de noter que les résultats obtenus pour  $LaFeO_3$  présentent des similitudes avec ceux observés pour le système  $Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  et  $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  [6].

Dans les deux cas, l'augmentation de la température de calcination conduit à une croissance significative de la taille des cristallites, ainsi qu'à une amélioration de la cristallinité et de la stabilité structurale. Ces tendances confirment l'importance du contrôle de la température de calcination pour optimiser les propriétés cristallines et morphologiques des matériaux céramiques complexes.

La figure IV.5 montre l'évolution des paramètres de maille de  $LaFeO_3$  en fonction de la température de recuit, avec des valeurs comprises entre 650°C et 1000°C. Cette variation des paramètres cristallins met en évidence des modifications structurales importantes liées à l'augmentation de la température de recuit selon le tableau IV.3 :

- Paramètre "a" reste pratiquement constant avec l'augmentation de la température. Cela peut indiquer que l'axe correspondant subit peu de distorsions, ce qui pourrait être attribué à une stabilité relative de la configuration atomique sur cet axe dans la phase orthorhombique.
- Paramètre "b" montre une augmentation significative à partir de 850°C, atteignant un pic à 1000°C. Ce comportement reflète une relaxation des contraintes cristallines le long de cet axe, probablement due à un réalignement des octaèdres  $FeO_6$  au sein de la structure pérovskite. L'augmentation de "b" pourrait également être liée à une expansion thermique qui devient plus prononcée à ces températures élevées.
- Paramètre "c", en revanche, diminue de manière notable avec la température de recuit, passant d'une valeur maximale à 650°C à une valeur plus faible à 1000°C. Cette contraction de l'axe "c" pourrait s'expliquer par une réorganisation interne de la structure cristalline, où les interactions entre les couches  $LaFeO_3$  deviennent plus compactes à haute température.

**Tableau IV.3 : Paramètres Cristallins et Volume de la Cellule Unitaire de  $LaFeO_3$  en Fonction de la Température de Calcination.**

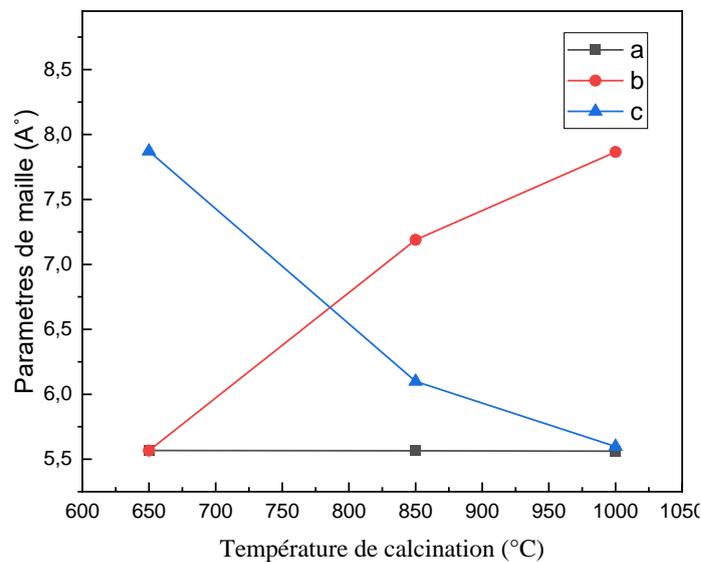
Température de calcination (°C)	Paramètre a (Å)	Paramètre b (Å)	Paramètre c (Å)	Volume de la cellule (Å <sup>3</sup> )
650 °C	5.5675	5.5659	7.8711	243.910Å <sup>3</sup>
850 °C	5.5653	7.1890	6.0989	244.011Å <sup>3</sup>
1000 °C	5.5625	7.8654	5.5979	244.911Å <sup>3</sup>

En constate que l'évolution des paramètres de maille de la pérovskite  $LaFeO_3$  en fonction de la température indique un comportement anisotrope marqué, caractérisé par des changements distincts le long des différents axes cristallins selon la figure IV.5.

Ce comportement est typique des matériaux à structure orthorhombique, où chaque paramètre de maille réagit différemment sous l'effet de la température.

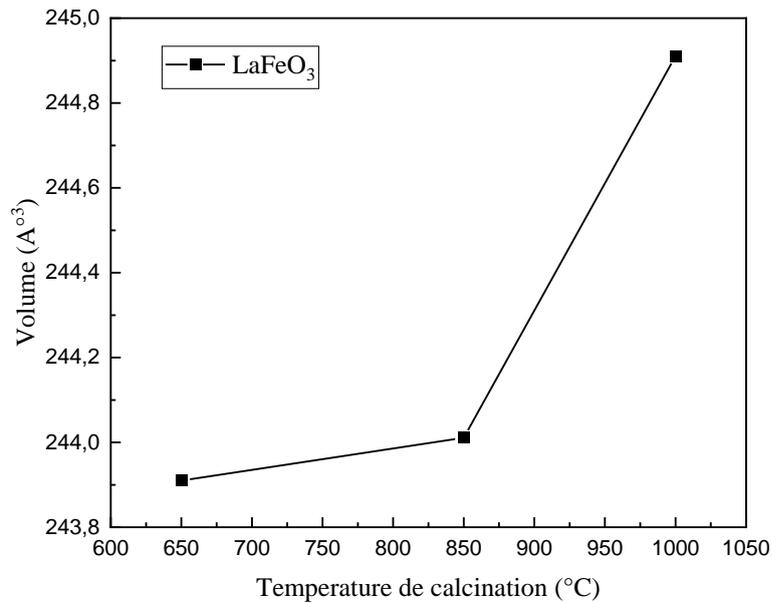
À haute température, la structure devient plus symétrique, tout en maintenant une certaine stabilité le long de l'axe "a". Cette réorganisation structurale pourrait avoir un impact direct sur les propriétés fonctionnelles du matériau, telles que son activité photocatalytique et ses propriétés électroniques.

Dans une étude menée par Lufaso et Woodward [7], il a été démontré que les distorsions structurales dans les pérovskites, telles que l'inclinaison octaédrique et l'ordre des cations, ont un impact significatif sur l'anisotropie des paramètres de réseau. Ces résultats s'alignent sur le comportement observé dans nos échantillons de  $LaFeO_3$ , où des variations dépendant de la température des paramètres du treillis ont été notées, confirmant ainsi l'influence de la température de calcination sur l'anisotropie structurale des pérovskites.



**Figure IV.5 : Évolution des paramètres de maille de  $LaFeO_3$  en fonction de la température de recuits.**

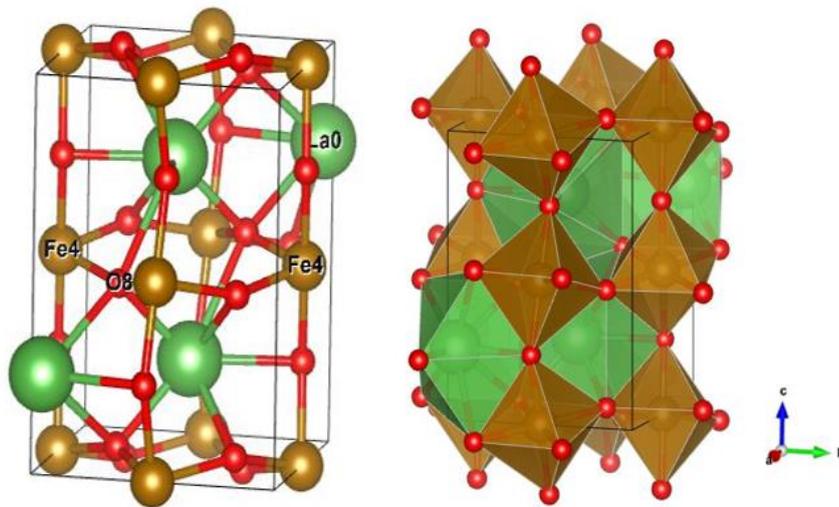
La figure IV.6 présente la variation du volume de la maille cristalline de  $LaFeO_3$  en fonction de la température de recuit, couvrant un intervalle de températures de 650°C à 1000°C. Le volume de la maille cristalline à 650°C est relativement stable, à environ 243,9 Å<sup>3</sup>. Cependant, à mesure que la température de calcination augmente, une légère expansion est observée à 850°C, portant le volume à environ 244,2 Å<sup>3</sup>. Cette augmentation est généralement liée à une relaxation thermique des distorsions structurales, permettant aux ions de se repositionner dans la maille cristalline, tout en restant dans la phase orthorhombique.



**Figure IV.6 : Variation du volume de la maille cristalline de  $LaFeO_3$  en fonction de la température de recuit**

Lorsque la température atteint  $1000^{\circ}C$ , une augmentation du volume est observée, atteignant  $244,9 \text{ \AA}^3$ . Ce changement peut être attribué à une transition cristallographique importante, où le matériau pourrait subir une réorganisation interne de ses atomes, entraînant une augmentation notable de l'espace interatomique et donc du volume global de la maille.

Cette augmentation significative du volume à haute température est cohérente avec l'évolution des paramètres de maille observée précédemment, où des distorsions plus symétriques prennent place dans la structure orthorhombique confirmé par la présentation des ortho ferrite de  $LaFeO_3$  par le software VESTA de la figure IV.7.



**Figure IV.7 : Schématisation des ortho ferrite de  $LaFeO_3$  par le software VESTA.**

Ce phénomène d'expansion thermique peut également avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques et optiques du matériau, rendant  $LaFeO_3$  plus apte à des applications fonctionnelles, telles que la photocatalyse ou l'électronique haute température.

➤ **Effet de Température de recuit sur la taille des cristallites de  $LaFeO_3$**

L'identification des phases par la diffraction des rayons X repose principalement sur les positions des raies dans un profil de diffraction et dans une certaine mesure sur les intensités relatives de ces raies.

Cependant, les formes des raies contiennent des informations supplémentaires et souvent précieuses. En particulier la largeur de la raie est une mesure de l'amplitude des oscillations thermiques des atomes dans leurs sites du réseau régulier.

La diminution de la taille des cristallites peut aussi causer l'élargissement de la raie. L'équation bien connue de **Scherrer** explique l'élargissement de la raie en termes de divergence du faisceau incident, ce qui permet de satisfaire la condition de **Bragg** pour les plans de diffraction non-adjacents.

Une fois les effets instrumentaux sont exclus, la taille des cristallites est aisément calculée en fonction de la largeur de la raie (spécifiée comme la largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'intensité maximale de la raie), sa position et la longueur d'onde des RX utilisée. Les différentes tailles des cristallites dans les composés et  $LaFeO_3$  sont déterminées à partir de la formule de **Scherrer** et sont regroupées dans le tableau IV.4.

*Tableau IV.4 : Différentes tailles des cristallites.*

Température de calcination (°C)	650	850	1000
Taille des cristallites (nm)	31.285	95.23	148.9

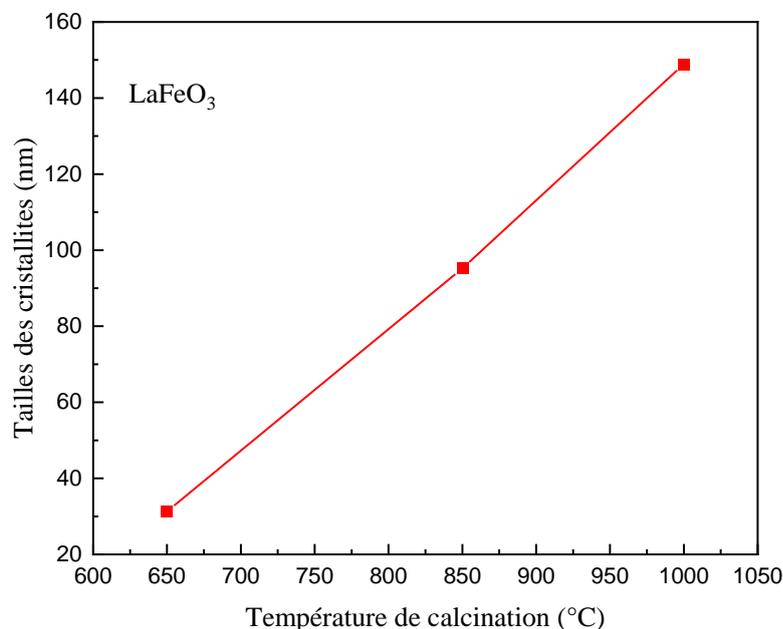
Avec l'augmentation de la température de calcination de la pérovskite  $LaFeO_3$ , la taille des cristallites montre une croissance significative, reflétant une amélioration de la cristallinité et de la stabilité structurale selon la figure IV.8.

À 650°C, la taille des cristallites, déterminée à l'aide du logiciel MAUD pour l'analyse de Rietveld, est relativement petite, atteignant seulement 31.285 nm, ce qui suggère une phase encore en développement.

Lorsque la température est augmentée à 850°C, la taille des cristallites triple pour atteindre 95.23 nm, indiquant une meilleure organisation atomique et une réduction des défauts.

Enfin, à la température 1000°C, la taille des cristallites continue de croître pour atteindre 148.9 nm, témoignant d'une cristallinité maximale et d'une structure bien stabilisée, ce qui souligne l'effet positif de la température sur la croissance des grains et la qualité cristalline du matériau.

Ces résultats seront confirmés par l'analyse de la morphologie des échantillons à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique permettra d'observer directement la taille des grains et la structure de surface, fournissant une validation supplémentaire des valeurs obtenues pour la taille des cristallites par le raffinement de Rietveld avec le logiciel MAUD. L'analyse MEB devrait révéler une croissance des grains cohérente avec l'augmentation de la taille des cristallites observée à travers les différentes températures de calcination, confirmant ainsi l'effet positif de la température sur la cristallinité et la stabilité structurale du  $LaFeO_3$ .



**Figure IV.8 : Taille des cristallites en fonction de température de recuit.**

#### IV.3.1.1.4. Modes Vibrationnels Raman de la Structure Orthorhombique Pnma

La structure orthorhombique Pnma de  $LaFeO_3$  confirmé par l'analyse DRX présentent une combinaison d'interactions complexes entre les vibrations des octaèdres  $FeO_6$  et les ions lourds ( $La^{3+}$ ), influençant directement leurs performances photocatalytiques et électroniques.

Alors, la **Spectroscopie Raman** a été utilisée pour caractériser les modes vibrationnels de nos matériaux élaborés. Cette technique est particulièrement sensible aux distorsions du réseau cristallin et permet de distinguer les phases structurales présentes dans les pérovskites et pour détecter les changements dans les octaèdres  $FeO_6$ . Donc, les modes Raman permettent de sonder la structure et d'évaluer les effets du désordre cristallin, des transitions structurales et des

vibrations atomiques, fournissant ainsi des informations essentielles pour l'optimisation des propriétés fonctionnelles.

Cette structure donne lieu à 24 modes vibrationnels actifs en Raman, décrits comme suit :

$$\Gamma_{\text{Raman}}=7A_g+5B_{1g}+7B_{2g}+5B_{3g}.$$

Ces notations correspondent aux symétries des modes Raman dans les cristaux, en lien avec la polarisation de la lumière incidente et diffusée. Elles sont utilisées dans le cadre de la spectroscopie Raman pour identifier les symétries des modes vibrationnels à travers des expériences de polarisation.

- **A<sub>g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub>, et B<sub>3g</sub>** : Ce sont des étiquettes de symétrie des modes vibrationnels dans les structures cristallines, définies par le groupe ponctuel de symétrie du cristal. Elles sont utilisées pour catégoriser les vibrations selon leur comportement sous rotation et réflexion (par rapport à des axes du cristal).
  - Les modes **A<sub>g</sub>** sont symétriques (non dégénérés) et souvent les plus intenses dans les spectres Raman.
  - Les modes **B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub>, et B<sub>3g</sub>** sont antisymétriques et décrivent des types spécifiques de vibrations dans des directions différentes.
- **axx, ayy, azz, axy, ayx, etc...** : Ces termes font référence aux éléments du tenseur de polarisation Raman. Ils indiquent les configurations de polarisation de la lumière incidente et diffusée utilisées pour mesurer les spectres Raman :
  - **axx, ayy, azz** : Ces configurations sont associées à des modes **A<sub>g</sub>**, où les directions de la polarisation sont parallèles aux axes cristallins (X, Y, Z).
  - **axy, ayx, axz, azx, ayz, azy** : Ces configurations sont liées aux modes antisymétriques (B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub>, B<sub>3g</sub>), où les directions de la polarisation sont croisées ou hors plan.

Les spectres Raman de LaFeO<sub>3</sub>, obtenus dans le cadre de cette étude, révèlent des caractéristiques spécifiques liées à sa structure orthorhombique selon la figure IV.9. Les modes Raman sont interprétés comme suit :

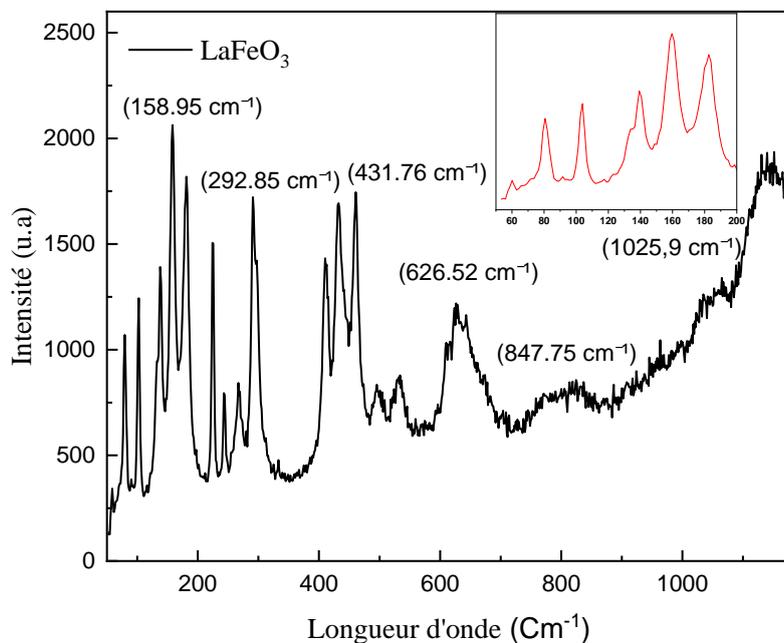
- **Modes à basses fréquences (< 200 cm<sup>-1</sup>)** : Les pics dans cette région (par exemple le pic 158.95 cm<sup>-1</sup>) sont dominés par les vibrations des ions La<sup>3+</sup>. Ces modes correspondent aux symétries A<sub>g</sub> ou E<sub>g</sub> et reflètent les interactions entre les ions lourds et le réseau cristallin.
- **Fréquences intermédiaires (200–600 cm<sup>-1</sup>)** : Le mode à 292.85 cm<sup>-1</sup> est attribué aux flexions ou inclinaisons des octaèdres FeO<sub>6</sub>. Un pic intense et large à 431.76 cm<sup>-1</sup> correspond aux déformations des octaèdres FeO<sub>6</sub>, marquant des effets de désordre

structural ou des interactions secondaires. À  $534.57\text{ cm}^{-1}$ , la vibration symétrique des liaisons Fe-O est observée, confirmant l'intégrité des octaèdres dans cette structure.

- **Modes haute fréquence ( $> 600\text{ cm}^{-1}$ )** : Les pics à  $626.52\text{ cm}^{-1}$  et  $784.22\text{ cm}^{-1}$  reflètent des vibrations complexes des octaèdres  $FeO_6$ , incluant des déformations hors plan et des transitions énergétiques spécifiques. Le mode à  $847.75\text{ cm}^{-1}$ , associé aux vibrations des liaisons La-O ou Fe-O, illustre l'interaction entre le réseau cristallin et les ions.
- **Vibrations haute énergie ( $> 1000\text{ cm}^{-1}$ )** : Les bandes larges et intenses à  $1025.9\text{ cm}^{-1}$  et  $1142.8\text{ cm}^{-1}$  suggèrent des processus non linéaires, tels que des effets de second ordre ou des combinaisons de modes Raman. Ces caractéristiques indiquent un désordre accru, potentiellement lié à l'environnement local des octaèdres  $FeO_6$ .

Ces résultats confirment que  $LaFeO_3$  présente des propriétés vibratoires uniques, influencées par sa structure orthorhombique et son environnement cristallin. Les modes Raman détectés illustrent les interactions complexes entre les ions  $La^{3+}$ , les octaèdres  $FeO_6$  et le désordre structural, qui jouent un rôle clé dans ses performances fonctionnelles. Ces observations fournissent des bases solides pour la compréhension et l'optimisation des propriétés photocatalytiques des pérovskites.

Des résultats Raman pour  $LaFeO_3$  (orthoferrite de lanthane) semblent cohérents avec la littérature disponible sur les orthoferrites ayant une structure orthorhombique de type  $Pnma$  [8].



**Figure IV.9 : Spectre Raman de  $LaFeO_3$  enregistré à température ambiante, montrant les modes vibrationnels caractéristiques.**

**IV.3.1.1.5. Etude Microscopique par MEB de la pérovskite  $LaFeO_3$** 

L'analyse par la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) offre une vue détaillée de la morphologie de surface et de la taille des grains, permettant d'évaluer l'impact de la température de recuit et de la substitution du cation A sur la structure micrographique. Cette analyse est un facteur déterminant de leurs propriétés fonctionnelles.

Trois échantillons de  $LaFeO_3$  ont été soumis à des températures de recuit : 650°C, 850°C et 1000°C. Les images MEB présentées sur la figure IV.10 ont été prises à trois niveaux de grossissement : 10µm, 1µm et 100nm, afin de fournir une vue détaillée de la morphologie des grains et de la porosité des échantillons.

Avec une observation générale à 10 µm et 1 µm, les images MEB des échantillons recuits montrent une morphologie très poreuse et granulée. Les particules de  $LaFeO_3$  sont bien cristallisées, ce qui indique une bonne formation de la phase pérovskite à toutes les températures de recuit étudiées. Les grains apparaissent clairement définis et la porosité est visible à ces niveaux de grossissement. D'autre part à Haute Résolution (un grossissement de 100 nm), des détails plus fins de la structure des grains et de la porosité sont observés. Ces observations sont cohérentes avec les résultats trouvés dans la littérature pour les ortho ferrites de  $LaFeO_3$ . Alejandro F. Manchón-Gordón et al [9] ont rapporté une morphologie similaire pour  $LaFeO_3$  recuit à des températures comparables, avec une structure granulée et une porosité notable à des niveaux de grossissement similaires.

À température de 650°C, les grains sont de petite taille et la porosité est élevée. Ces derniers semblent mal coalescés, indiquant une faible mobilité atomique à cette température de recuit.

Une augmentation notable de la taille des grains est observée pour l'échantillon de 850°C par rapport à l'échantillon recuit à 650°C. La porosité diminue, ce qui suggère une meilleure coalescence des grains et une densification du matériau.

Les grains atteignent leur taille maximale à 1000°C parmi les trois échantillons. La porosité est significativement réduite, et les grains sont bien formés et cristallisés. Cela démontre une mobilité atomique accrue, favorisant la croissance des grains et la réduction des vides.

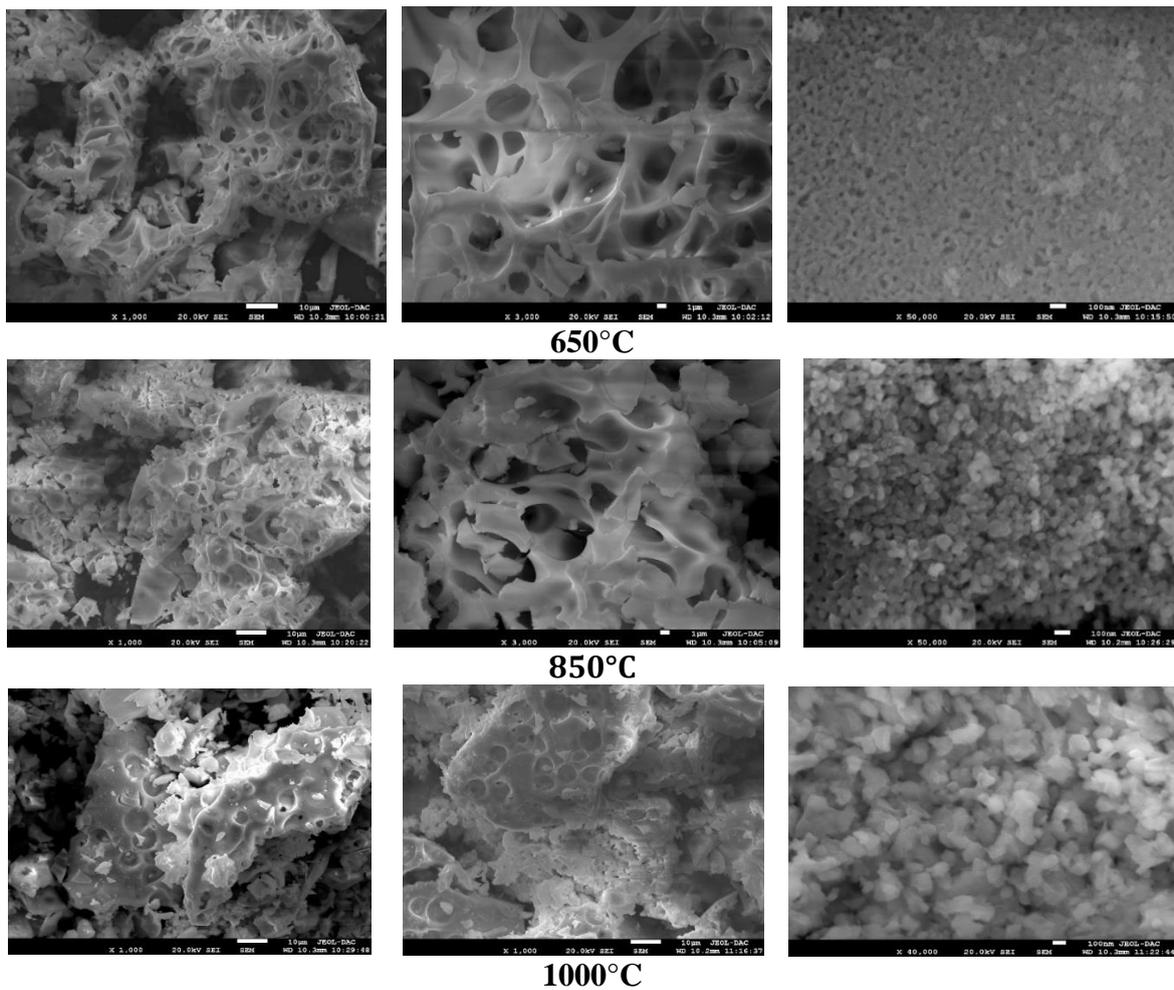
L'augmentation de la température de recuit entraîne les modifications morphologiques suivantes :

1. Croissance des Grains : La taille des grains de  $LaFeO_3$  augmente avec la température de recuit. À 1000°C, les grains sont les plus grands, ce qui est attribué à une diffusion atomique plus rapide et à une coalescence améliorée des grains.
2. Réduction de la Porosité : La porosité diminue avec l'augmentation de la température de recuit. À 650°C, les échantillons montrent une porosité élevée, tandis qu'à 1000°C, la

porosité est significativement réduite, indiquant une densification accrue du matériau.

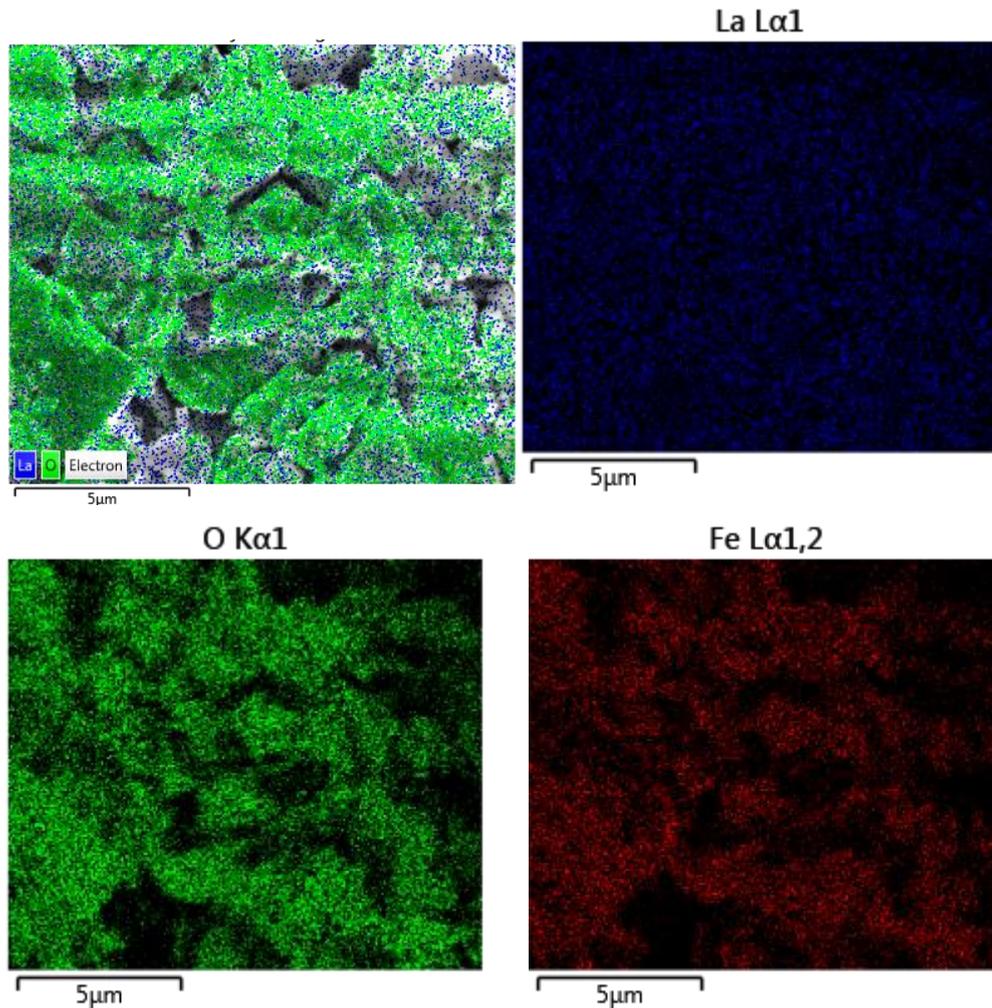
Les résultats montrent que la température de recuit a un impact crucial sur la morphologie des échantillons de  $LaFeO_3$ . Des températures de recuit plus élevées favorisent la croissance des grains et réduisent la porosité, ce qui peut améliorer les propriétés fonctionnelles de  $LaFeO_3$  pour des applications spécifiques. Ces observations fournissent des informations précieuses pour l'optimisation des conditions de synthèse des pérovskites.

Ces résultats détaillés sur la morphologie des échantillons de  $LaFeO_3$  devraient fournir une base solide pour comprendre les relations entre les conditions de traitement et les propriétés morphologiques de ce matériau.



**Figure IV.10. Micrographie MEB de la pérovskite  $LaFeO_3$  à différentes températures de calcination.**

Une cartographie X a été réalisée en EDS sur les éléments lanthane, fer et oxygène (voir la figure IV.11). Cette analyse montre l'homogénéité de dispersion des éléments dans la structure pérovskite  $LaFeO_3$ .



**Figure IV.11 : Cartographies X réalisées en EDS sur la pérovskite  $LaFeO_3$  élaborée par voie citrate.**

#### IV.3.1.1.6. Analyse par Énergie Dispersive des Rayons X (EDX)

L'Analyse par Énergie Dispersive des Rayons X (EDX) est utilisée pour déterminer la composition élémentaire des matériaux. Cette technique permet d'identifier et de quantifier les éléments présents dans les pérovskites, en confirmant la substitution du cation A (Sr ou La) dans la structure. L'analyse EDX permet également de vérifier l'homogénéité des échantillons et d'évaluer la répartition des éléments dans la matrice. Cette caractérisation est essentielle pour corréler la composition chimique avec les propriétés structurales et fonctionnelles des pérovskites.

L'analyse des résultats EDX est présentée sur le tableau IV.5 et figure IV.12 pour la pérovskite  $LaFeO_3$ . Elle montre une évolution des proportions atomiques des éléments La, Fe et O en fonction de la température de recuit ( $650^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ ), tout en conservant une structure orthorhombique appartenant au groupe d'espace  $Pnma$ .

Ces variations influencent significativement la chimie du matériau et ses propriétés physiques, en lien avec les processus thermiques et les défauts cristallins.

Par conséquent, à **650°C**, les proportions en éléments indiquent un rapport O/Fe de 2.89, légèrement inférieur à la valeur théorique attendue de 3. Cette déficience en oxygène peut être attribuée à la présence de lacunes d'oxygène dans la structure, typiques des conditions de recuit à basse température où la cristallisation est encore incomplète.

La structure orthorhombique à cette température est marquée par des distorsions significatives des octaèdres  $FeO_6$ , engendrées par des contraintes structurales. Ces distorsions impactent négativement les propriétés électroniques et photocatalytiques du matériau, réduisant la mobilité des porteurs de charge (électrons et trous). Par conséquent, à cette température, le  $LaFeO_3$  présente une stœchiométrie et une cristallinité suboptimales.

Par contre à la température **850°C**, les résultats révèlent une amélioration notable de la composition chimique, avec des proportions presque stœchiométriques (La : 20.0 % at., Fe : 19.9 % at., O : 59.1 % at.), conduisant à un rapport O/Fe proche de 2.97. Cela reflète une réduction significative des lacunes d'oxygène et des distorsions octaédriques par rapport à 650°C.

Cette température semble idéale pour stabiliser la structure orthorhombique en minimisant les défauts, tout en augmentant la cristallinité. Une telle configuration favorise des propriétés électroniques et photocatalytiques optimales, en raison de l'amélioration de la mobilité des porteurs de charge et de la réduction des interactions électrostatiques perturbatrices au sein de la structure. En termes de performances, cette température de recuit semble offrir le meilleur équilibre entre stabilité chimique et activité catalytique.

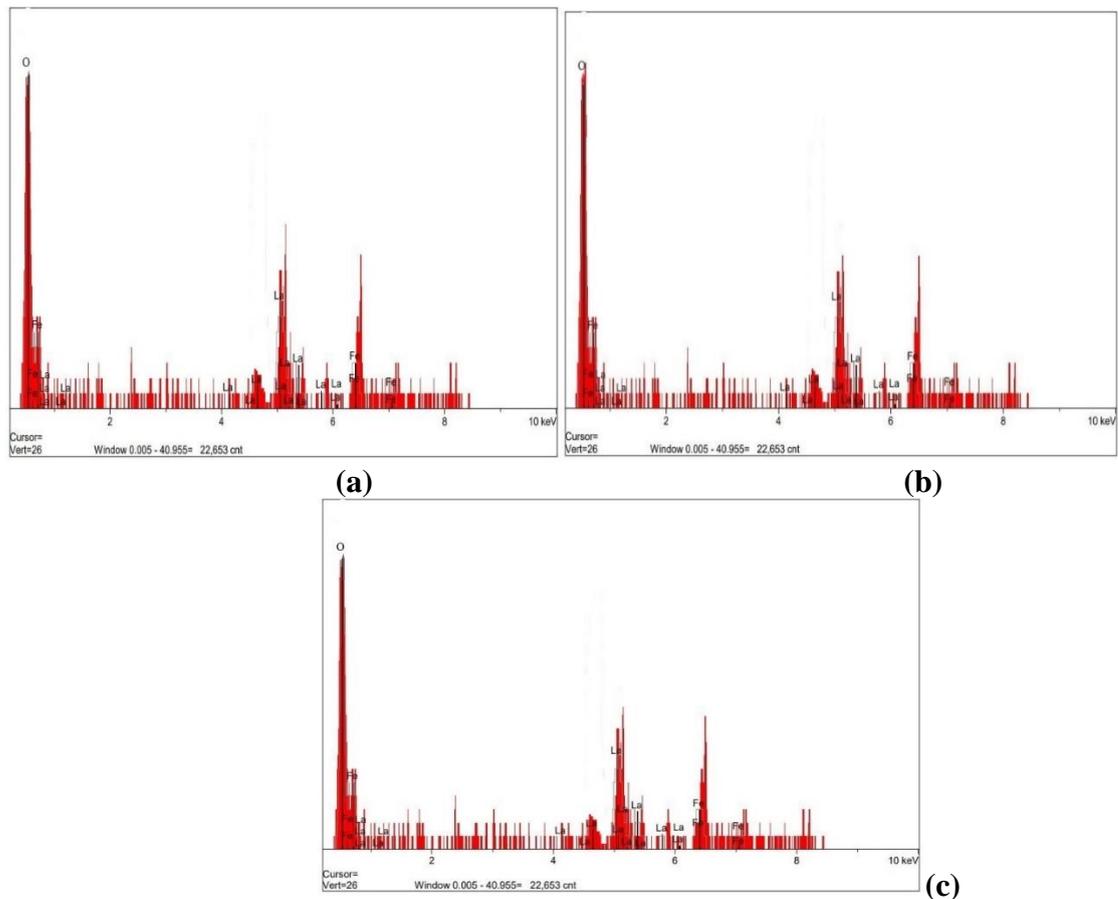
Par contre à **1000°C**, bien que la cristallinité continue de s'améliorer, les proportions atomiques montrent une légère déficience en oxygène, avec un rapport O/Fe de 2.94. Cette diminution du rapport O/Fe est due à la formation accrue de lacunes d'oxygène, conséquence d'une activation thermique plus importante.

De plus, une surconcentration de lanthane (La : 20.5 % at.) et une sous-stœchiométrie en oxygène (%O = 58.0) indiquent une tendance à la déséquilibration chimique à haute température. Ces lacunes d'oxygène peuvent néanmoins augmenter la concentration des porteurs de charge ( $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{4+} + \text{électron}$ ), améliorant potentiellement la conductivité électronique, mais au détriment de la stabilité chimique et de l'efficacité photo-catalytique à long terme.

En résumé, les résultats mettent en évidence une évolution significative des propriétés chimiques et structurales de  $LaFeO_3$  en fonction de la température de recuit. La pérovskite élaborée à  $650^\circ C$  conserve des défauts notables, limitant ses performances. À  $850^\circ C$ , les propriétés chimiques et cristallines sont optimales, avec un équilibre entre faible taux de défauts et stabilité structurale. Enfin, La structure  $LaFeO_3$  calciné à  $1000^\circ C$ , bien que la cristallinité s'améliore encore, les lacunes d'oxygène augmentent, ce qui pourrait compromettre certaines propriétés catalytiques et chimiques. Donc la température  $850^\circ C$  semble être la température de recuit idéale pour maximiser les performances de  $LaFeO_3$  tout en maintenant sa stabilité chimique et structurale.

**Tableau IV.5. Composition atomique et rapport O/Fe de  $LaFeO_3$  selon la température de recuit.**

Température ( $^\circ C$ )	La (% at.)	Fe (% at.)	O (% at.)	Rapport O/Fe
650	19.8	20.6	59.6	2.89
850	20.0	19.9	59.1	2.97
1000	20.5	19.7	58	2.94



**Figure IV.12 : Spectre EDX de l'oxyde pérovskite  $LaFeO_3$  calciné à : (a)  $650^\circ C$ , (b)  $850^\circ C$  et (c)  $1000^\circ C$ .**

### IV.3.1.1.7. Propriétés Optique par UV-Visible

Nous évaluons les propriétés optiques, y compris la bande interdite (gap), pour comprendre comment les variations du cation A influencent les propriétés photo-catalytiques et optiques des pérovskites synthétisées.

Les largeurs de bande gap pour tous les oxydes mixtes a été calculé d'une méthode graphique à partir le spectre d'absorbance et l'énergie photonique à l'aide de l'équation suivante.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h\nu$  est l'énergie photonique,  $E_g$  est l'énergie de bande gap, A est une constante qui est différente pour différents types de transitions, indiquée par différentes valeurs de n ( $n = 1/2, 2, 3/2$  ou 3 pour les transitions électroniques directes autorisées, indirectes autorisées, directes interdites et indirectes interdites, respectivement).

Il existe de relation pour calculer la transmittance partir d'absorption et la méthode de Bouguer-Lambert-Beert [3].

$$\text{Transmittance (\%)} = 100 - \text{Absorption}$$

- Si la transmittance a été exprimé en pourcentage, le coefficient d'adsorption  $\alpha$  est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T} \right)$$

- Alors on détermine la densité optique et on trace (Do)<sup>2</sup> en fonction de l'Energie.

$$Do = (\alpha h\nu)d = \ln \left( \frac{100}{T} \right)$$

$$\text{Energie (eV)} = h\nu \frac{1240}{\lambda}$$

Cette étude vise à fournir une analyse comparative des pérovskites SrFeO<sub>3</sub> et LaFeO<sub>3</sub> élaborés par voie citrate, en mettant en lumière les effets de la substitution du site A sur leurs propriétés. En examinant les résultats obtenus à trois températures de recuit différentes, nous cherchons à identifier les influences spécifiques du cation A sur la structure cristalline, les caractéristiques chimiques, et les propriétés optiques des matériaux.

Cette analyse comparative permettra de mieux comprendre comment la variation du site A dans les pérovskites affecte leurs performances et leurs applications potentielles, en apportant des éclairages précieux pour l'optimisation des conditions de préparation et d'utilisation.

D'après le tracé du Tauc [3], les mesures de l'énergie de la bande interdite (énergie de gap) pour la pérovskite LaFeO<sub>3</sub> calciné à différentes températures montrent une augmentation de l'énergie de gap avec l'élévation de la température de calcination, passant de 2.712 eV à 650°C à 2.755 eV à 1000°C (voir le tableau IV.6).

Cette augmentation progressive de l'énergie de gap, correspondant à des longueurs d'onde d'absorption respectives de 416,10 nm, 411,96 nm, et 401,29 nm, peut être attribuée à une réduction de la taille des particules à mesure que la température de calcination augmente.

En effet, la relation inverse entre la taille des particules et l'énergie de gap est due à l'effet de confinement quantique, où les particules les plus petites possèdent des énergies de gap plus élevées. Ces derniers favorisent l'absorption de photons de plus haute énergie, ce qui est crucial pour les applications photocatalytiques telles que la dégradation du bleu de méthylène.

Les particules de LaFeO<sub>3</sub> calcinées à des températures plus élevées générant des énergies de gap plus élevées permettent une meilleure séparation des paires électron-trou sous irradiation lumineuse, améliorant ainsi l'efficacité photocatalytique.

De plus, la structure orthorhombique de la pérovskite LaFeO<sub>3</sub> peut également influencer ses propriétés optiques et électroniques. Ainsi les modifications structurales et la distribution des défauts pouvant contribuer aux variations observées de l'énergie de gap.

En conclusion, les résultats indiquent que l'augmentation de la température de calcination réduit la taille des particules et augmente l'énergie de gap, optimisant ainsi la structure pérovskite LaFeO<sub>3</sub> pour des applications photocatalytiques où l'absorption de photons de haute énergie est essentielle.

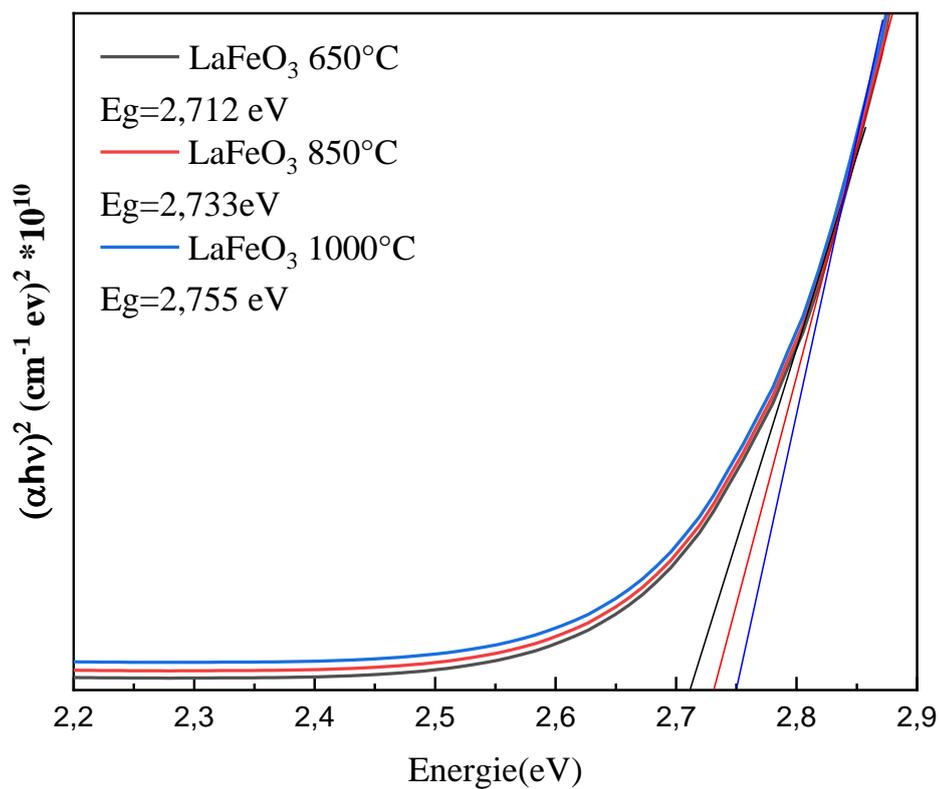
**Tableau IV.6 : Dépendance de l'énergie de la bande interdite en fonction des températures de calcination.**

Température de calcination	650°C	850°C	1000°C
Energie de gap (eV)	2.712	2.733	2.755

Le tableau IV.7 résume les valeurs d'énergie de gap pour LaFeO<sub>3</sub> obtenues par diverses méthodes expérimentales et théoriques. La figure IV.13 représente le tracé de Tauc pour l'évaluation de la bande interdite optique des nanoparticules pures de la pérovskite LaFeO<sub>3</sub> calciné à 650°C, 850°C et 1000°C. Les résultats montrent que l'énergie de gap mesurée dans notre étude est d'ordre de 2.733 eV pour la pérovskite LaFeO<sub>3</sub> élaboré par la voie citrate est relativement proche des valeurs rapportées dans la littérature. Cette similarité confirme la cohérence des résultats et contribue à une meilleure compréhension des propriétés optiques de la pérovskite LaFeO<sub>3</sub>.

**Tableau IV.7 : Energie de gap partir de différent article.**

Auteurs	Méthodes	Energie de gap
<b>Cette étude</b>	Sol gel	2.733 eV
<b>Mark D Scafetta and al [10]</b>	Théorique (DFT)	2.34 eV
<b>Roberto Köferstein and al [11]</b>	Décomposition	2.65 eV
<b>I. R. Shein and al [12]</b>	Théorique	2.58



**Figure IV.11 : Tracé de Tauc pour l'évaluation de la bande interdite optique des nanoparticules pures de la pérovskite LaFeO<sub>3</sub> calciné à 650°C, 850°C et 1000°.**

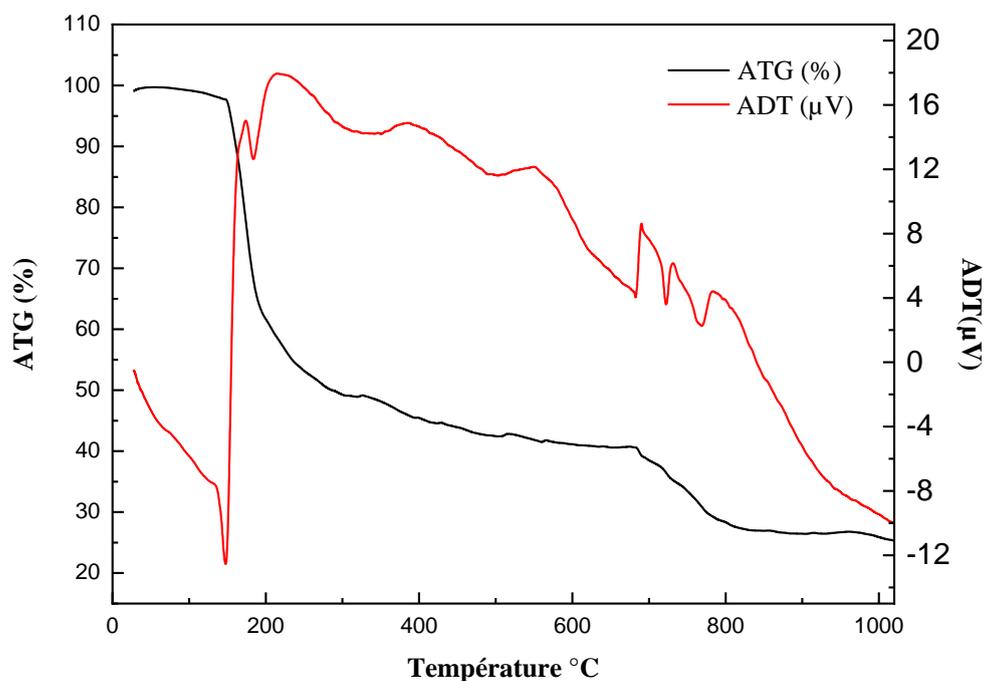
### IV.3.1.2. Caractérisations de la Pérovskite $SrFeO_3$

#### IV.3.1.2.1. Analyse Thermique (ATG)

Dans le but d'estimer la température de calcination permettant l'obtention d'une pérovskite bien cristallisée, le précurseur  $SrFeO_3$  a été analysé par thermogravimétrie (ATG). Le résultat obtenu est représenté sur la figure IV.14. L'analyse des thermogrammes ATG et ADT des précurseurs de  $SrFeO_3$  permet de distinguer plusieurs phases thermiques :

1. Phase initiale (20°C à 200°C) : Une perte de masse significative est observée, probablement due à la désorption de l'eau physiquement adsorbée à la surface de l'échantillon ainsi qu'à l'élimination de l'eau de cristallisation. La courbe ADT montre un pic endothermique net autour de 150-200°C, lié à cette désorption.
2. Phase intermédiaire (200°C à 400°C) : Une diminution continue de la masse suggère la décomposition d'intermédiaires de phases tels que les carbonates ou hydroxydes, ainsi que la possible élimination de résidus organiques. Cette étape est accompagnée d'une transition thermique sur la courbe ADT, bien que moins prononcée.
3. Phase de transition (400°C à 650°C) : La perte de masse pourrait être due à la décomposition de composés volatils ou à la libération de  $CO_2$  provenant des carbonates. Une stabilisation progressive de la masse indique une cristallisation progressive de  $SrFeO_3$ . Sur la courbe ADT, un pic thermique autour de 650°C correspond à une transition thermique associée à cette formation cristalline.
4. Phase de transition à haute température (650°C à 1000°C) : La stabilisation de la masse au-delà de 650°C indique la formation d'une phase plus stable. La courbe ADT montre trois pics entre 600°C et 800°C, qui pourraient être liés à des transformations thermiques diverses. Une transition thermique plus marquée autour de 850°C pourrait correspondre à une réorganisation structurale stabilisante.

Ces observations permettent de déduire les différentes étapes thermiques traversées par les précurseurs de  $SrFeO_3$  avant d'atteindre une structure cristalline stable.



**Figure IV.12 : Courbe ATG, ATD du précurseur  $SrFeO_3$ .**

Pour interpréter précisément ces pics, il serait utile de croiser ces données avec les analyses complémentaires comme la diffraction des rayons X (DRX) avant et après le traitement thermique, ainsi qu'une analyse des phases présentes à ces températures spécifiques.

Par conséquent, ces trois pics suggèrent qu'il y a des événements thermiques importants qui se produisent entre  $600^{\circ}C$  et  $800^{\circ}C$ , probablement liés à des transitions de phase ou à la décomposition de phases secondaires. Une analyse plus approfondie avec d'autres techniques ci-dessous pourrait nous aider à mieux comprendre la nature exacte de ces événements.

#### IV.3.1.2.2. Analyse par Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges en transmission des précurseurs de la pérovskite  $SrFeO_3$  préparés par voie citrate avant calcination sont représentés dans la figure IV.15. L'analyse spectroscopique FTIR du composé synthétisé révèle plusieurs pics caractéristiques.

Le pic à  $3466\text{ cm}^{-1}$  suggère la présence de groupes hydroxyles ( $-OH$ ), probablement des molécules d'eau dues à l'hydratation des nitrates métalliques.

Le pic à  $2945\text{ cm}^{-1}$  indique des vibrations d'étirement des groupes carbonyle ( $-C=O$ ) ou acide carboxylique ( $-C-OH$ ) des citrates.

Les pics autour de  $2670\text{ cm}^{-1}$  peuvent correspondre à des vibrations d'étirement du groupe carbonyle ( $-C=O$ ) de l'acide citrique indiquant la coordination des ions métalliques par les ligands.

Le pic à  $2358\text{ cm}^{-1}$  suggère des vibrations d'étirement de l'acide carboxylique ( $-C-OH$ ) de l'acide citrique ou des molécules d'eau.

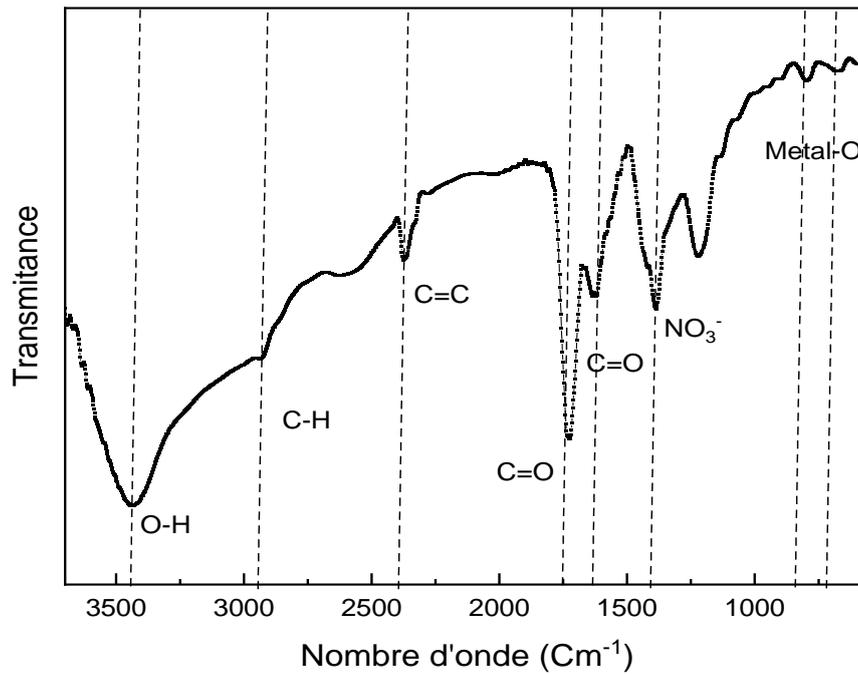


Figure IV.13. Spectre IR de précurseur  $SrFeO_3$  avant calcination.

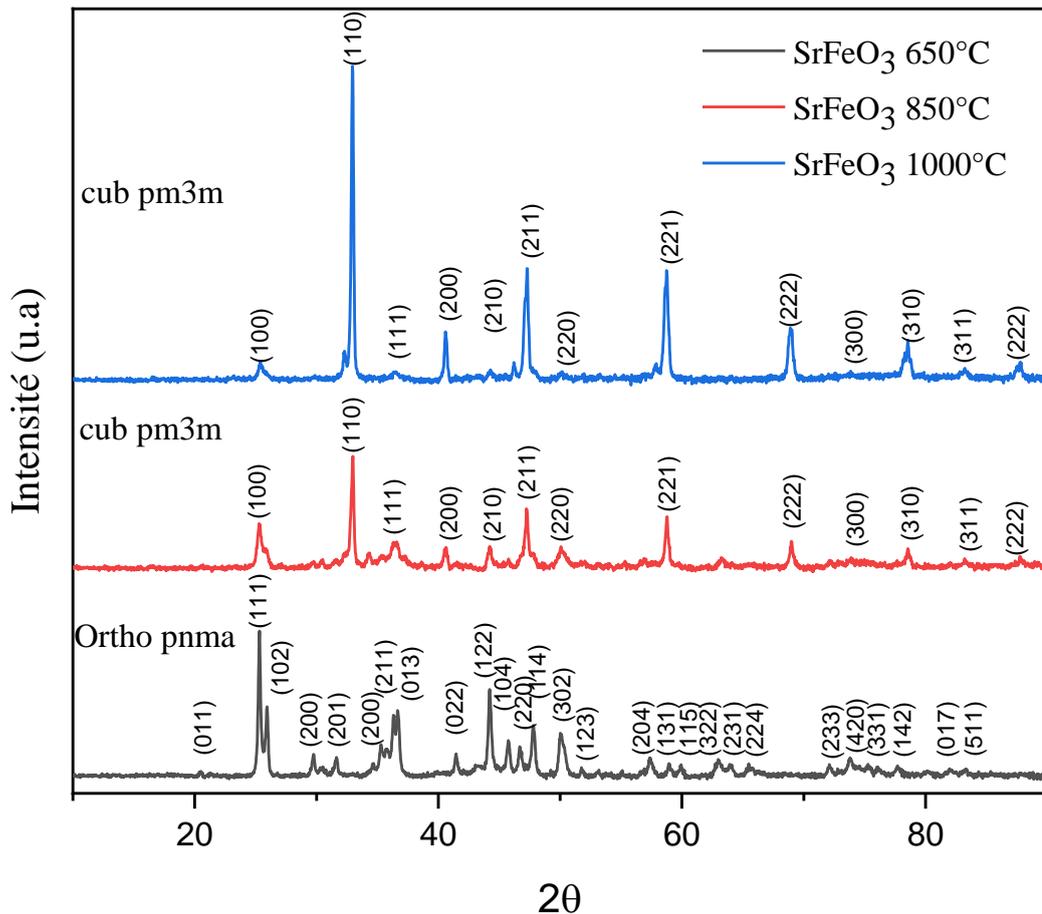
#### IV.3.1.2.3. Analyse Structurale par Diffraction des Rayons X de la Structure $SrFeO_3$ en Fonction de la Température de recuit

Afin d'identifier la nature cristalline et l'effet de la température de calcination sur la structure de la pérovskite synthétisée, une analyse par DRX a été effectuée à différentes températures à savoir : 650°C, 850 et 1000°C comme la montre la figure IV.16.

Le logiciel HighScore expert et le programme MAUD [5] ont été utilisés pour le raffinement Rietveld. Ainsi que l'identification des phases, le calcul des paramètres de maille, leur schématisation et l'évaluation des tailles de grains sont effectués à l'aide de logiciel VESTA [13]. Cette étude fournit des insights sur l'impact de la température de calcination sur la qualité cristalline du  $SrFeO_3$  et recommande des stratégies pour optimiser les conditions de préparation afin d'améliorer la performance photocatalytique du matériau. Après l'analyse des diffractogrammes, on constate la présence de raies bien définies ce qui prouve que les échantillons sont bien cristallisés. Les analyses par diffraction des rayons X, couplées à des raffinements Rietveld via le programme MAUD, ont révélé une transition de phase significative du  $SrFeO_3$  en fonction de la température de recuit.

A la température 650°C, la structure cristalline identifiée est orthorhombique, appartenant au groupe d'espace  $Pnma$ . Cette structure est schématisée sur la figure IV.17. Elle est souvent observée à des températures plus basses et caractérisée par une distorsion importante des octaèdres  $FeO_6$  [14], induisant une asymétrie qui se traduit par des propriétés électroniques et structurales

distinctes. En revanche, la pérovskite  $SrFeO_3$  élaborée à des températures plus élevées (850°C et 1000°C) adopte une structure cubique symétrique avec un groupe d'espace de Pm-3m indexé par la fiche ASTM n°00-040-0905 et l'orientation préférentielle des pics est vers le plan (110) [15]. Le schéma de la maille élémentaire obtenu après la simulation est présenté sur la figure IV.18. Cette transition de l'orthorhombique vers le cubique avec l'augmentation de la température est typique des matériaux pérovskites et est largement attribuée à la relaxation thermique des distorsions octaédriques, menant à une configuration cristalline plus stable et moins contrainte [16]. Les résultats ATG/ADT sont cohérents avec les transitions de phases observées par DRX. La perte de masse et les transitions thermiques observées sur les courbes correspondent aux transformations structurales du  $SrFeO_3$ , qui passe de la phase orthorhombique (Pnma) à 650°C à la phase cubique (Pm-3m) à 850°C et 1000°C. Cela souligne l'importance du contrôle thermique dans la synthèse des matériaux pérovskites pour obtenir la phase cristalline désirée.



**Figure IV.14. Diffractogrammes des rayons X de la pérovskite  $SrFeO_3$  élaborée par voie citrate à différentes températures de recuits.**

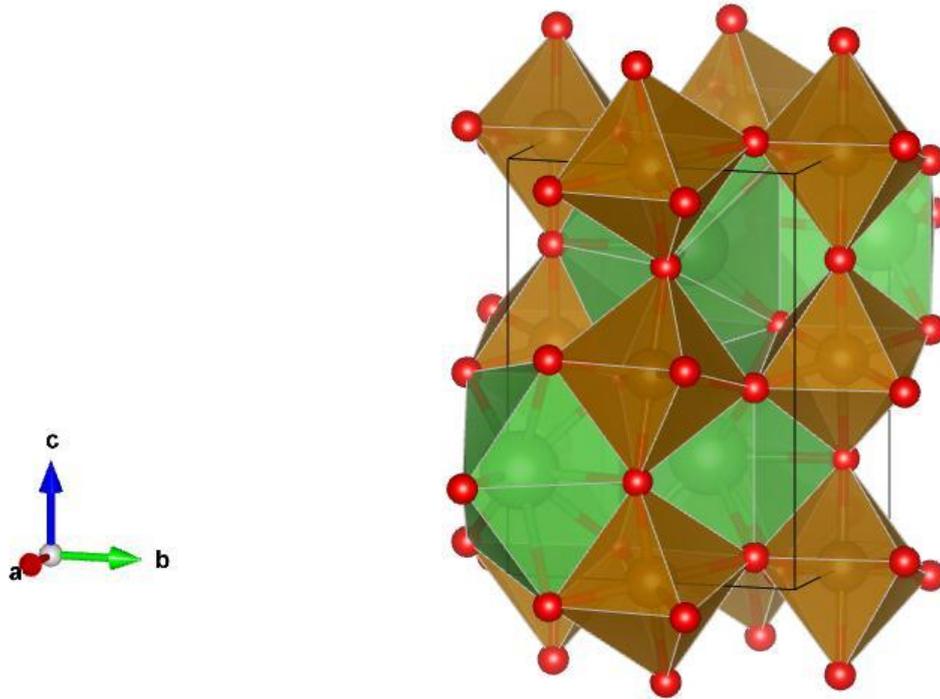


Figure IV.15 : Schématisation de la structure orthorhombique de la pérovskite  $SrFeO_3$  élaborée à la température  $650^\circ C$ .

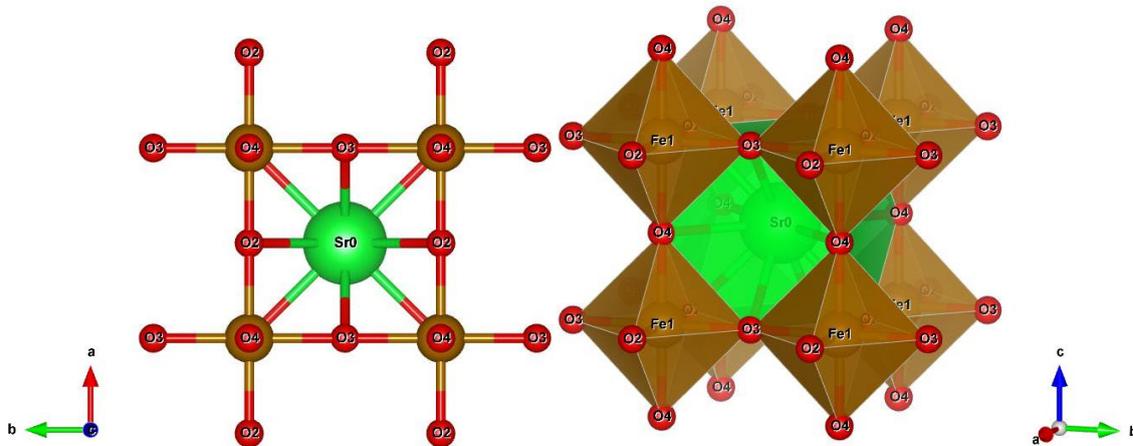


Figure IV.16 : Schématisation de la structure cubique de la pérovskite  $SrFeO_3$  élaborée à la température  $850^\circ C$  et  $1000^\circ C$ .

#### ➤ Effet de la Température de Calcination sur les Paramètres Cristallins de $SrFeO_3$

L'augmentation de la température de calcination montre une amélioration progressive de la cristallinité et de la stabilité structurale influe sur l'évolution des paramètres cristallins de la pérovskite  $SrFeO_3$ . Le tableau IV.8 regroupe les différents paramètres cristallins et le volume de la maille élémentaire de la pérovskite élaborée  $SrFeO_3$ .

En constate qu'à la température  $650^\circ C$ , la structure cristalline identifiée est orthorhombique avec un volume de la maille élémentaire de l'ordre de  $268.97 \text{ \AA}^3$ . Par contre à des températures

plus élevées (850°C et 1000°C) la pérovskite SrFeO<sub>3</sub> élaborée présente une structure cubique symétrique des volumes de maille plus petits (de l'ordre de 58.86Å<sup>3</sup>). Cette transition de l'orthorhombique vers le cubique liée à l'augmentation de la température confirme la formation de la structure pérovskite SrFeO<sub>3</sub> avec une relaxation thermique des distorsions octaédriques, menant à une configuration cristalline plus stable et moins contrainte [16].

**Tableau IV.8 : Paramètres Cristallins et Volume de la Cellule Unitaire de SrFeO<sub>3</sub> en Fonction de la Température de Calcination.**

Température de calcination (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume de la cellule (Å <sup>3</sup> )
650 °C	5.75	5.84	8.01	268.97Å <sup>3</sup>
850 °C	3.86	3.86	3.86	57.51Å <sup>3</sup>
1000 °C	3.89	3.89	3.89	58.86Å <sup>3</sup>

➤ **Effet de la Température sur la Taille des Cristallites**

Un élargissement des pics dans certains cas pourrait être due à une variation de taille des cristallites. Ce facteur a été calculé en utilisant la formule de Debye-Scherrer. Les résultats obtenus à différentes températures de calcination (650°C, 850°C et 1000°C) sont illustrés dans les tableaux IV.9, IV.10 et IV.11 respectivement.

**Tableau IV.9 : Calcule de la taille des grains de composé SrFeO<sub>3</sub>.**

La position des pics 2θ°	β° (largueur à mi-hauteur)	D (la taille des grains nm)
20.49	0.30701	26.30
21.30	0.30701	26.33
25.31	0.30701	26.52
25.93	0.30701	26.55
29.73	0.30701	26.77
30.43	0.30701	26.82
31.60	0.30701	26.89
34.62	0.30701	27.10
35.38	0.40934	20.37
36.70	0.61402	13.63
41.47	0.30701	27.67
43.19	0.40934	20.87
44.23	0.30701	27.93
45.76	0.30701	28.09
47.81	0.30701	28.30
50.08	0.40934	21.42
51.80	0.30701	28.77
53.15	0.30701	28.93
55.11	0.30701	29.19
57.37	0.30701	29.50

<b>58.98</b>	0.30701	29.73
<b>59.92</b>	0.40934	22.40
<b>63.02</b>	0.35818	26.02
<b>63.89</b>	0.35818	26.14
<b>65.45</b>	0.40934	23.07
<b>72.12</b>	0.30701	32.01
<b>73.84</b>	0.30701	32.37
<b>75.33</b>	0.30701	32.69
<b>76.10</b>	0.30701	32.86
<b>77.71</b>	0.40934	24.92
<b>80.28</b>	0.51168	20.31
<b>82.05</b>	0.40934	25.72
<b>83.26</b>	0.40934	25.96

**Tableau IV.10 : Calcul de la taille des grains de composé  $SrFeO_3$  calciné à  $850^\circ C$ .**

<b><math>2\theta^\circ</math> (Position des pics)</b>	<b><math>\beta^\circ</math> (largueur à mi-hauteur)</b>	<b>D (la taille des grains nm)</b>
<b>25,4314</b>	0,1023	79,6092
<b>33,0815</b>	0,1791	46,2715
<b>36,8113</b>	0,7164	11,6870
<b>40,7498</b>	0,2047	41,3996
<b>44,3556</b>	0,307	27,9445
<b>47,3678</b>	0,1279	67,8258
<b>50,2423</b>	0,614	14,2902
<b>58,8729</b>	0,1279	71,3206
<b>69,0501</b>	0,2558	37,6956

Les tailles moyennes des grains de la pérovskite  $SrFeO_3$  élaborée et calcinée à  $650^\circ C$ ,  $850^\circ C$  et  $1000^\circ C$  sont de : 27 nm, 35 nm et 44 nm respectivement.

Effectivement, ces résultats obtenus à l'aide de la formule de Debye-Scherrer et celle du logiciel MAUD sont proches et comparables. Les résultats de simulation des paramètres de maille par le logiciel MAUD à différentes températures de calcination ( $650^\circ C$ ,  $850^\circ C$  et  $1000^\circ C$ ) sont regroupés dans le tableau IV.12. Ils montrent clairement que la taille des cristallites augmente avec l'élévation de la température de recuit. À  $650^\circ C$ , la taille des cristallites est relativement faible (25,1 nm), mais à mesure que la température augmente, les cristallites deviennent plus grandes, atteignant 35,2 nm à  $850^\circ C$  et 42,3 nm à  $1000^\circ C$ . Donc, l'augmentation de la température de recuit favorise la croissance des cristallites.

**Tableau IV.11 : Calcul de la taille des grains de composé  $SrFeO_3$  calciné à  $1000^\circ C$ .**

<b><math>2\theta^\circ</math> (Position des pics)</b>	<b><math>\beta^\circ</math> (largueur à mi-hauteur)</b>	<b>D (la taille des grains nm)</b>
<b>23,8146</b>	0,614	13,2231
<b>33,1228</b>	0,1535	53,9942
<b>40,7518</b>	0,2047	41,3998
<b>47,2448</b>	0,1535	56,4876

<b>47,5206</b>	0,1535	56,5473
<b>58,9163</b>	0,3326	27,4319
<b>69,017</b>	0,1535	62,8054
<b>78,3696</b>	0,1535	66,7701
<b>83,1997</b>	0,614	17,3021

Cette augmentation est attribuée à une diffusion atomique plus importante à des températures plus élevées, permettant une migration plus facile des joints de grains. La mobilité accrue des atomes facilite la coalescence des cristallites et la réduction des défauts de réseau, ce qui conduit à une croissance des grains. À des températures plus basses, la mobilité des atomes est restreinte, limitant ainsi la taille des cristallites.

D'un autre côté, on constate clairement la relation entre la structure cristalline et la taille des cristallites. Les résultats montrent une transition structurale significative par rapport au groupe d'espace en fonction de la température de recuit. La structure orthorhombique obtenue à 650°C est caractérisée par des distorsions dans les octaèdres  $FeO_6$ , résultant en des cristallites de plus petite taille. Cette distorsion crée une asymétrie structurale, limitant la croissance des cristallites.

La relaxation thermique de ces distorsions entraîne la formation d'une structure cubique symétrique qui favorise une croissance plus importante des cristallites à des températures plus élevées (850°C et 1000°C) en raison de la réduction des contraintes internes et d'une meilleure stabilité cristalline.

L'évolution simultanée de la structure cristalline et de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit peuvent améliorer les propriétés physiques et fonctionnelles des matériaux. On constate qu'une augmentation de la taille des cristallites est souvent associée à une amélioration de la cristallinité en réduisant les défauts de réseau tels que les dislocations. Ainsi que la transition structurale de la phase orthorhombique à la phase cubique favorise une organisation plus symétrique du réseau cristallin, influencent de manière décisive les propriétés cristallographiques et directement les propriétés optiques, électroniques et fonctionnelles, essentielles pour les applications photocatalytiques de la pérovskite  $SrFeO_3$ .

**Tableau IV.12 : Taille des cristallites de la pérovskite  $SrFeO_3$  en fonction de la température de recuit (Méthode MAUD)**

<b>Température de recuit</b>	<b>Taille des cristallites (nm)</b>
650°C	25,1
850°C	35,2
1000°C	42,3

N. Mediouni et al [17], en étudiant l'oxyde de zinc (ZnO), ont montré que l'augmentation de la température de calcination entraîne une croissance de la taille des grains, un phénomène similaire à celui observé dans notre travail. En particulier, M. G. Kim et al [18], ont montré que pour la structure  $TiO_2$ , une température de recuit plus élevée favorise la cristallinité et augmente la taille des grains, améliorant ainsi l'activité photocatalytique sous une lumière visible .

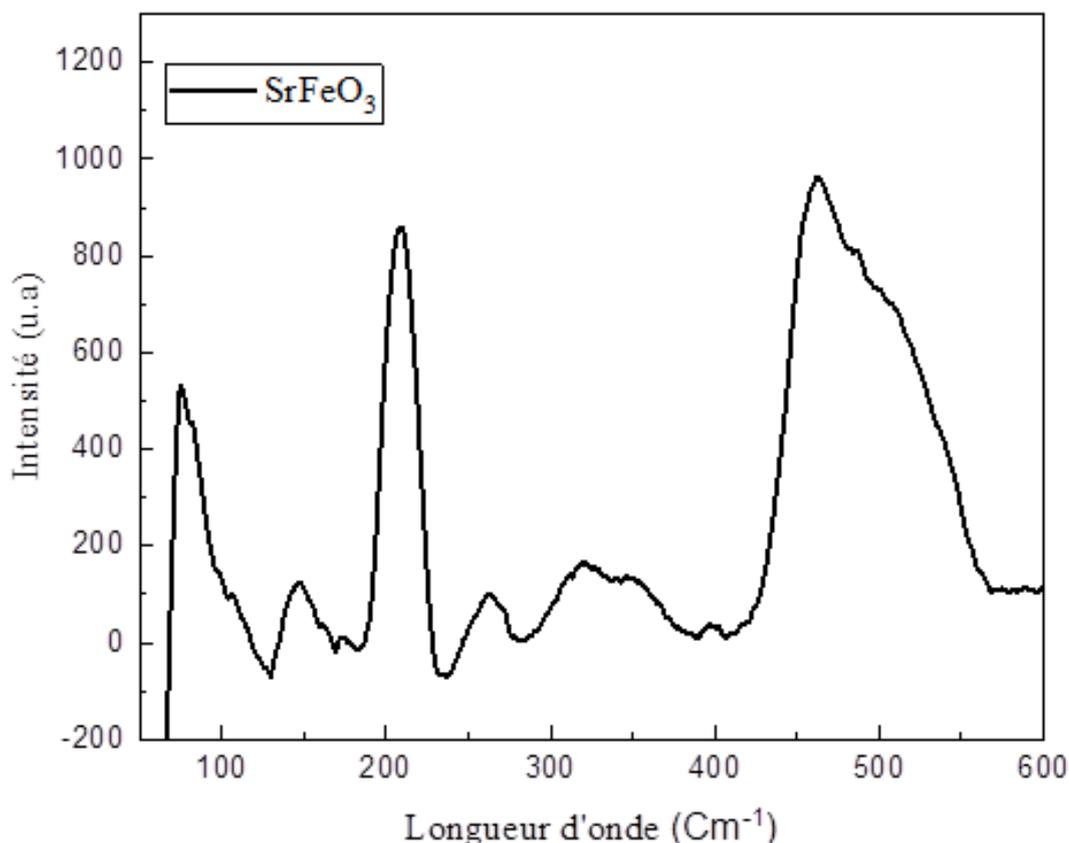
#### IV.3.1.2.4. Analyse par Spectroscopie Raman de la Structure Cubique $SrFeO_3$

La courbe d'analyse par spectroscopie Raman est représentée sur figure IV.19. Elle montre qu'il y a plusieurs bandes caractéristiques liées à ses modes vibrationnels, typiques d'une structure pérovskite cubique  $SrFeO_3$  (groupe d'espace Pm-3m) confirmée par la diffraction des rayons X (DRX). Les principaux modes observés sont interprétés comme suit :

- **Modes basse fréquence ( $< 200 \text{ cm}^{-1}$ )** : Les pics sont généralement associés aux vibrations translationnelles des cations lourds ( $Sr^{2+}$ ) par rapport au réseau cristallin. Ils reflètent les interactions de longue portée entre les ions et le champ de force du cristal.
- **Modes intermédiaires ( $200\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ )** : Le pic intense autour de  $\sim 300\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  correspond principalement aux vibrations de flexion des octaèdres  $FeO_6$ . Ce dernier est considéré comme une signature commune dans les structures pérovskites.

Un autre pic notable à  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à des déformations symétriques des liaisons Fe–O. Cette bande indique la stabilité des octaèdres et reflète l'intégrité structurale du réseau cubique.

- **Modes haute fréquence ( $> 500 \text{ cm}^{-1}$ )** : Les bandes dans cette région traduisent les vibrations d'étirement des liaisons Fe–O au sein des octaèdres. L'intensité plus élevée de ces bandes dans les matériaux pérovskites cubiques peut être associée à un ordre cristallin élevé ou à un faible désordre structural.



**Figure IV.17 : Analyse des modes vibrationnels par spectroscopie Raman du SrFeO<sub>3</sub> de type pérovskite cubique (Pm-3m).**

Globalement, la présence de bandes bien définies sur la courbe Raman confirme la haute cristallinité du SrFeO<sub>3</sub>, en accord avec le groupe d'espace cubique (Pm-3m) identifié par DRX. Le comportement vibrationnel caractéristique des octaèdres FeO<sub>6</sub>, qui jouent un rôle clé dans les propriétés électroniques et photocatalytiques de la pérovskite. Les spectres indiquent une configuration structurale symétrique et une faible distorsion des octaèdres, typique de la phase cubique.

#### IV.3.1.2.5. Etude Microscopique par MEB de la pérovskite SrFeO<sub>3</sub>

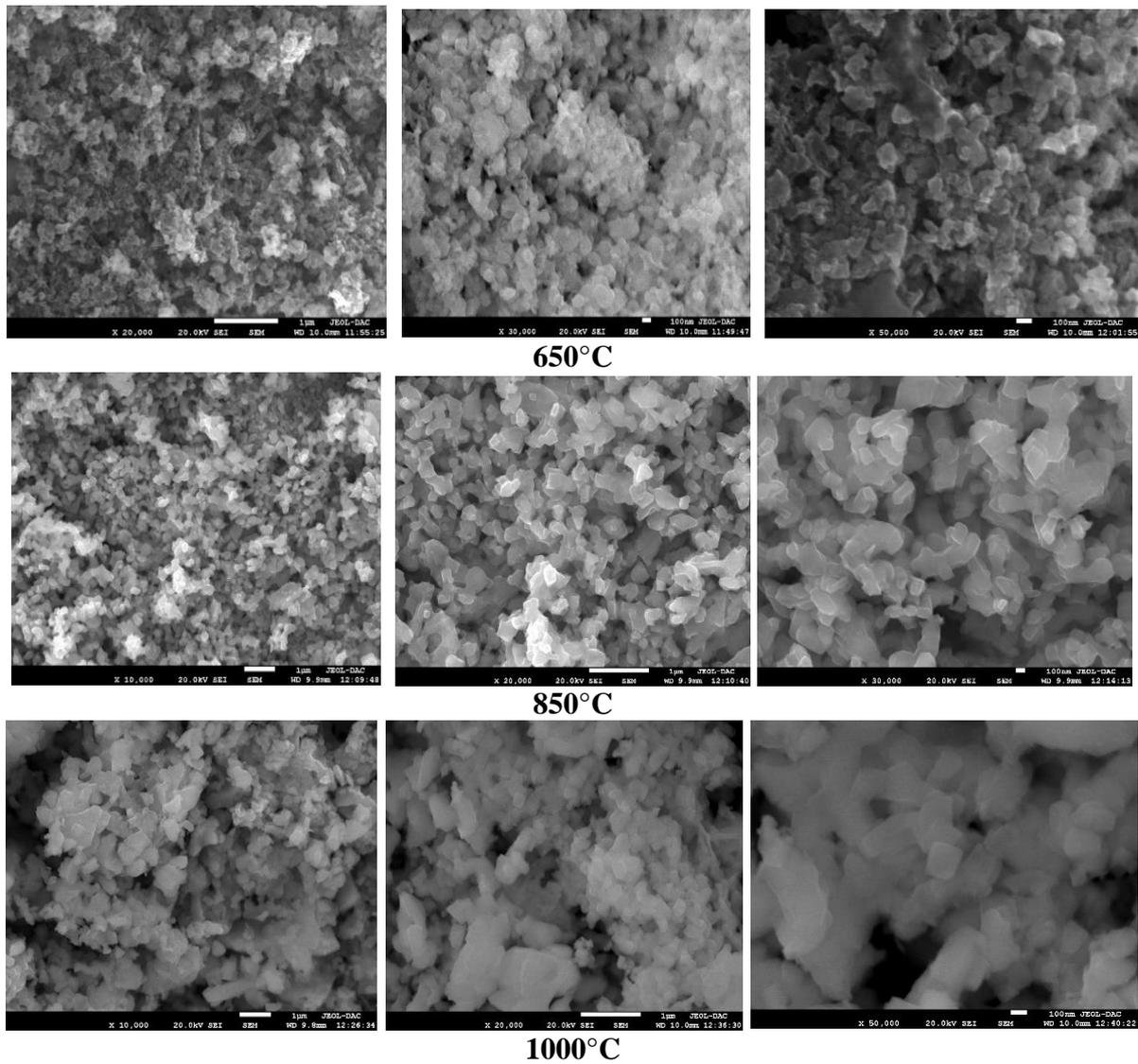
Dans l'objectif d'avoir l'aspect morphologique de nos particules de la pérovskite SrFeO<sub>3</sub>, nous avons réalisé une analyse microscopique par MEB. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.20.

L'image MEB de l'échantillon recuit à 650°C révèle une structure distincte, caractérisée par des grains de petite taille et une morphologie irrégulière, reflétant la phase orthorhombique Pnma confirmée par les résultats DRX. Cette structure est marquée par une distribution non uniforme des particules, ce qui peut influencer les propriétés photocatalytiques du matériau en réduisant l'efficacité de l'adsorption et de la dégradation du bleu de méthylène.

À la température de calcination  $850^\circ\text{C}$ , une transformation significative de la structure cristalline vers la phase cubique Pm-3m, accompagnée par une croissance des grains qui deviennent plus uniformes et plus homogènes a été observé. Les particules de taille submicronique présentent une rugosité de surface et une agglomération caractéristique, favorisant une surface spécifique accrue. Cette configuration granulaire est propice à une meilleure efficacité photocatalytique, facilitant l'adsorption des molécules de colorant et leur dégradation sous irradiation visible.

L'augmentation de la température de recuit a également un impact direct sur la taille des grains, comme le montrent les analyses morphologiques réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). À mesure que la température de recuit augmente, la diffusion atomique est favorisée, entraînant une croissance significative des grains. Cette croissance est particulièrement prononcée lors du passage à la structure cubique, où les grains tendent à devenir plus grands et mieux cristallisés. Une taille de grain plus importante à des températures plus élevées est souvent corrélée à une réduction des défauts cristallins, ce qui peut améliorer la mobilité des porteurs de charge et, par conséquent, l'efficacité photocatalytique du matériau.

Pour l'échantillon recuit à  $1000^\circ\text{C}$ , bien que la phase cubique Pm-3m soit toujours présente, les grains sont nettement plus grands, ce qui suggère une coalescence partielle des particules à cette température plus élevée. Cette constatation confirme nos calculs précédents des tailles de cristallites. Cette augmentation de la taille des grains pourrait affecter négativement la surface spécifique et, par conséquent, réduire quelque peu l'efficacité photocatalytique du matériau, bien que la stabilité thermique et la régularité de la structure cristalline restent avantageuses pour certaines applications.



**Figure IV.18 : Image MEB de l'oxyde  $SrFeO_3$  calciné à : 650° C, 850° C et 1000° C.**

Une analyse par cartographie X a été effectuée en EDS de la pérovskite  $SrFeO_3$  calcinée à 850°C sur les éléments Strontium, fer et oxygène et présentée sur la figure IV.19. On signale clairement l'homogénéité de dispersion des éléments dans la structure pérovskite  $SrFeO_3$ .

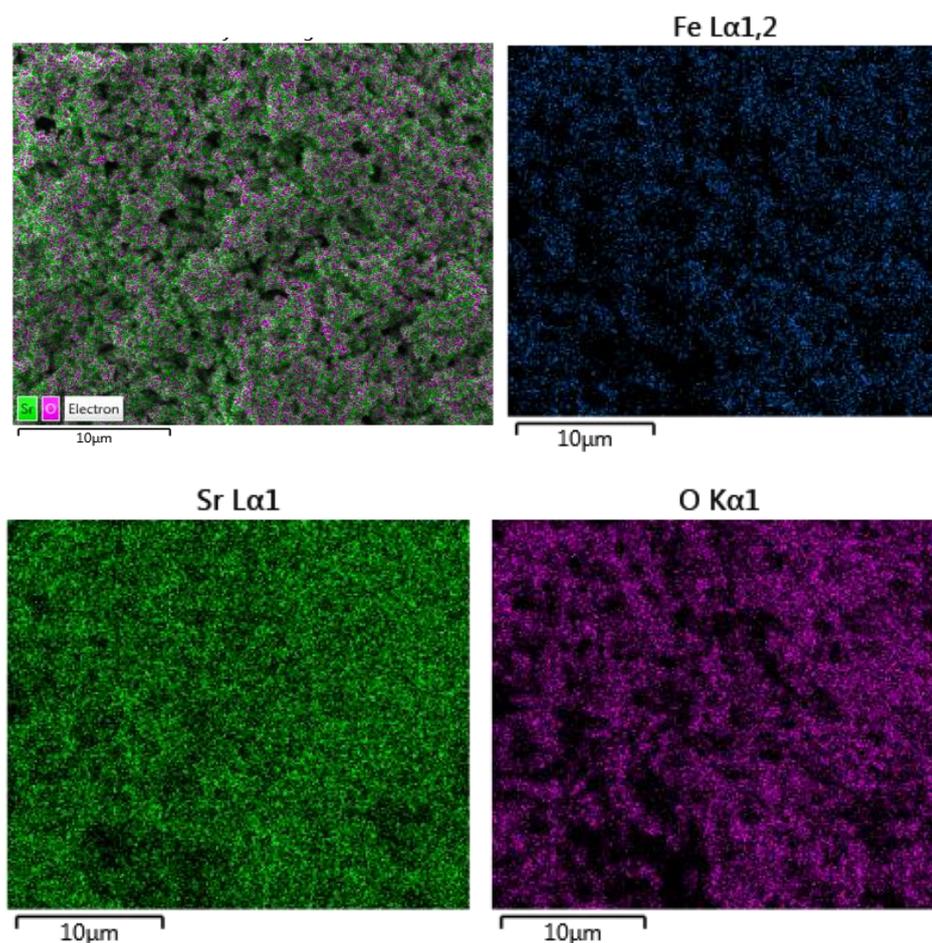


Figure IV. 19: Cartographies X réalisées en EDS sur la pérovskite  $SrFeO_3$  élaborée par voie citrate.

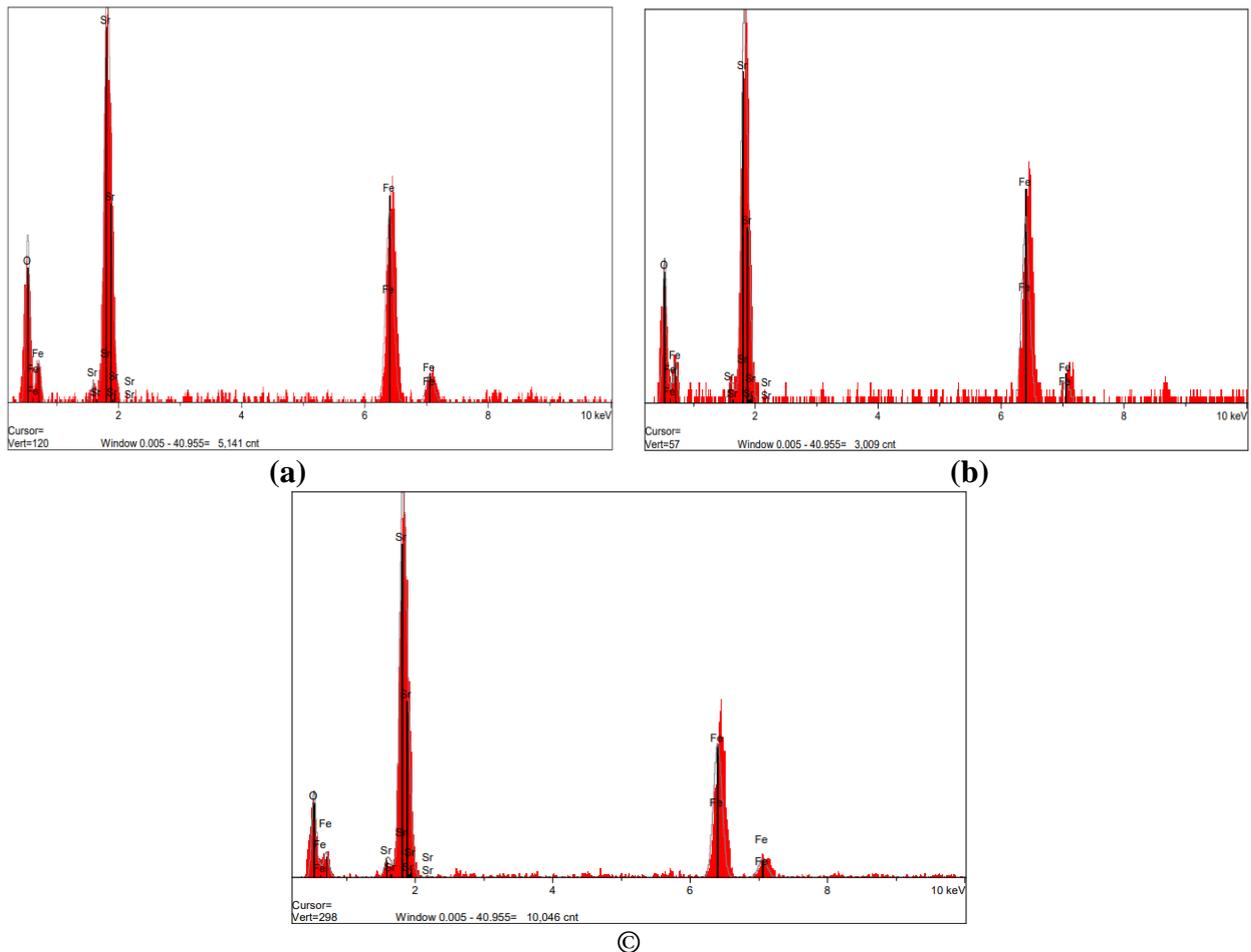
#### IV.3.1.2.6. Spectroscopie des Rayons X à Dispersion d'Énergie (EDX)

L'analyse EDX révèle la présence des éléments essentiels Fe, Sr, et O sur la surface des échantillons de la pérovskite  $SrFeO_3$  calcinés à  $650^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$ , et  $1000^\circ\text{C}$ . La distribution homogène de ces éléments dans les couches superficielles suggère une synthèse réussie des matériaux, avec une bonne intégrité chimique à travers les différentes températures de recuit.

Les spectres EDX de l'oxyde pérovskite  $SrFeO_3$  élaborés par voie citrate à différentes températures de recuits ( $650^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ ) sont présentés sur la figure IV.20. Cette analyse montre que la composition atomique de l'échantillon à la température  $650^\circ\text{C}$  est constituée de 20.63 % de Sr, 19.4 % de Fe et 59.95 % d'Oxygène. Le rapport O/Fe est de 2.89, ce qui est relativement proche de la stœchiométrie idéale pour la phase  $SrFeO_3$ . Ce rapport suggère que la structure pérovskite  $SrFeO_3$  est bien oxygéné et présente une bonne stabilité chimique dans le réseau orthorhombique (Pnma) avec d'une distorsion octaédrique.

À la température 850°C, les proportions atomiques sont légèrement modifiées, avec les pourcentages suivants : 18.92 % de Sr, 20.68 % de Fe et 60.4 % d'Oxygène. Le rapport O/Fe est de 2.92, ce qui indique une augmentation de l'oxygénation par rapport à l'échantillon à 650 °C. Cette valeur de rapport plus élevée suggère que la pérovskite SrFeO<sub>3</sub> présente une meilleure oxygénation du réseau cristallin à 850 °C avec une transition de la structure orthorhombique vers une phase cubique (Pm3m), plus stable et symétrique. Par conséquent, une évolution vers une structure cristalline plus idéale est obtenue afin de maîtriser le mécanisme de la stabilité chimique et l'équilibre des charges.

Les proportions atomiques des éléments de la structure pérovskite SrFeO<sub>3</sub> à 1000 °C sont de 25.98 % pour Sr, 20.59 % pour Fe et 53.41 % pour O. Le rapport O/Fe de l'ordre de 2.59 montre une diminution par rapport aux échantillons à 650 °C et 850 °C. Cette baisse du rapport O/Fe suggère une réduction de l'oxygénation du matériau à cette température, indiquant la formation de plus de lacunes d'oxygène. Cela pourrait résulter d'une déstabilisation partielle de la structure cristalline, qui reste cubique (Pm3m), mais avec un excès de Sr, ce qui peut affecter la proportion idéale des éléments dans le réseau.



**Figure IV.20 : Spectre EDX de l'oxyde pérovskite SrFeO<sub>3</sub> calciné à la température : (a) 650°C , (b) 850°C et (c) 1000°C.**

Enfin, les résultats de l'EDX regroupés dans le tableau IV.14 montrent que la composition atomique de la pérovskite SrFeO<sub>3</sub> et la quantité d'oxygène dans le matériau (son oxygénation) varie avec la température de recuit. La température de calcination 850 °C semble offrir le meilleur compromis en termes de composition stœchiométrique avec un rapport O/Fe légèrement supérieur, tandis qu'à la température 1000 °C, une réduction de l'oxygénation, indiquée par un rapport O/Fe plus faible, pourrait suggérer une déstabilisation du réseau cristallin. Ces variations de la composition et du rapport O/Fe sont essentielles pour comprendre les propriétés structurales et chimiques de SrFeO<sub>3</sub> à différentes températures de recuit.

**Tableau IV.13 : Composition atomique et rapport O/Fe de SrFeO<sub>3</sub> selon la température de recuit.**

Température	Sr (% at.)	Fe (% at.)	O (% at.)	Rapport O/Fe
650 °C	20.63	19.4	59.95	2.89
850 °C	18.92	20.68	60.4	2.92
1000 °C	25.98	20.59	53.41	2.59

#### IV.3.1.2.7. Analyse par UV-Visible

La pérovskite SrFeO<sub>3</sub> est un matériau prometteur pour des applications photocatalytiques en raison de ses propriétés d'absorption photonique et de sa capacité à dégrader les polluants organiques. Une compréhension approfondie de ses propriétés physico-chimiques, telles que l'énergie de gap et la taille des particules, est essentielle pour optimiser ses performances photocatalytiques.

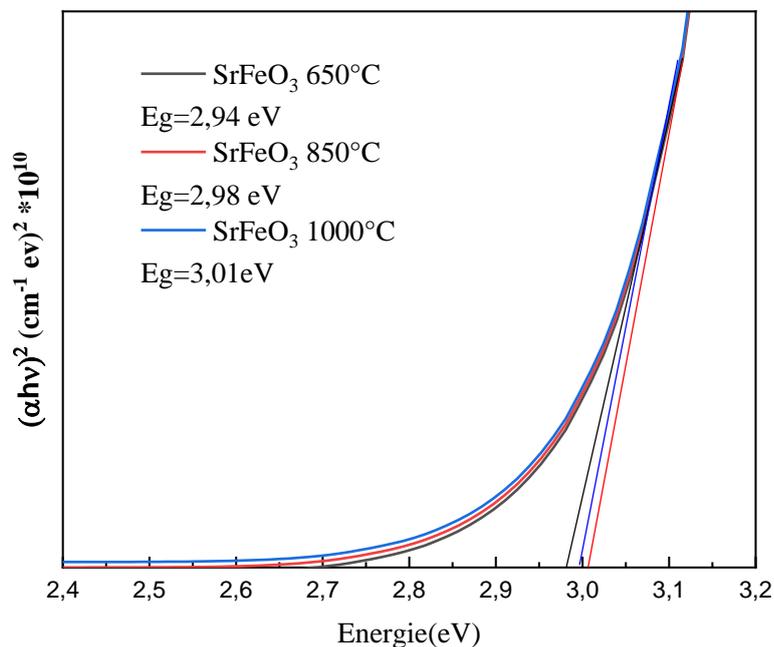
La figure IV.21 montre le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ) pour les poudres de SrFeO<sub>3</sub> calcinées à : 650°C, 850°C, 1000°C. Sachant que l'encadré présente les courbes qui permettent de déterminer  $E_g$ . L'extrapolation de la courbe d'ajustement à l'axe de l'énergie des photons donne une approximation de l'énergie de la bande interdite pour les différents échantillons de SrFeO<sub>3</sub>.

Les mesures d'absorption photonique du SrFeO<sub>3</sub> révèlent que ce matériau peut absorber les photons ayant des longueurs d'onde inférieures à 416,10 nm, 401,29 nm et 411,96 nm respectivement pour les échantillons calcinés à 650°C, 850°C et 1000°C. Ces longueurs d'onde correspondent aux énergies de gap ( $E_g$ ). Ces résultats montrent une relation inverse entre la taille des particules (qui augmente avec la température de calcination) et l'énergie de gap.

L'analyse comparative des échantillons calcinés à différentes températures montre que l'énergie de gap augmente initialement avec l'élévation de la température de calcination de 650°C à 850°C, passant de 2,98 eV à 3,09 eV. Cette augmentation suggère que la réduction de la taille des particules à 850°C pourrait conduire à une augmentation de l'énergie de gap.

Cependant, lorsque la température de calcination est augmentée à 1000°C, l'énergie de gap diminue légèrement à 3,01 eV. Cela peut indiquer que, bien que la taille des particules continue d'augmenter, d'autres facteurs (comme des changements dans la structure cristalline ou la formation de phases secondaires) pourraient jouer un rôle dans la détermination de l'énergie de gap à des températures élevées. La transition de phase observée est étroitement liée aux propriétés électroniques du matériau, notamment au gap optique. Le passage d'une structure orthorhombique à une structure cubique est accompagné d'une modification du recouvrement d'orbital entre les ions métalliques et les oxygènes, affectant ainsi la largeur du gap d'énergie.

En général, la structure cubique Pm-3m est plus symétrique, ce qui favorise un recouvrement d'orbital plus uniforme et une augmentation du gap optique. Cette tendance a été confirmée par les mesures spectroscopiques, qui montrent une augmentation du gap optique avec l'augmentation de la température de recuit. Cette augmentation du gap peut initialement sembler défavorable pour l'absorption de la lumière visible, mais elle est compensée par d'autres facteurs structurels et morphologiques. La capacité d'absorber des photons à des longueurs d'onde plus courtes signifie que le SrFeO<sub>3</sub> peut être utilisé dans des applications nécessitant l'absorption de haute énergie, comme la dégradation photocatalytique des polluants.



**Figure IV.21 : Tracé de Tauc pour l'évaluation de la bande interdite optique des nanoparticules pures de SrFeO<sub>3</sub> calciné à 650°C, 850°C et 1000°C.**

---

# ***CHAPITRE IV***

## ***PARTIE III***

### ***RESULTATS ET DISCUSSIONS : LES STRUCTURES REDDLESDEN-POPPER Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> ET Sr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (M=La, Ce, Ni)***

---

### IV.3.2. Les Structures Ruddlesden-Popper $Sr_2FeO_4$ et $Sr_{1.8}M_{0.2}FeO_4$ ( $M = La, Ce, Ni$ )

#### IV.3.2.1. Introduction

La compréhension approfondie de la structure cristalline des matériaux est fondamentale pour optimiser leurs propriétés et performances dans diverses applications technologiques. En particulier, le ferrite de strontium  $Sr_2FeO_4$  (noté aussi :  $(SrO)SrFeO_3$ ) est une dérivée de la pérovskite  $SrFeO_3$  de type Ruddlesden Popper avec des propriétés chimiques stables et des propriétés magnétiques intéressantes [19]. Cependant, très peu d'études sur cet oxyde ont été publiées car la préparation des échantillons stœchiométriques à l'oxygène est difficile [20]. Les premières tentatives de préparation du  $Sr_2FeO_4$  n'ont pas été entièrement réussies. Mentionner qu'un échantillon avec la composition  $Sr_2FeO_4$  a été produit en 1966 en utilisant l'oxydation thermique, mais à des températures plus élevées [21].

Cette partie de thèse se concentre sur la caractérisation détaillée du photocatalyseur  $Sr_2FeO_4$  de type Ruddlesden-Popper élaboré par voie citrate. La structure  $Sr_2FeO_4$  et ses variantes dopées avec plusieurs éléments tels que : Lanthane (La), Nickel (Ni), Cérium (Ce) et à un taux de dopage de 0.2, ont été soumis à une série d'analyses pour évaluer leurs propriétés structurales, optiques et thermiques, ainsi que pour mieux comprendre les effets de la température de calcination et de la substitution sur ces caractéristiques.

#### IV.3.2.2. Analyse Thermique (ATG/DSG)

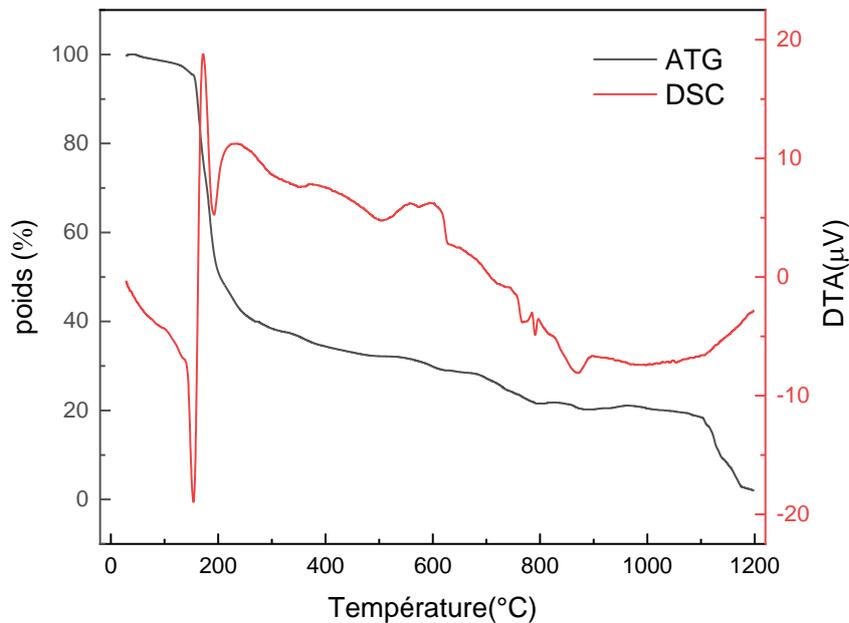
L'analyse combinée TGA-DSC permet de déterminer les transformations thermiques et la température optimale de calcination pour obtenir un oxyde bien cristallisé à partir du précurseur  $Sr_2FeO_4$  élaboré par la voie citrate. La courbe TGA peut être divisée en trois étapes principales, accompagnées d'observations calorimétriques spécifiques :

1. **Première étape (150°C - 300°C)** : Une réduction de masse importante (~52%) est observée, probablement due à l'élimination de l'eau résiduelle (eau physiquement adsorbée et eau de constitution des composés précipitants) ainsi qu'à la décomposition partielle de l'acide citrique utilisé comme agent complexant. Cette phase est caractérisée par deux phénomènes distincts détectés par DSC : un pic endothermique lié à l'absorption de chaleur pour l'évaporation de l'eau, suivi d'un pic exothermique intense associé à la décomposition de l'acide citrique, libérant de la chaleur en raison de la rupture des chaînes organiques.
2. **Deuxième étape (300°C - 650°C)** : La courbe TGA montre une perte de masse continue, suggérant la décomposition progressive d'intermédiaires organiques instables formés lors de la première étape et la formation initiale de phases intermédiaires du  $Sr_2FeO_4$ . Cette

phase est accompagnée de plusieurs pics exothermiques sur la courbe DSC, indiquant des réactions thermiques liées à l'oxydation des résidus organiques et à la formation progressive de phases intermédiaires.

3. **Troisième étape (650°C - 1000°C)** : Une perte de poids supplémentaire (~10%) est observée, correspondant à la décomposition complète des résidus organiques restants et à la formation complète et stable du réseau cristallin de  $Sr_2FeO_4$ . Les observations DSC révèlent des pics exothermiques multiples traduisant la cristallisation finale du matériau, avec une transition vers une phase cristalline stable essentielle pour son utilisation en tant que photocatalyseur.

Cette analyse conjointe TGA-DSC permet ainsi de comprendre les différentes transformations thermiques du précurseur  $Sr_2FeO_4$  et de déterminer les conditions optimales de calcination pour obtenir une structure cristalline stable.



**Figure IV.22 Analyse Thermogravimétrique (TGA) et Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) du Précurseur  $Sr_2FeO_4$ .**

#### IV.3.2.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

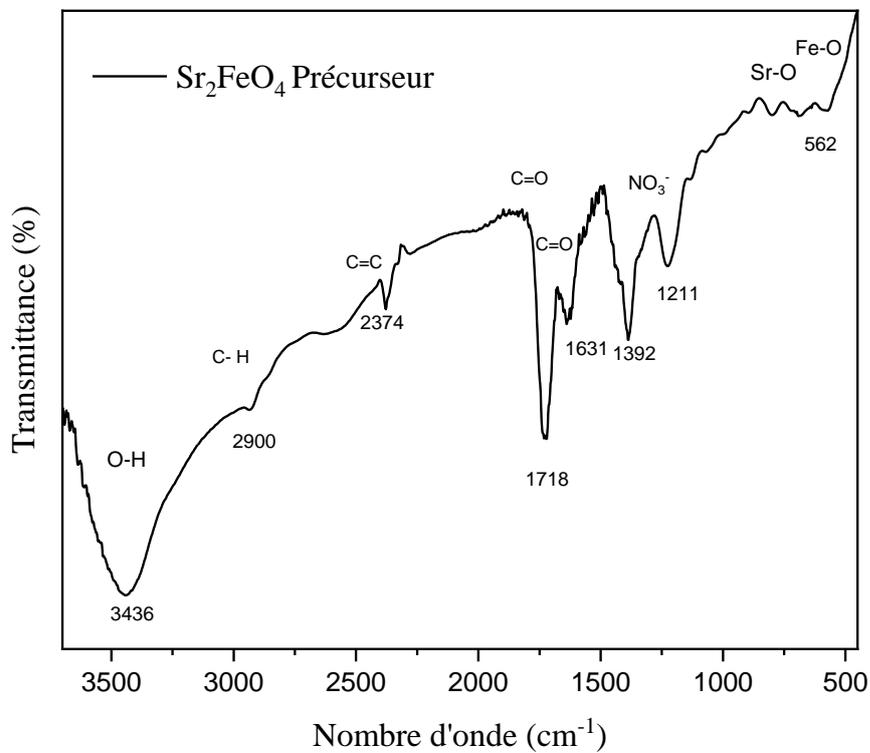
Les spectres d'infrarouges des échantillons  $Sr_2FeO_4$  préparé par le procédé sol-gel puis calcinées à 650°C, 850°C et 1000°C pendant 6h ont été effectués sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier, les longueurs d'onde examinées sont entre 500 $cm^{-1}$  et 4000 $cm^{-1}$  selon la figure IV.25. Le grand nombre de pics d'absorption infrarouge apparaissant dans le spectre est dû au grand nombre d'atomes dans les cellules  $Sr_2FeO_4$ , chaque pic correspond à une vibration.

L'intensité variable des pics est proportionnelle au carré du moment dipôle des vibrations moléculaires. Cela signifie que plus la différence est grande en symétrie, plus l'absorption infrarouge est importante.

Le spectre infrarouge du précurseur avant la calcination comprend une large bande d'absorption à  $1500\text{ cm}^{-1}$  qui a été attribuée aux vibrations asymétriques du carbonate métallique.

La bande  $1200\text{ cm}^{-1}$  présente des ions de  $(NO_3^-)$ , Ainsi la bande à  $1718\text{ cm}^{-1}$  appartient à la vibration d'étirement C-O des groupes carboxyles.

La vibration d'élongation de groupement -OH (hydroxyde) qui apparaît à  $3500\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vapeur d'eau adsorbée sur les surfaces de l'échantillon non calciné.



**Figure IV.23 : Spectres IR de la structure RP ( $Sr_2FeO_4$ ) non calciné.**

Les spectres infrarouges des produits calcinés à différentes températures sont regroupés sur la figure IV.23. Ces derniers montrent une diminution relative de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques des molécules d'eau. La décomposition des carbonates est responsable de la chute rapide de bandes concernées de carbonates dans les échantillons calcinés par rapport à celle observée pour le matériau de départ. Donc une bande fine d'environ  $1383\text{ cm}^{-1}$  dans ce spectre est observée, suggère que des ions carbonates sont adsorbés à la surface des grains des matériaux calcinés, la présence de ces derniers serait due à une contamination par le dioxyde de carbone  $CO_2$  atmosphérique.

La large bande d'absorption caractéristique observée à 562 cm<sup>-1</sup> dans les spectres des échantillons a été attribuée à la vibration d'étirement Fe-O. Les vibrations des liaisons Sr-O, qui valident l'entraînement de phase, sont représentées entre 540 et 660 cm<sup>-1</sup>.

Les pics d'absorption apparaissent à ou près de 850 cm<sup>-1</sup> et 1471 cm<sup>-1</sup> présentés dans le spectre d'échantillon calcinée à 1000°C sont attribués au SrCO<sub>3</sub> (voir le tableau IV.15). Une large bande forte autour de 1471 cm<sup>-1</sup> correspond au mode d'élongation asymétrique de la liaison C-O. L'apparition du CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est due au CO<sub>2</sub> et au H<sub>2</sub>O dans l'air. À la température 850°C on remarque la disparition de la bande 1471 cm<sup>-1</sup>, cependant à des températures élevées de calcination (1000°C) la bande n'a pas disparait, cette bande doit être attribuée aux vibrations structurales de l'oxyde non volatile (SrCO<sub>3</sub>) formé.

**Tableau IV.14 : Différentes mode Vibracionnelles correspondent à l'échantillon Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>.**

<b>Nombre d'onde(cm<sup>-1</sup>)</b>	3436	2900	2374	1718	1631	1392	1211	562
<b>Groupe fonctionnelle</b>	O-H	C-H	C=C	C=O	C=O	C-O	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Metal-O

#### IV.3.2.4. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)

Les échantillons de structure Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> élaborés par voie citrate ont été traités à trois températures de calcination distinctes (650°C, 850°C et 1000°C). La caractérisation de ces échantillons a été réalisée en utilisant des techniques de diffraction des rayons X (DRX), le logiciel HighScore expert et le programme MAUD pour le raffinement Rietveld. Trois aspects principaux ont été examinés selon la figure IV.24 afin de présenter l'identification des phases, le calcul des paramètres de maille, et schématisation des mailles élémentaires en utilisant le logiciel VESTA et l'évaluation des tailles de grains. Cette étude fournit des insights sur l'impact de la température de calcination sur la qualité cristalline du Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> et recommande des stratégies pour optimiser les conditions de préparation afin d'améliorer la performance photocatalytique du matériau.

L'échantillon calciné à 650°C présente une phase moins cristallisée que celles obtenues à des températures plus élevées. Cette phase montre des caractéristiques structurales similaires. Les analyses ont confirmé que la structure RP (Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) cristallise dans le système tétragonale avec le groupe d'espace I4/mmm, identique avec la structure Ruddlesden-Popper indexée par la fiche PDF n°01-082-0416.

Cependant, l'orientation préférentielle diffère, avec des intensités plus marquées pour les plans (101) et (004), ce qui suggère une organisation structurale distincte et possiblement un degré de cristallinité inférieur à celui des échantillons calcinés à 850°C et 1000°C. Cette observation indique que, bien que la phase Ruddlesden-Popper soit formée, elle n'est pas encore complètement

cristallisée à cette température, ce qui pourrait influencer les propriétés fonctionnelles du matériau. Une étude similaire menée par Dann et al. a également observé cette structure RP (Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) tétragonale avec une faible cristallinité [21].

L'échantillon de structure RP (Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) calciné à 850°C présente une phase unique, bien cristallisée, sans aucune phase secondaire détectable. Tous les pics de diffraction peuvent être indexés selon un système tétragonal avec un groupe d'espace I4/mmm, confirmant que l'échantillon cristallise dans une structure de type Ruddlesden-Popper pure. Les deux principaux pics de diffraction de la structure RP (Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>), observés à  $2\theta = 32,1805^\circ$  et  $32,8827^\circ$ , correspondent respectivement aux plans réticulaires (103) et (110). Cette orientation préférentielle suggère une organisation cristalline stable et bien définie dans la direction de ces plans, contribuant à la stabilité structurale du matériau à cette température.

Les paramètres de maille cristalline donnent les valeurs suivantes :  $a = b = 3,909 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,52 \text{ \AA}$ , avec des angles  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , confirmant la symétrie tétragonale attendue pour une phase Ruddlesden-Popper. Le volume de la cellule de l'ordre de  $191,90 \text{ \AA}^3$  est en accord avec les dimensions caractéristiques de cette phase, soulignant la pureté et la qualité cristalline de l'échantillon synthétisé.

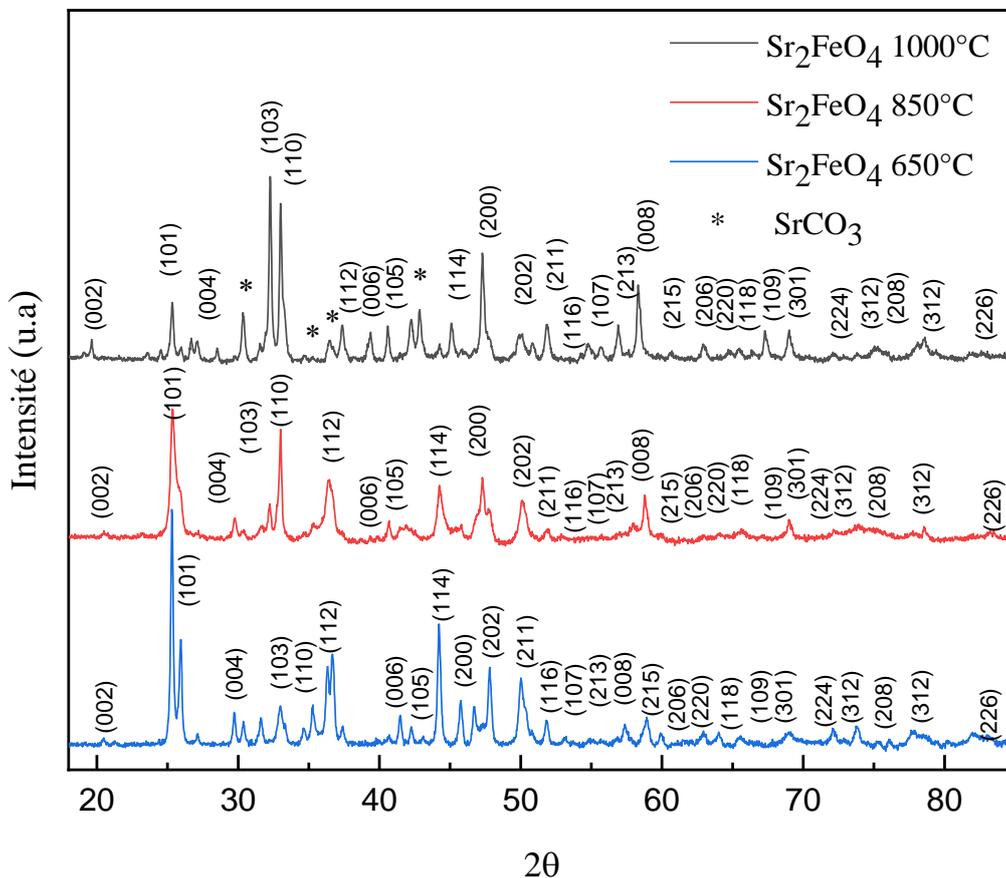
En ce qui concerne l'échantillon calciné à 1000°C, le diffractogramme révèle non seulement la présence des mêmes pics caractéristiques associés à la phase tétragonale Ruddlesden-Popper (groupe spatial I4/mmm), mais également l'apparition de pics secondaires à  $2\theta = 33,0857^\circ$  et  $34,2473^\circ$ . Ces pics ont été attribués à une phase orthorhombique SrCO<sub>3</sub>, avec un groupe spatial Pnma [22]. La formation de cette phase secondaire peut être liée à une réaction supplémentaire survenue lors de la calcination à haute température, où l'excès d'oxygène a réagi avec le carbone libéré par la décomposition thermique, conduisant à la formation de carbonate de strontium (SrCO<sub>3</sub>). Ce phénomène est fréquent dans les matériaux contenant du strontium, où des conditions spécifiques de température favorisent la formation de phases carbonatées. Dominique Laniel et al. ont également observé cette phase secondaire SrCO<sub>3</sub> lors de leurs travaux sur la structure RP (Sr<sub>2</sub>CO<sub>4</sub>) [23]. Cette constatation a été déjà exploitée dans l'analyse FTIR de la structure RP (Sr<sub>2</sub>CO<sub>4</sub>) élaborée par voie sol-gel et calcinée à 1000°C.

L'intensité accrue du pic (103) à  $32,1805^\circ$  pour la phase Ruddlesden-Popper observée à mesure que la température de calcination augmente, indique une réorganisation atomique plus prononcée le long de la direction (103). Cette réorganisation, favorisée par des températures plus élevées, résulte en une cristallinité accrue, où les atomes adoptent des positions plus

énergiquement favorables dans le réseau cristallin. Cette cristallinité renforcée se traduit par des propriétés structurales et fonctionnelles potentiellement améliorées, comme en témoigne l'intensité plus forte des pics de diffraction.

La formation de la phase secondaire SrCO<sub>3</sub> à 1000°C, bien que modérée, souligne l'importance du contrôle précis des conditions de calcination pour éviter la contamination par des phases indésirables. Pour maintenir la pureté de la phase Ruddlesden-Popper et optimiser ses propriétés, une purification ou une étape de post-synthèse pourrait être nécessaire.

Ces résultats mettent en lumière la nécessité d'une maîtrise rigoureuse des paramètres de synthèse, en particulier dans les systèmes sensibles comme les oxydes mixtes de strontium, où la pureté de phase est cruciale pour les applications potentielles en photocatalyse et autres domaines.



**Figure IV.24 : Diffractogrammes des rayons X de la structure Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> calciné à différentes températures : 650° C, 850° C et 1000° C.**

➤ **Effet de température de calcination sur les paramètres structuraux de la structure RP**

À la température 650°C, la structure Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> se cristallise dans le système tétragonale I4/mmm. Les paramètres cristallins indiquent une structure plus comprimée par rapport aux températures plus élevées, suggérant une phase encore en développement avec une organisation

atomique moins optimale. Les valeurs mesurées montrent que les paramètres  $a=b$  sont de 3.760 Å et  $c$  de 12.33 Å, avec un volume de cellule de 174.53 Å<sup>3</sup>.

L'obtention d'une phase bien cristallisée et homogène de la structure Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> a été récupérée à la température de calcination 850°C. La meilleure organisation atomique se traduit par des valeurs plus élevées des paramètres cristallins, indiquant une structure plus stable et bien définie. Les paramètres augmentent légèrement comme suit :  $a=b=3.803$  Å et  $c=12.449$  Å avec un volume de maille de l'ordre de 179.97 Å<sup>3</sup>.

Dans le même sens, la cristallinité continue de s'améliorer avec l'augmentation de la température à 1000°C, comme en témoignent les valeurs des paramètres cristallins plus élevées. Cependant, cette température favorise également la formation d'une phase secondaire de SrCO<sub>3</sub>, soulignant que la structure Ruddlesden-Popper soit mieux cristallisée, des réactions secondaires peuvent survenir à des températures aussi élevées. La formation d'une phase secondaire de SrCO<sub>3</sub> devient un facteur limitant, indiquant la nécessité de contrôler étroitement les conditions de calcination pour éviter la formation de phases indésirables. A cette température, les paramètres atteignent  $a=b=3.859$  et  $c=12.51$  Å, ce qui conduit à un volume de cellule de 186.06 Å<sup>3</sup>.

Par conséquent, l'évolution des paramètres cristallins de Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> avec l'augmentation de la température de calcination révèle une amélioration progressive de la cristallinité et de la stabilité structurelle selon le tableau IV.16.

**Tableau IV.15. Tableau récapitulatif des paramètres cristallins de Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> à différentes températures de calcination.**

Température de calcination (°C)	Paramètre $a=b$ (Å)	Paramètre $c$ (Å)	Volume de la cellule (Å <sup>3</sup> )
650 °C	3.760	12.33	174.53
850 °C	3.803	12.449	179.97
1000 °C	3.859	12.51	186.06

➤ **Comportement Anisotrope du Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> en Fonction de la Température de Calcination**

Les figure IV.25 et IV.26 représentent respectivement, la variation des paramètres cristallins  $a$  et  $b$  et de rapport  $c/a$  en fonction de températures de recuits et le schéma de la maille Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> obtenu par le logiciel VESTA. Le comportement anisotrope fait référence à la manière dont les différentes dimensions d'un cristal réagissent de manière non uniforme lorsqu'elles sont soumises à des changements de conditions, comme la température.

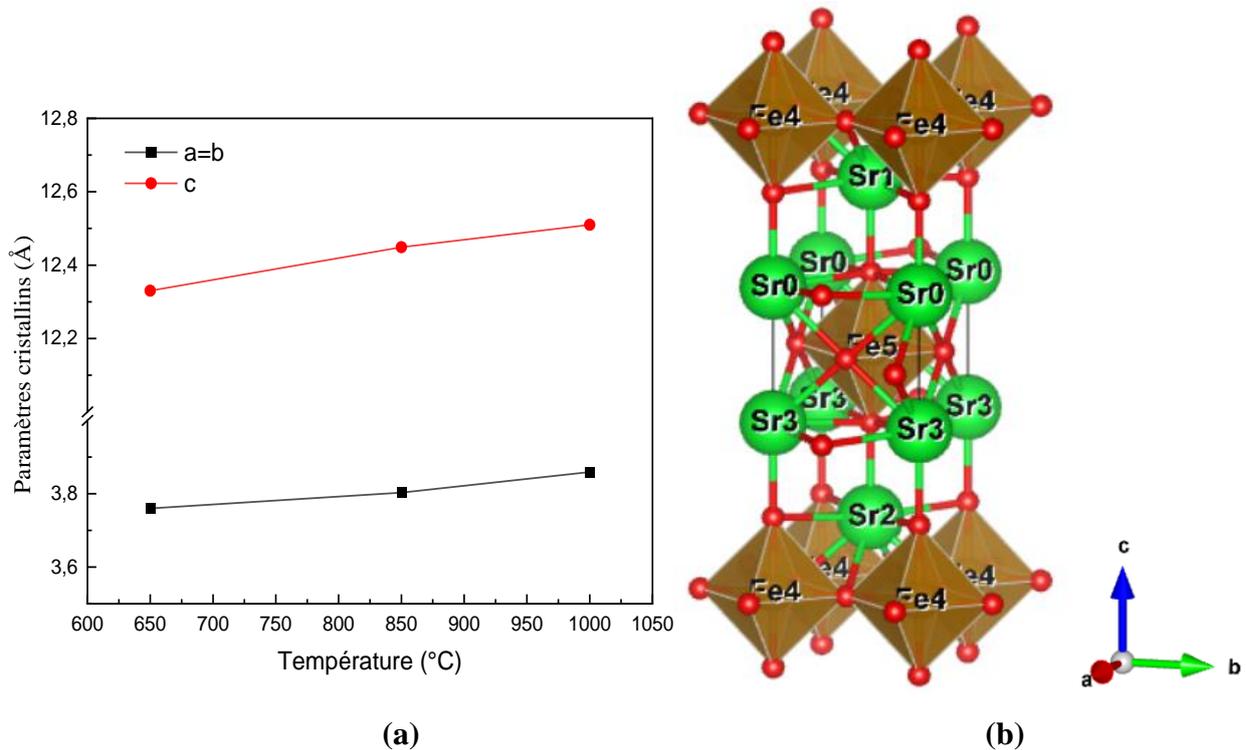
Dans le cas du Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, nous observons que les paramètres de maille  $a$  et  $b$  augmentent de manière notable avec l'augmentation de la température de calcination. Cette augmentation est due à la relaxation thermique qui réduit les distorsions initiales présentes à des températures plus basses.

Bien que le paramètre de maille  $c$  augmente également avec la température, la variation est moins prononcée comparée à celle de paramètre  $a$ . Cela indique que la dilatation thermique est plus efficace dans les plans  $a$  et  $b$  que le long de l'axe  $c$ .

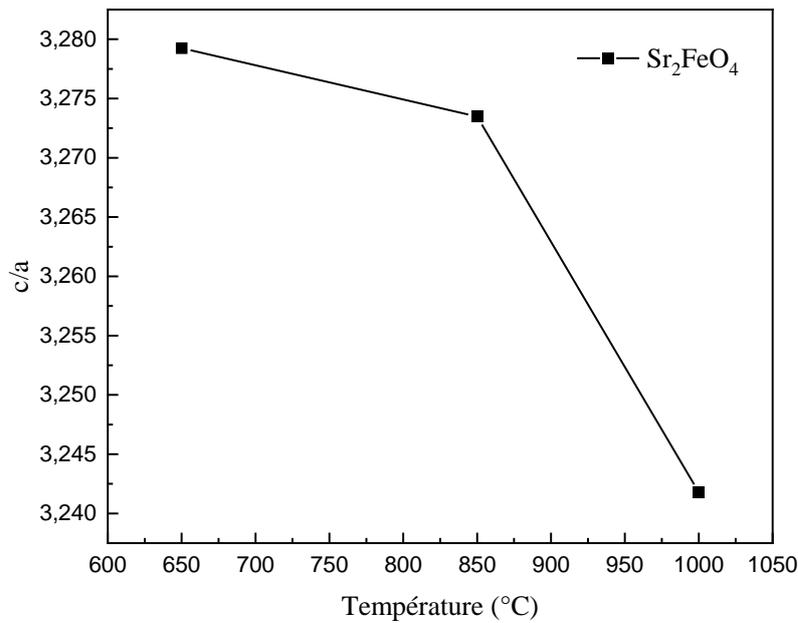
Le graphe IV.25 montre que le rapport  $c/a$  diminué avec l'augmentation de la température de calcination, ce qui suggère une expansion différenciée des paramètres cristallins  $a$  et  $c$ . Le comportement anisotrope observé dans la structure cristalline du  $Sr_2FeO_4$  avec l'augmentation de la température de calcination est attribué aux modifications des liaisons interatomiques et des angles de liaison.

Ces changements favorisent une expansion plus prononcée dans les directions  $a$  et  $b$ , tandis que l'axe  $c$  subit une relaxation moindre.

Cette anisotropie pourrait affecter des propriétés physiques essentielles du matériau, telles que la conductivité électrique, les propriétés optiques, et l'activité photocatalytique, en modifiant la densité des états électroniques disponibles et l'efficacité de la photodégradation du bleu de méthylène.



**Figure IV.25 : (a) Variation des paramètres cristallins  $a$  et  $b$  en fonction de températures de recuits, (b) Schématisation de maille  $Sr_2FeO_4$  obtenu par le logiciel VESTA.**



**Figure IV.26 : Variation de rapport c/a en fonction de températures de recuits.**

#### ➤ Effet de la Température sur la Taille des Cristallites

On peut remarquer l'existence de multiples raies intenses et bien définies dans les diffractogrammes RX, indiquant que les échantillons sont bien cristallisés et sont utilisées pour identifier les phases. Chaque phase cristalline a un diffractogramme qui est caractéristique, alors il peut être utilisé comme une empreinte digitale pour les tests d'identification.

L'équation de Scherrer ( $D=K \lambda/\beta \cdot \cos \theta$ ) a été développée en 1918, pour déterminer la taille des particules de cristaux sous forme de poudre ( $D$ ) par rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda$  (nm) à partir de la mesure de la largeur de mi-hauteur (FWHM) des pics ( $\beta$ ) en radian situé à tout  $2\theta$  dans le spectre [24]. Le facteur de forme de  $K$  est généralement pris comme environ 0,89. La taille cristalline correspond généralement au volume cohérent dans le matériau pour le pic de diffraction respectif.

On remarque une évolution de la largeur à mi-hauteur des pics entre les deux échantillons. Dans notre cas l'élargissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites. Les différentes tailles des grains dans le composé  $Sr_2FeO_4$  calcinée à 650°C, 850°C et 1000°C sont déterminées à partir de la formule de Scherrer et sont données dans le tableau IV.16, tableau IV.17 et le tableau IV.18 respectivement. Sachant que la taille moyenne des cristallites calculée de la structure  $Sr_2FeO_4$  est: à la température 650°C,  $D_m=27$  nm , à la température 850°C,  $D_m=38$  nm et à la température 1000°C,  $D_m=94$ nm.

**Tableau IV.16 : Tailles des graines dans le composé  $Sr_2FeO_4$  calciné à 650°C.**

Plans (hkl)	Position $2\theta$ (°)	Largeur à mi-hauteur $B$ (°)	Taille des Cristallites $D$ (nm)
(002)	20.484370	0.307008	26.

(101)	25.937320	0.307008	26.554
(004)	29.729210	0.307008	26.772
(210)	31.600570	0.307008	26.893
(103)	32.970950	0.409344	20.239
(110)	35.294690	0.307008	27.154
(112)	36.707110	0.614016	13.632
(006)	41.469840	0.307008	27.669
(105)	42.271660	0.307008	27.743
(114)	44.229300	0.307008	27.931
(200)	45.757750	0.307008	28.086
(202)	47.820070	0.307008	28.306
(211)	50.026060	0.409344	21.416
(116)	51.833760	0.307008	28.770
(107)	53.138660	0.307008	28.932
(213)	54.911990	0.409344	21.871
(008)	57.390860	0.307008	29.499
(215)	58.933830	0.307008	29.721
(206)	59.943850	0.307008	29.871
(220)	63.032770	0.307008	30.354
(118)	64.047950	0.307008	30.521
(109)	65.476590	0.409344	23.072
(301)	68.995860	0.409344	23.548
(224)	72.144680	0.307008	32.014
(312)	73.822400	0.307008	32.363
(224)	75.323030	0.409344	24.516
(312)	77.767250	0.409344	24.932
(226)	83.157440	0.409344	25.944

Tableau IV.17 : Tailles des grains dans le composé  $Sr_2FeO_4$  calciné à 850°C.

Plans (hkl)	Position 2 $\theta$ (°)	Largeur à mi-hauteur B(°)	Taille des Cristallites D (nm)
(011)	19,5863	0,1535	54.8538
(101)	23,2162	0,2047	41.3806
(008)	25.2952	0,1535	55.3987
(004)	26.6054	0,3070	27.7724
(200)	28,5838	0,2558	33.4729
(103)	32,1805	0,1535	56.2583
(110)	32,8827	0,1535	56.3590
(112)	36,4745	0,3070	28.4566
(105)	39.3542	0,2558	34.4485
(006)	40.5686	0,2558	34.5815
(114)	41,8509	0,1535	57.8713
(116)	47,0570	0,5628	16.0798
(107)	56,9309	0,4093	23.0599
(213)	57,9673	0,3070	30.8968
(008)	58,6282	0,2047	46.4870
(222)	68,8590	0,3070	32.7673
(208)	78,2671	0,6140	17.4217

Tableau IV.18 : Tailles des grains dans le composé  $Sr_2FeO_4$  calciné à 1000°C.

Plans (hkl)	Position 2 $\theta$ (°)	Largeur à mi-hauteur B (°)	Taille des Cristallites D (nm)
(002)	12,7006	0,1535	54.3882
(101)	23,8390	0,2558	35.4624
(008)	25,3390	0,5117	17.9414
(004)	29,8258	0,1023	93.4919
(002)	30,3126	0,1023	93.9530
(103)	32,4123	0,1535	64.0294
(110)	32,6291	0,1023	96.3075
(210)	33,0857	0,1535	64.5153
(020)	34,2473	0,1791	56.0455
(112)	35,1076	0,1535	66.0753
(105)	39,2556	0,1023	104.7461
(006)	41,4866	0,1023	108.2726
(114)	42,9453	0,2047	55.3743
(200)	44,5912	0,3070	37.9524
(211)	45,3165	0,3070	38.4352
(116)	46,6315	0,1023	118.1150
(204)	47,2899	0,1791	68.3014
(107)	50,2975	0,2047	63.4536
(213)	56,1774	0,3070	48.5557
(008)	57,0581	0,4093	37.2793
(107)	58,3240	0,1535	102.9383
(213)	58,9362	0,2047	78.5560
(220)	62,4639	0,6140	29.2308
(118)	67,6138	0,6140	35.4830
(222)	68,9597	0,4093	56.4643
(208)	78,2680	0,5117	79.7470

Suite aux résultats présentés dans les tableaux précédemment, les tailles de grains déterminées par la formule de Scherrer varient en fonction des angles de diffraction et les particules présentant des dimensions nanométriques (<100 nm).

On constate que la taille moyenne des grains augmente avec la montée de la température de recuit. Cette augmentation s'explique par le fait qu'à des températures plus élevées [26], les atomes disposent de plus d'énergie pour diffuser et se réorganiser dans des sites énergétiquement plus favorables au sein des grains, réduisant ainsi l'énergie de surface et favorisant la croissance des cristaux.

L'élévation de la température provoque une cristallisation qui entraîne une augmentation progressive et naturelle de la taille des grains. Ce processus est motivé par la tendance du système à minimiser son énergie libre, en réduisant la surface des grains, ce qui conduit les grains plus gros à se développer au détriment des grains plus petits, moins stables sur le plan thermodynamique.

La formule de Scherrer est une méthode classique pour calculer les tailles des grains, alors nous avons utilisé le logiciel MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) qui se base principalement à la méthode de raffinement de Rietveld de nos données de diffraction des rayons X. Ce raffinement permet d'extraire diverses informations structurales à partir des données

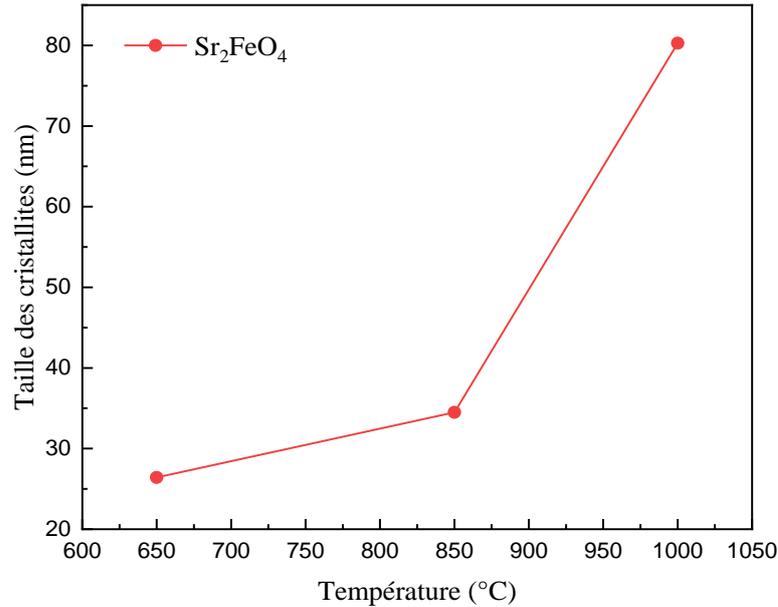
expérimentales, y compris la taille des cristallites (grains) et les microdéformations qui sont extraites simultanément en ajustant les profils de diffraction en fonction des modèles théoriques. Ces contributions sont souvent modélisées à l'aide de fonctions de forme de profil, telles que la fonction de Voigt ou de Pseudo-Voigt, qui permettent une description plus précise de la forme des pics de diffraction.

Le tableau IV.19 regroupe les valeurs des tailles des cristallites de Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> calculées par le logiciel MAUD. La figure IV.27 représente l'évolution des tailles des cristallites de Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> en fonction de la température de recuit. Les résultats montrent une augmentation significative de la taille des cristallites avec l'élévation de la température de calcination. À la température 650°C, la taille des cristallites est relativement petite, de l'ordre de 26,419 nm. En augmentant la température jusqu'à 850°C, la taille des cristallites croît pour atteindre 34,485 nm.

Enfin, à la température 1000°C, une augmentation encore plus marquée est observée, avec des cristallites atteignant une taille de 80,272 nm. Cette croissance des cristallites avec la température est cohérente avec la relaxation thermique du réseau cristallin, où l'augmentation de la température permet aux atomes de migrer plus facilement, favorisant la coalescence des grains et l'augmentation de leur taille. Ce phénomène est courant dans les matériaux cristallins soumis à des traitements thermiques, car les atomes tendent à minimiser l'énergie de surface en formant des cristallites plus gros et plus stables. Cette croissance des cristallites peut avoir des implications sur les propriétés physiques et fonctionnelles du Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, comme la stabilité structurelle, la conductivité ou encore l'activité photocatalytique, qui peuvent être affectées par la taille des cristallites et la distribution des défauts dans le matériau.

**Tableau IV.19 : Valeurs des tailles des cristallites de Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> en fonction de la température de recuit.**

<b>Température de calcination</b>	<b>650°C</b>	<b>850°C</b>	<b>1000°C</b>
<b>Taille des cristallites (nm)</b>	26.419	34.485	80.272



**Figure IV.27 : Évolution de la taille des cristallites de  $Sr_2FeO_4$  en fonction de la température de calcination.**

#### IV.3.2.5. Analyse des Modes Vibratoires par Spectroscopie Raman du $Sr_2FeO_4$

Il y a 7 atomes dans la cellule primitive de  $Sr_2FeO_4$  et donc 21 modes phononiques, dont 3 phonons acoustiques (qui concernent les vibrations liées à la propagation des ondes sonores dans le matériau) et 18 modes optiques (qui sont associés à des vibrations internes des atomes dans le réseau). La décomposition en représentations irréductibles de modes optiques.

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + 4E_u + B_{2u}$$

- $A_{1g}$  et  $E_g$  sont les symétries des modes **Raman-actifs**.
- $A_{2u}$  et  $E_u$  sont les symétries des modes **infrarouge-actifs**.

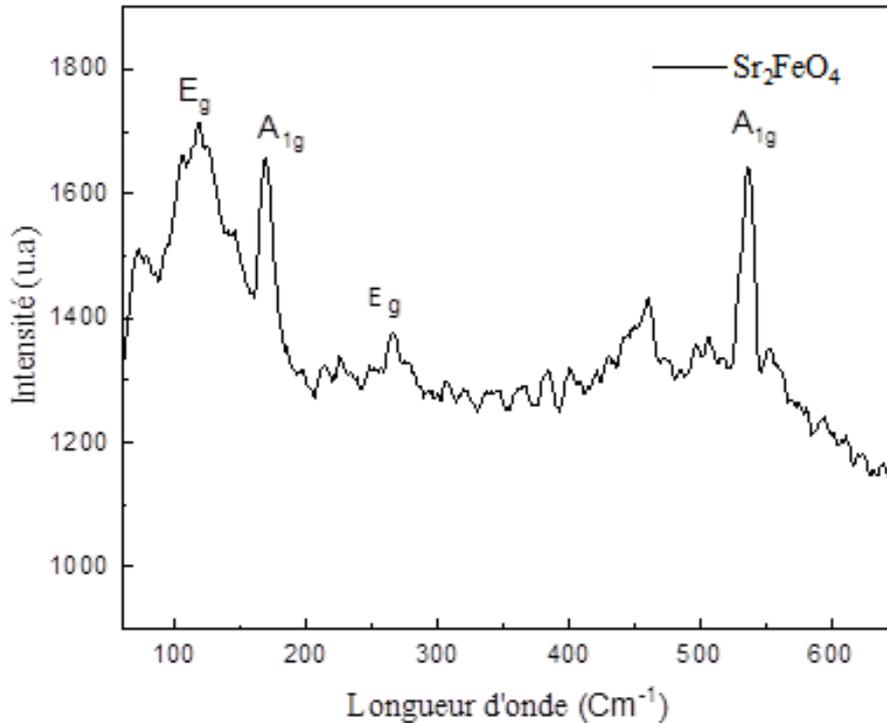
Ces propriétés vibrationnelles reflètent directement la symétrie cristalline et la nature des interactions entre les atomes dans le matériau. Les résultats expérimentaux obtenus pour les modes Raman actifs de la structure RP ( $Sr_2FeO_4$ ), présentés dans la figure IV.28, mettent en évidence la présence de quatre modes actifs correspondant aux symétries  $A_{1g}$  et  $E_g$ .

Ces résultats sont en excellent accord avec les travaux de Viennois *et al.* sur les dynamiques de réseau du composé  $Sr_2TiO_4$  [27], basés sur des calculs théoriques utilisant la fonctionnelle de corrélation et d'échange LDA.

Dans le cas de la structure  $Sr_2FeO_4$ , le spectre Raman enregistré à **850°C** révèle des modes caractéristiques parfaitement alignés avec les prédictions pour une cellule complètement détendue.

Ces observations reflètent une cristallinité élevée et des propriétés vibrationnelles similaires à celles des oxydes de type Ruddlesden-Popper. La transition structurale observée dans

le composé Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, associée aux modifications des modes vibrationnels, valide la concordance avec les résultats théoriques. Ces résultats montrent que l'activité Raman observée dans notre travail est compatible avec les études précédentes pour des oxydes analogues, et confirment que le comportement vibrationnel de ces matériaux est fortement influencé par leurs paramètres structuraux.



**Figure IV.28 : Spectre Raman de la structure Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> enregistré à température ambiante, montrant les modes vibrationnels caractéristiques.**

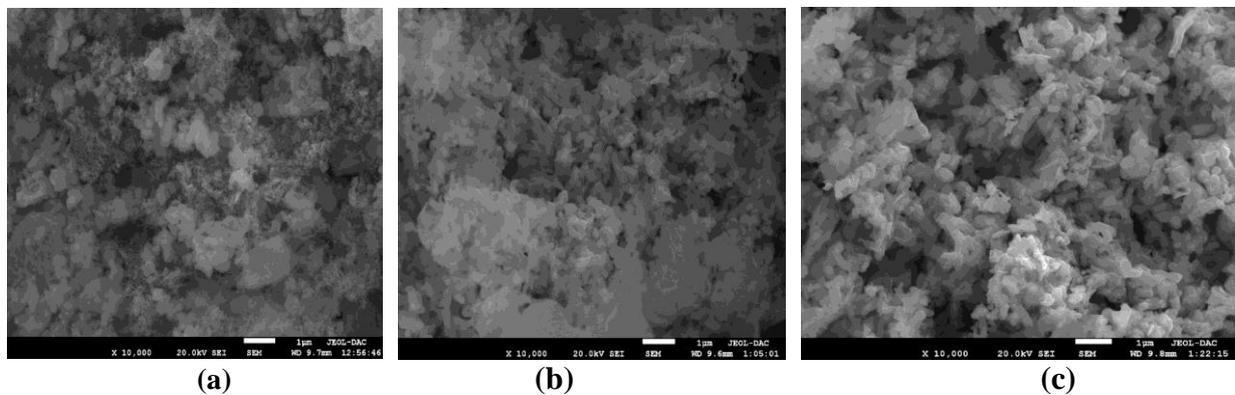
#### IV.3.2.6. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Différentes morphologies de surface des poudres de la structure RP (Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) calcinée à différentes températures (650°C, 850°C, 1000°C) ont été observées et examinées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique fournit la topographie de la zone de l'échantillon ainsi que des informations sur la taille moyenne, la forme et la distribution des particules en surface.

Les échantillons présentent de petits grains de dimensions variables avec une taille moyenne à l'échelle nanométrique. Suite à la figure IV.29, la taille des grains augmente avec l'élévation de la température de recuit. Le premier échantillon montre une forme d'agrégat de particules de taille moyenne sans connectivité entre les particules, tandis que la surface du troisième échantillon montre la formation d'une densité de particules beaucoup plus grande. La deuxième image MEB révèle des particules agglomérées à la surface avec une distribution de taille

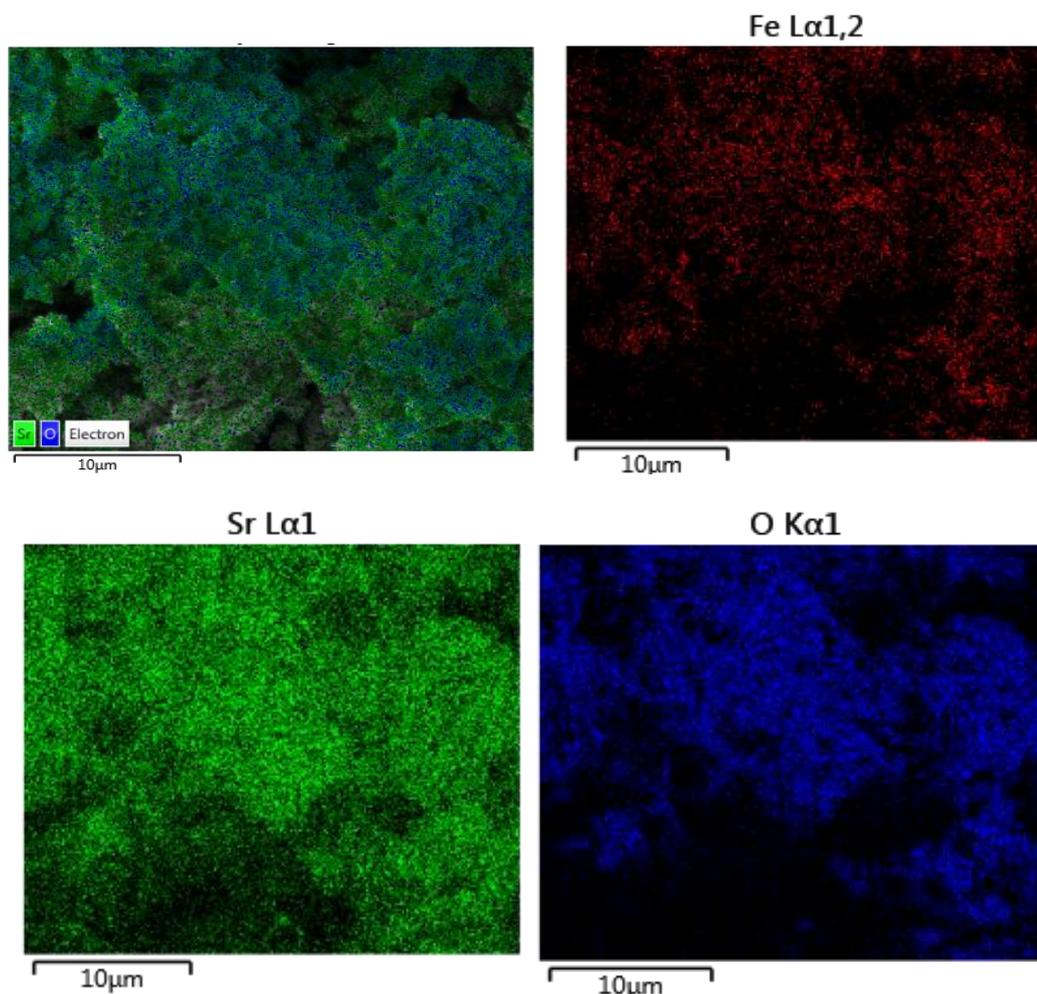
relativement homogène et une forme bien définie, confirmant ainsi les résultats obtenus lors de la caractérisation par DRX.

A la température 1000°C l'image MEB en mode SEM de l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  montre que les particules ont une surface hétérogène contenant des structures tétraogonales bien définies. De plus, une autre structure semble être présente, probablement liée à une phase secondaire. Des grains plus gros sont plus abondants et constitueraient vraisemblablement la phase majoritaire. Cela concorde avec les résultats du DRX, qui ont révélé l'existence de deux phases distinctes. Il est à noter que pour l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  calciné à 1000°C, la surface présente de grandes cavités par rapport aux autres échantillons. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations, la composition chimique de ces oxydes et la température de recuit jouent un rôle fondamental dans leurs morphologies.



**Figure IV.29 : Images MEB de catalyseur  $Sr_2FeO_4$  calcinée à différentes températures : (a) 650°C, (b) 850°C et (c)1000°C.**

Une cartographie X a été réalisée en EDS sur les éléments strontium, fer et oxygène (voir comme la montre la figure IV.30). Une très bonne homogénéité de dispersion des éléments dans la structure RP ( $Sr_2FeO_4$ ) est constaté. En passant par cette analyse, nous pouvons confirmer la cohérence de nos résultats.



**Figure IV. 30 : Cartographies X réalisées en EDS sur la structure RP  $Sr_2FeO_3$  élaborée par voie citrate.**

#### IV.3.2.7. Spectroscopie des Rayons X à Dispersion d'Energie (EDX)

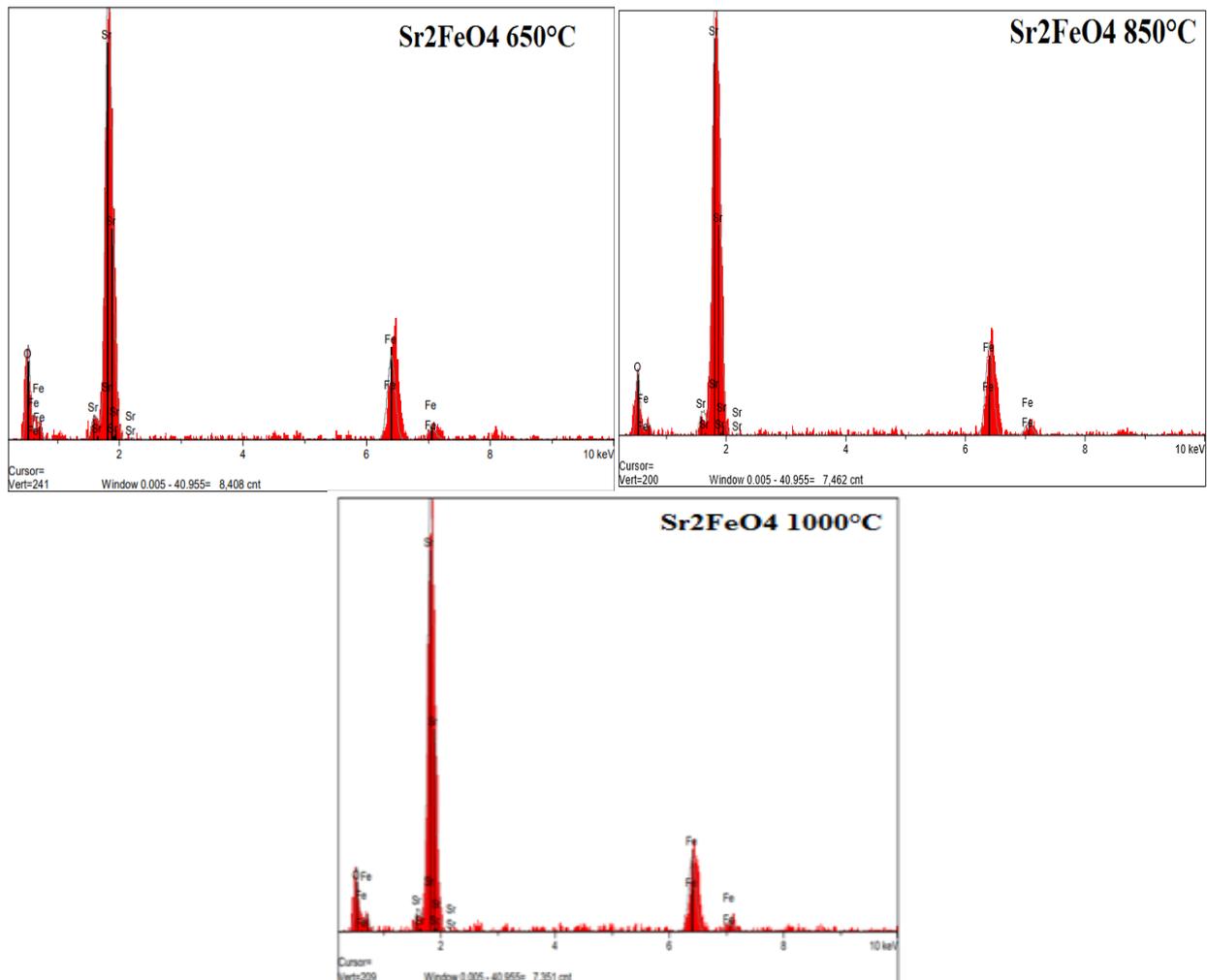
L'analyse EDX révèle la présence des éléments essentiels Fe, Sr, et O sur la surface de l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  calcinés à différentes températures (650°C, 850°C, et 1000°C). La distribution homogène de ces éléments dans les couches superficielles suggère une synthèse réussie des matériaux, avec une bonne intégrité chimique à travers les différentes températures de recuit.

L'analyse des données EDX montre que les pourcentages de Sr sont légèrement supérieurs aux valeurs nominales dans l'échantillon calciné à 1000°C (voir la figure IV.31). Cette anomalie pourrait être attribuée à la présence de la phase secondaire obligatoire  $SrCO_3$  qui se forme fréquemment à haute température en raison de la réaction de Sr avec des traces de  $CO_2$  résiduelles dans l'atmosphère de calcination. La formation de la phase  $SrCO_3$  peut indiquer une légère décomposition du matériau principal ou une contamination de surface, ce qui pourrait influencer les propriétés finales du matériau, notamment sa stabilité thermique et sa réactivité chimique.

En ce qui concerne l'oxygène, son pourcentage reste conforme aux valeurs nominales, indiquant que l'oxygénation du réseau cristallin est maintenue, même à des températures élevées. Le rapport atomique Sr/Fe qui doit idéalement être de 2:1 dans l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  est respecté, ce qui confirme la conservation de la structure souhaitée du matériau élaboré suite au tableau IV.20.

Ces variations en composition chimique peuvent avoir des conséquences sur la morphologie de surface, l'absorption de la lumière, et l'activité photocatalytique du matériau. Par exemple, une surabondance de Sr pourrait altérer la distribution des phases et affecter la formation de cavités et de grains à la surface, ce qui est crucial pour les applications en photocatalyse.

De plus, la présence potentielle de phases secondaires comme  $SrCO_3$  pourrait influencer les propriétés électroniques et la performance du matériau en conditions réelles. Ces observations soulignent l'importance du contrôle strict des conditions de recuit et de la composition atmosphérique lors de la synthèse des oxydes complexes comme  $Sr_2FeO_4$ .



**Figure IV.31 : Spectres d'EDX pour la structure RP ( $Sr_2FeO_4$ ) élaborée par voie citrate et calcinée à différentes températures : (650°C, 850°C, 1000°C).**

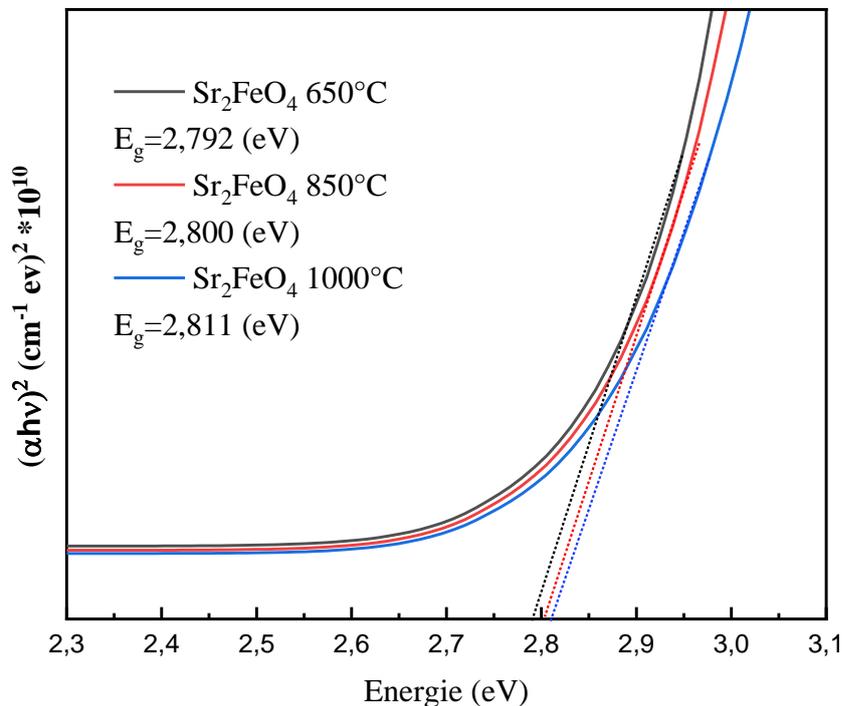
**Tableau IV.20 : Composition atomique de  $Sr_2FeO_4$  selon la température de recuit**

(%) Atomique /Elément	650°C	850°C	1000°C
<b>Sr</b>	57.594	48.731	49.905
<b>Fe</b>	12.29	15.991	13.080
<b>O</b>	30.116	35.278	35.015

#### IV.3.2.8. Energie de Gap Optique

Les spectres d'absorption UV vis des photocatalyseurs type RP ( $Sr_2FeO_4$ ) élaborés par voie citrate et calcinés à différentes températures (650°C, 850°C, 1000°C) ont montrés un bord d'absorption à 292 nm qui se trouve dans la région UV. L'énergie de bande de gap optique ( $E_g$ ) a été estimée par la méthode proposée par Wood et Tauc [3].

La figure IV.34 représente le tracé de  $(D_0)^2$  par rapport à l'énergie photonique ( $h\nu$ ) pour les photocatalyseurs de l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  (650°C, 850°C, 1000°C) et la détermination de  $E_g$ . L'extrapolation de la courbe d'ajustement à l'axe d'énergie photonique donne une approximation de l'énergie de bande gap pour le catalyseur  $Sr_2FeO_4$  comme 2,8 eV. D'après l'énergie de bande et de gap, on peut déduire que le catalyseur  $Sr_2FeO_4$  peut absorber la lumière visible et peut être utilisé comme photocatalyseur de lumière visible.



**Figure IV.32 : Tracé de  $(DO)^2$  par rapport à l'énergie photonique ( $h\nu$ ) des catalyseurs  $Sr_2FeO_4$  (650°C, 850°C, 1000°C).**

#### IV.4. Effet de Substitutions du Site A dans la Phase RP (Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>)

Dans cette étude, trois échantillons de la phase RP [A<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, A=Sr] avec des substitutions partielles du site A, soit Sr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (M = La, Ce, Ni) élaborées par voie citrate ont été préparés et comparés à la structure non dopée Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>. Ces substitutions visent à étudier l'influence du dopage sur les propriétés structurales, thermiques et catalytiques du matériau.

Afin d'assurer une comparaison cohérente, tous les échantillons ont été synthétisés en utilisant la même méthode de sol-gel (voie citrate), et les conditions expérimentales ont été uniformisées pour garantir la reproductibilité des résultats.

##### IV.4.1. Effet de Substitution dans les Structures RP Sr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (M = La, Ce et Ni)

Les diffractogrammes obtenus pour les composés Sr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (M = La, Ce, Ni) présentés sur les figures IV.35 et IV.36 révèlent une structure cristalline qui demeure inchangée, conservant la phase Ruddlesden-Popper avec une symétrie tétragonale (groupe d'espace I4/mmm). Le dopage avec les éléments suivants : La, Ce, et Ni dans le site « A=Sr » de la structure RP (Sr<sub>2</sub>FeO<sub>3</sub>) n'a donc pas provoqué de changement de phase, mais a entraîné des modifications subtiles au sein de la même structure cristalline. Cette invariance structurale suggère que les dopants à un taux de dopage x=0.2 ne perturbent pas fondamentalement le réseau cristallin mais influencent les propriétés cristallographiques.

##### ➤ Impact du Dopage sur l'Intensité des Pics et la Cristallinité

Les variations d'intensité des pics de diffraction observées pour les différents dopants sont révélatrices de la cristallinité des différents échantillons synthétisés à savoir :

1. La structure RP « Sr<sub>1.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> » : Le dopage par le nickel (Ni) montre la plus grande intensité des pics, ce qui indique une meilleure cristallinité et un ordre structural plus élevé. Cela pourrait s'expliquer par une incorporation plus homogène des ions Ni<sup>2+</sup> dans le réseau cristallin, améliorant ainsi la cohérence des plans cristallins.
2. La structure RP « Sr<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> » : L'intensité est légèrement inférieure à celle de l'échantillon dopé par Ni, probablement en raison des perturbations structurales introduites par le Ce<sup>4+</sup>, dont le rayon ionique et la charge spécifique pourraient induire des distorsions mineures dans la structure. Ainsi que le passage du nombre d'oxydation de cérium de +2 en +4 peut influencer la stabilité chimique de la structure globale.

3. La structure RP « Sr<sub>1.8</sub>La<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> » : Cet échantillon présente l'intensité la plus faible, avec des pics manquants par rapport à Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, suggérant que le La<sup>3+</sup> induit des distorsions plus marquées et un désordre cristallin. On constate que, le grand rayon ionique du La<sup>3+</sup> perturbe l'ordre cristallin, réduisant la cristallinité globale.

➤ **Orientation Préférentielle des Plans Cristallins des structures RP Dopées**

L'analyse des orientations préférentielles montre des différences notables entre les composés dopés et non dopés. Cette orientation préférentielle des plans cristallins varie non seulement avec le type de dopant mais aussi avec la température de recuit. Dans cette partie de notre travail, nous avons tranché deux températures de recuits à savoir 850°C et 1000°C.

1. **À la température 850°C** : Le plan (103) est dominant pour l'oxyde Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, reflétant une orientation préférentielle dans cette direction. De manière similaire, le plan (103) est maintenu pour Sr<sub>1.8</sub>La<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> et Sr<sub>1.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub>, suggérant une croissance cristalline similaire au matériau non dopé. Par contre, une orientation préférentielle vers le plan (110) est observée pour Sr<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub>, ce qui indique une réorganisation des atomes dans le réseau en réponse à l'incorporation du Ce<sup>4+</sup>. Ce changement d'orientation pourrait être dû à la nécessité de minimiser les tensions cristallines induites par le Ce<sup>4+</sup>.
2. **À la température 1000°C** : Un changement d'orientation préférentielle est observé. Pour l'oxyde non dopé Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, le plan dominant passe de (103) à (110), tandis que pour Sr<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub>, l'orientation reste inchangée, conservant le plan (110). Les orientations préférentielles restent stables par rapport à 850°C, avec Sr<sub>1.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> maintenant le plan (103) et Sr<sub>1.8</sub>La<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> également sur le plan (103).

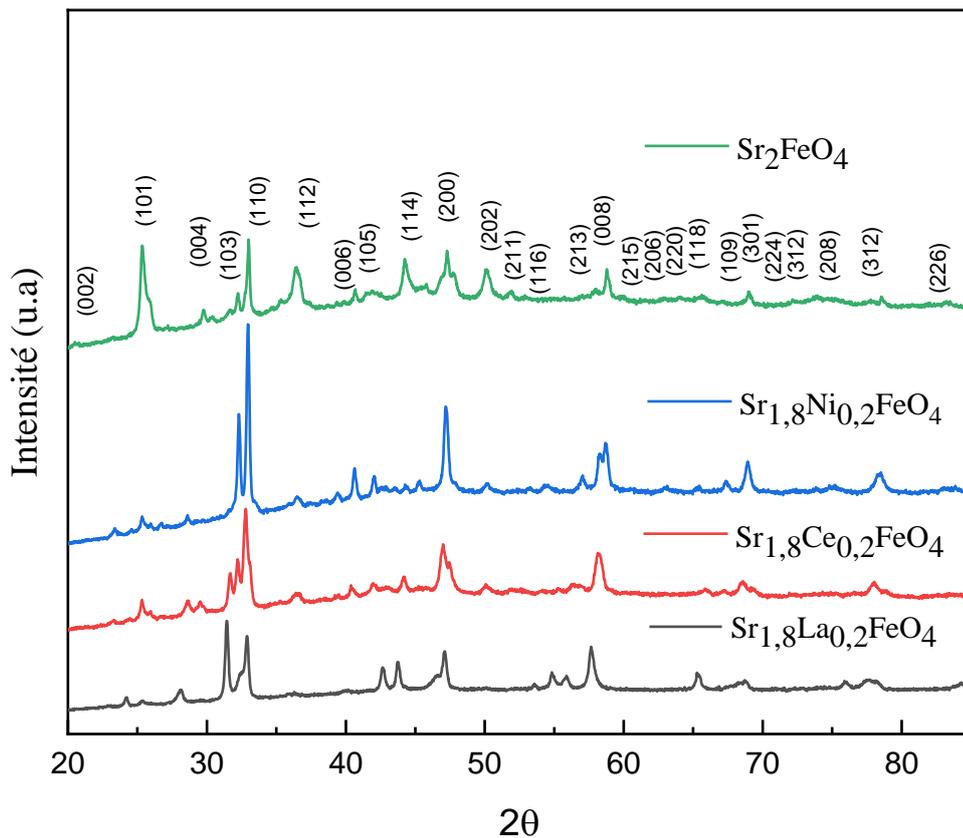
Ces changements d'orientation avec la température de recuit sont indicatifs de réarrangements atomiques dans le réseau cristallin, influencés par la taille des ions dopants et leur interaction avec le réseau hôte. En particulier, le maintien de l'orientation (103) pour les échantillons dopés par Ni à la température 1000°C, comparé au changement observé pour l'oxyde Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> non dopé, souligne l'effet stabilisateur de l'élément Ni sur la structure cristalline.

➤ **Déplacement des Pics pour la structure Sr<sub>1.8</sub>La<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub>**

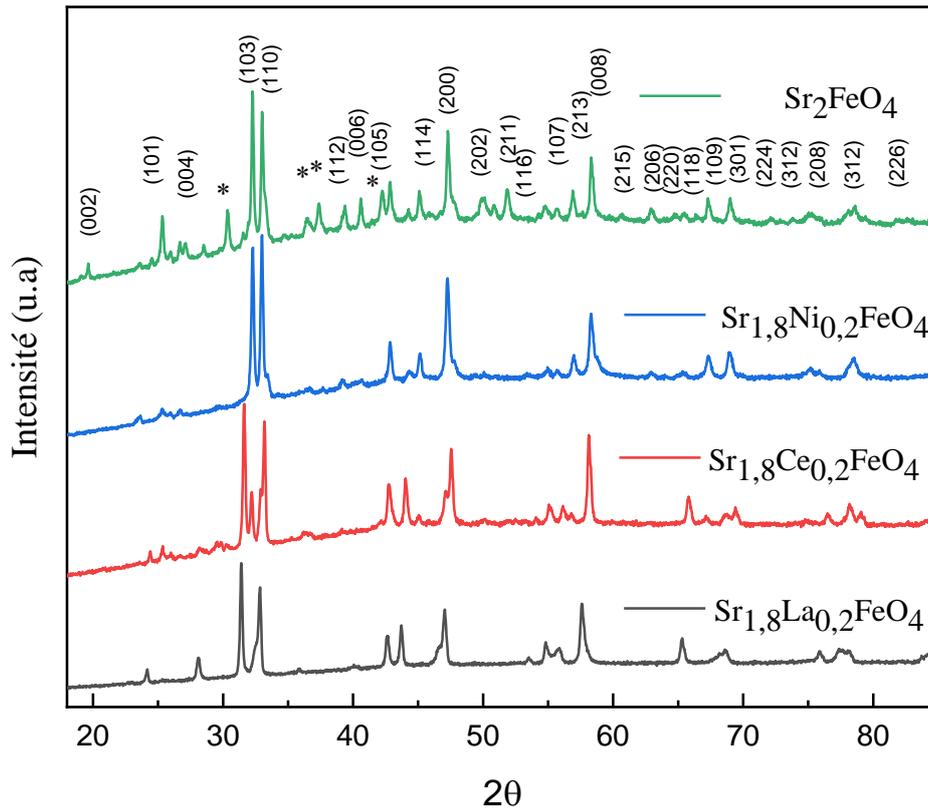
L'analyse par diffraction des rayons X présenté sur les figures IV.31 et IV.32 montre également un décalage des pics de diffraction vers des angles plus faibles pour Sr<sub>1.8</sub>La<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub>. Ce décalage indique une expansion des paramètres de maille, corrélée à l'introduction d'ions La<sup>3+</sup> plus grands dans le réseau cristallin. L'expansion du réseau, comme le suggère ce déplacement, est associée à des distances inter plans accrues, confirmant une distorsion significative causée par le La<sup>3+</sup>. Ce

phénomène est essentiel pour comprendre comment le dopage avec de plus grands ions peut modifier la structure **sans en changer la symétrie globale**.

Les échantillons étudiés à 1000°C montrent une différence clé par rapport à ceux chauffés à 850°C. Car pour l'oxyde non dopée  $Sr_2FeO_4$  calciné à 1000°C, de faibles pics indiquent la présence d'une phase secondaire. Cependant, pour les composés dopés (La, Ce, Ni), aucune phase secondaire n'a été détectée, suggérant que le dopage favorise la formation de phases pures à haute température. Ainsi qu'à la température 850°C, aucune phase secondaire n'est présente, ni pour  $Sr_2FeO_4$  non dopé, ni pour les composés dopés. Pour les composés dopés, les observations à la température 1000°C confirment également ces tendances, renforçant l'idée que le Ni, en particulier, améliore significativement la cristallinité par rapport à l'oxyde non dopé  $Sr_2FeO_4$  et aux autres dopants. Cette observation suggère que le dopage par Ni pourrait être une stratégie efficace pour préparer des composés comme  $Ni_2FeO_4$ , qui reste une perspective pour nous dans ce travail de thèse.



**Figure IV.33 : Diffractogramme des RX des Composés RP élaborés par voie citrate et dopés  $Sr_{1.8}M_{0.2}FeO_4$  ( $M = La, Ce, Ni$ ) à la température 850°C.**



**Figure IV.34 : Diffractogramme des RX des Composés RP élaborés par voie citrate et dopés  $Sr_{1.8}M_{0.2}FeO_4$  ( $M = La, Ce, Ni$ ) à la température  $1000^\circ C$ .**

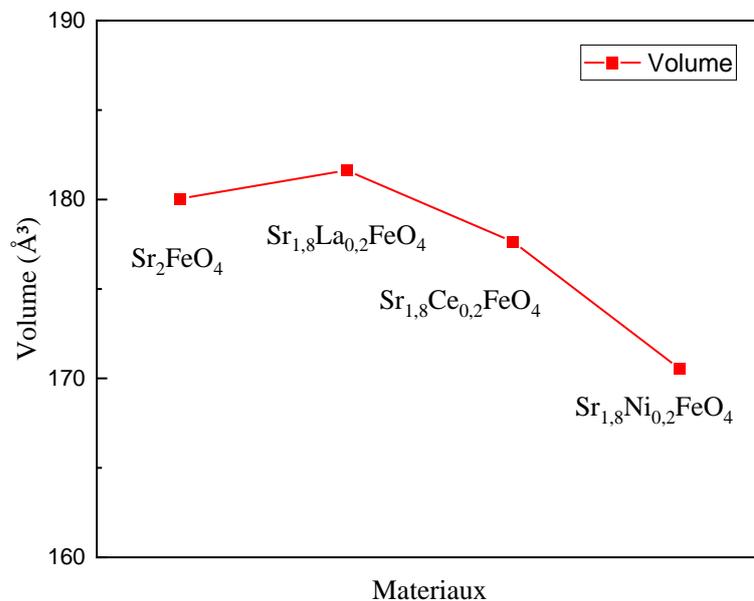
➤ **Effet du Dopage sur les Paramètres Cristallins de la Structure RP «  $Sr_2FeO_4$  »**

L'effet de la substitution de l'élément Sr du site A par des cations tels que  $Ce^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $La^{3+}$  dans la structure tétragonale de  $Sr_2FeO_4$  non dopé est notre objectif. L'analyse des paramètres de maille et des volumes de cellules élémentaire permet de mieux comprendre les implications structurelles et électroniques de ces dopants sur le réseau cristallin.

Sachant que l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  non dopé possède une structure tétragonale avec des paramètres de maille  $a = 3.803 \text{ \AA}$  et  $c = 12.449 \text{ \AA}$  et un volume de cellule de l'ordre de  $180.047 \text{ \AA}^3$ . Ce matériau est utilisé comme référence structurale (voir le tableau IV.16). Il montre une structure stable qui sert de base de comparaison pour les matériaux dopés. La variation du volume de la cellule cristalline en fonction de la substitution des éléments dopants dans la structure RP ( $Sr_2FeO_4$ ) est présenté dans la figure IV.35.

Le tableau IV.21 regroupe les différentes valeurs de paramètres de maille et de volume de la maille élémentaire des composés substitution Sr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (La, Ni, Ce). Nous avons constaté les points suivants :

1. Lorsque l'ion Sr<sup>2+</sup> est partiellement remplacé par les ions Ce<sup>3+</sup>, les paramètres de maille **a** et **c** diminuent respectivement à 3.791 Å et 12.36 Å, tandis que le volume de la cellule diminue à 177.633 Å<sup>3</sup>. Cette réduction est due au rayon ionique de Ce<sup>3+</sup> (1.143 Å), qui est plus petit que celui de Sr<sup>2+</sup> (1.44 Å). Le dopage au Ce<sup>3+</sup> provoque une contraction du réseau cristallin, en réduisant ainsi les dimensions globales de la cellule. De plus, l'état d'oxydation du cérium (alternance entre le couple Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>) joue un rôle clé dans cette réduction en induisant un changement dans la charge locale et les distances interatomiques au sein du réseau FeO<sub>4</sub>.
2. Par contre, le dopage par les ions Ni<sup>2+</sup> entraîne une réduction encore plus prononcée des paramètres de maille, avec a = 3.772 Å, c = 11.987 Å et un volume de cellule de 170.55 Å<sup>3</sup>. Le rayon ionique de Ni<sup>2+</sup> (0.69 Å) est considérablement plus petit que celui de Sr<sup>2+</sup>, ce qui explique cette compression de la structure cristalline. Une telle diminution des paramètres de maille peut également induire des effets significatifs sur les propriétés électroniques, réduisant l'espacement entre les couches FeO<sub>4</sub> et modifiant la mobilité des porteurs de charge.
3. Contrairement aux autres dopants, l'introduction des ions La<sup>3+</sup> dans le réseau cristallin entraîne une augmentation des paramètres de maille avec a = 3.816 Å, c = 12.473 Å et un volume de cellule de 181.63 Å<sup>3</sup>.



**Figure IV.35 : Variation du volume de la cellule cristalline en fonction de la substitution des éléments dopants dans Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>.**

**Tableau IV.21 : Effet de la substitution d'éléments sur les paramètres de maille et le volume de la cellule des composés Sr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (La, Ni, Ce).**

Matériaux	Paramètre a=b (Å)	Paramètre c (Å)	Volume de la cellule (Å <sup>3</sup> )
Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	3.803	12.449	180.047
Sr <sub>1.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub>	3.791	12.36	177.633
Sr <sub>1.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub>	3.772	11.987	170.55
Sr <sub>1.8</sub> La <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub>	3.816	12.473	181.63

➤ **Analyse du Comportement Isotrope et Anisotrope**

Cette partie de notre travail de thèse montre clairement les différents effets de la substitution sur le comportement isotrope et anisotrope. Nous avons constaté ces points afin pousser notre étude expérimentale vers une originalité d'application.

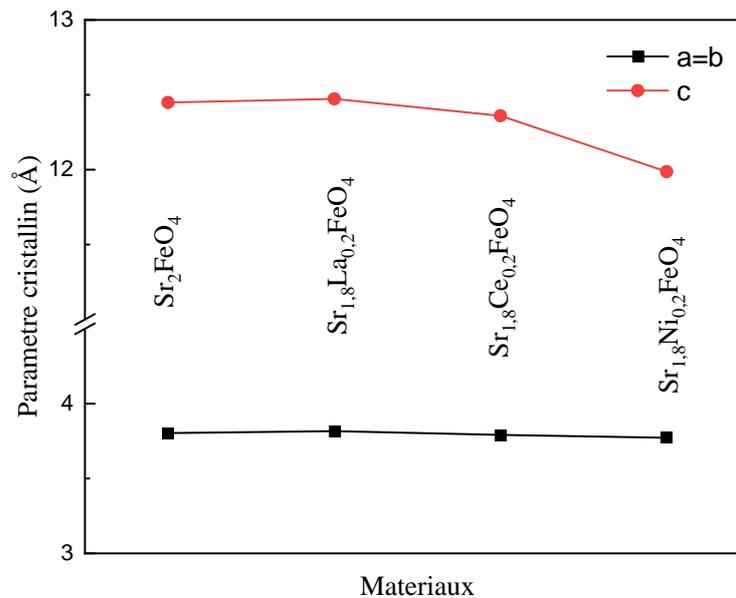
□ La légère dilatation isotrope avec les ions La<sup>3+</sup> observée pour a=b ≠c indique que cet ion favorise une expansion relativement uniforme dans toutes les directions. Bien que le rayon ionique de La<sup>3+</sup> (1.16 Å) soit proche de celui de Sr<sup>2+</sup> (1.44 Å), plusieurs facteurs peuvent expliquer cette augmentation en citant :

1. **Effet de valence et charge :** La charge supérieure des ions La (3+) par rapport au ions Sr (2+) peut provoquer des effets de répulsion électrostatique plus forts, augmentant les distances interatomiques, par conséquent les paramètres de maille.
2. **Effet de coordination et déformation de la structure :** Bien que les ions La<sup>3+</sup> ait un rayon légèrement plus petit, sa manière de s'insérer dans le réseau peut provoquer un réarrangement des ions voisins, entraînant une dilatation globale de la cellule.
3. **Effet des orbitales électroniques :** Les interactions spécifiques des orbitales f des ions La<sup>3+</sup> avec les atomes voisins peuvent entraîner une expansion des distances interatomiques, contribuant à une dilatation isotrope.

□ Les dopages avec les ions Ce<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+</sup> entraînent une contraction plus marquée le long du paramètre de maille c par rapport au paramètre de maille a=b, révélant un comportement anisotrope, ou les ions Ce<sup>3+</sup> (rayon plus petit) induit une contraction modérée, suggérant une diminution plus forte le long de l'axe vertical, ce qui peut être attribué aux interactions inter planaires modifiées. Les ions Ni<sup>2+</sup> (avec son petit rayon de 0.69 Å) provoque une contraction significative le long du paramètre de maille c, ce qui signifie que cet ion affecte principalement les distances inter-planaires, resserrant davantage la structure verticale.

Enfin les résultats présentés dans la figure IV.36 montrent que le dopage par des cations de tailles différentes entraîne des changements significatifs dans les paramètres de maille et le volume de la maille élémentaire. Les ions  $La^{3+}$  provoque une dilatation isotrope, alors que  $Ce^{4+}$  et  $Ni^{2+}$  conduisent à une contraction anisotrope, plus marquée le long de c.

Ces variations sont directement liées aux différences de rayons ioniques, de charges et aux interactions électroniques et structurales des dopants. Le fort rétrécissement de la structure dû à l'ion  $Ni^{2+}$  pourrait suggérer une meilleure dispersion des particules, ce qui est favorable pour des applications spécifiques comme la photocatalyse. En revanche, le comportement isotrope d'ion  $La^{3+}$  pourrait influencer des propriétés physiques distinctes, utiles pour d'autres applications photovoltaïques, électrochimiques et électroniques. Ces différences de comportements structuraux sont cruciales pour la compréhension et l'optimisation des propriétés des matériaux dopés, influençant ainsi leur performance et leur potentiel d'applications technologiques avancées.



**Figure IV.36 : Variation des paramètres de maille (a=b et c) en fonction des éléments dopants dans la structure  $Sr_2FeO_4$ .**

➤ **Effet de la Substitution de Site A par les Ions ( $Ce^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $La^{3+}$ ) sur la Taille des Cristallites**

La taille des cristallites est un paramètre clé influençant les propriétés physiques et chimiques des matériaux, en particulier pour les oxydes métalliques type RP  $Sr_2FeO_4$ . Comprendre comment le dopage affecte la croissance des cristallites permet de mieux adapter ces matériaux à des applications spécifiques. Pour étudier ces effets, nous avons utilisé la méthode de classique afin de calculer la taille des cristallites. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux

IV.22, IV.23 et IV.24 respectivement avec les ions dopants. Les tailles de grains déterminées par la formule de Scherrer varient en fonction des angles de diffraction, les particules présentant des dimensions nanométriques (<100 nm). Les tailles moyennes des cristallites des oxydes dopés : Sr<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub>, de Sr<sub>1.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> et de Sr<sub>1.8</sub>La<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> est d'environ de **24 nm**, **15 nm** et **59 nm**, respectivement.

**Tableau IV.22 : Tailles moyennes des cristallites pour la structure dopée Sr<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> calculée par la méthode de Debye-Scherrer.**

Plans (hkl)	Position 2θ(°)	Largeur à mi-hauteur B(°)	Taille des Cristallites D (nm)
002	19.646200	0.307008	26.28
101	25.337390	0.307008	26.54
004	28.611210	0.409344	20.04
004	29.550870	0.409344	20.09
103	32.805490	0.307008	26.99
112	36.544710	0.511680	16.36
006	40.446940	0.307008	27.60
105	41.990810	0.307008	27.74
114	45.493410	0.409344	21.06
200	46.969860	0.307008	28.24
202	50.055580	0.409344	21.44
211	51.922160	0.307008	28.8
116	54.040760	0.307008	29.07
213	56.276510	0.307008	29.37
008	58.098520	0.562848	16.16
220	62.961100	0.307008	30.37
118	65.939470	0.409344	23.15
109	67.293190	0.307008	31.11
301	68.423740	0.409344	23.49
224	69.326700	0.307008	31.48
312	74.529970	0.818688	12.2
208	76.605930	0.511680	19.8
312	78.041200	0.409344	25
226	85.999940	0.409344	26.56

**Tableau IV.23 : Tailles moyennes des cristallites pour la structure dopée Sr<sub>1.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> calculée par la méthode de Debye-Scherrer.**

Plans (hkl)	Position 2θ(°)	Largeur à mi-hauteur B(°)	Taille des Cristallites D (nm)
002	19.629380	0.307008	26,36816
101	25.344410	0.204672	30,63342
004	27.174670	0.204672	28,57021
004	28.610220	0.204672	27,13666

<b>103</b>	32.309110	0.204672	24,02994
<b>112</b>	36.465310	0.307008	14,19405
<b>006</b>	40.626010	0.204672	19,11056
<b>105</b>	42.033520	0.204672	18,47064
<b>114</b>	43.531780	0.307008	11,88995
<b>200</b>	44.280000	0.255840	14,02685
<b>202</b>	45.285640	0.255840	13,71536
<b>211</b>	47.204270	0.255840	13,15789
<b>116</b>	49.035970	0.255840	12,66639
<b>213</b>	50.195500	0.307008	10,31149
<b>008</b>	53.195670	0.307008	9,72994
<b>220</b>	57.018650	0.255840	10,89308
<b>118</b>	58.249030	0.204672	13,32874
<b>109</b>	58.721090	0.255840	10,57727
<b>301</b>	60.623620	0.307008	8,53777
<b>224</b>	65.477450	0.204672	11,8573
<b>312</b>	67.343470	0.255840	9,223
<b>208</b>	73.874530	0.204672	10,50952
<b>312</b>	78.229060	0.255840	7,93962
<b>226</b>	86.24170	0.409344	4,49692

**Tableau IV.24 : Tailles moyennes des cristallites pour la structure dopée  $Sr_{1.8}La_{0.2}FeO_4$  calculée par la méthode de Debye-Scherrer.**

<b>Plans (hkl)</b>	<b>Position <math>2\theta(^{\circ})</math></b>	<b>Largeur à mi-hauteur B(<math>^{\circ}</math>)</b>	<b>Taille des Cristallites D (nm)</b>
<b>002</b>	14.030030	0.614016	13.04
<b>101</b>	24.173070	0.409344	19.85
<b>004</b>	25.420230	0.614016	13.26
<b>004</b>	28.097140	0.409344	60.01
<b>103</b>	31.408060	0.409344	20.16
<b>112</b>	32.751830	0.614016	13.49
<b>006</b>	36.149760	0.818688	10.21
<b>105</b>	39.866870	0.511680	16.52
<b>114</b>	42.640860	0.409344	20.83
<b>200</b>	43.795080	0.614016	23.94
<b>202</b>	47.054330	0.614016	34.11
<b>211</b>	49.999560	0.614016	14.28
<b>116</b>	53.529450	0.409344	41.74
<b>213</b>	54.839560	0.614016	14.58
<b>008</b>	55.856890	0.409344	21.97
<b>220</b>	57.698840	0.614016	14.77
<b>118</b>	65.371200	0.614016	35.37
<b>109</b>	68.777170	0.409344	23.52
<b>301</b>	71.090740	0.614016	15.90

<b>224</b>	74.396760	0.818688	12.18
<b>312</b>	75.960330	0.409344	45.62
<b>208</b>	77.498820	0.511680	19.91
<b>312</b>	84.106740	0.818688	13.07
<b>226</b>	88.055970	0.511680	21.59

Contrairement à la méthode classique de Scherrer, le raffinement de Rietveld permet d'avoir une analyse plus complète en tenant compte des contributions liées aux déformations du réseau, aux déplacements des pics, et aux variations d'intensité. Les tailles moyennes des cristallites pour la structure non dopée  $Sr_2FeO_4$  et ses dérivées dopées, calculées par raffinement MAUD, révèlent des variations significatives en fonction de l'élément dopant introduit. Ces différences de taille sont influencées par les propriétés chimiques et structurales des dopants, et offrent un aperçu des mécanismes sous-jacents affectant la croissance des grains dans ces matériaux.

Le matériau de référence  $Sr_2FeO_4$  présente une taille moyenne de cristallites de 34.48 nm. Cela reflète une structure stable et bien ordonnée qui caractérise la bonne cristallinité. Cependant, lorsque des dopants tels que les ions  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  ou  $Ni^{2+}$  sont introduits, la taille des cristallites varie de manière significative. Le tableau IV.27 regroupe les valeurs de tailles moyennes des cristallites pour la structure  $Sr_2FeO_2$  non dopée et dopée avec les ions  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  et  $Ni^{2+}$  obtenues par raffinement des données de DRX via le logiciel MAUD. Ainsi que la figure IV.37 montre l'effet de la substitution de l'ion  $Sr^{2+}$  sur la taille des cristallites de la phase Ruddlesden Popper  $Sr_2FeO_2$ .

Le dopage avec l'ion  $La^{3+}$  entraîne une augmentation notable de la taille des cristallites, atteignant 62.20 nm. Cette dilatation peut s'expliquer par la capacité de l'ion  $La^{3+}$  à stabiliser la structure cristalline, réduisant les défauts et facilitant la croissance continue des grains. Bien que  $La^{3+}$  ait un rayon ionique légèrement plus petit que  $Sr^{2+}$ , sa charge plus élevée (3+ contre 2+) semble jouer un rôle crucial en stabilisant les interactions au sein du réseau, permettant aux cristallites de croître plus librement. De plus, les interactions spécifiques des orbitales f de  $La^{3+}$  pourraient également contribuer à une meilleure organisation structurale, améliorant la cristallinité globale.

En revanche, le dopage avec l'ion  $Ce^{3+}$  conduit à une taille de cristallites légèrement inférieure, avec une moyenne de 29.96 nm. Cela peut être dû à la présence possible d'une valence mixte  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ , qui introduit des défauts et des perturbations dans la structure cristalline, limitant ainsi la croissance des grains. Les ions  $Ce^{3+}$ , plus petits, peuvent également engendrer des contraintes locales dans la maille, réduisant la taille des cristallites. Ce comportement reflète une

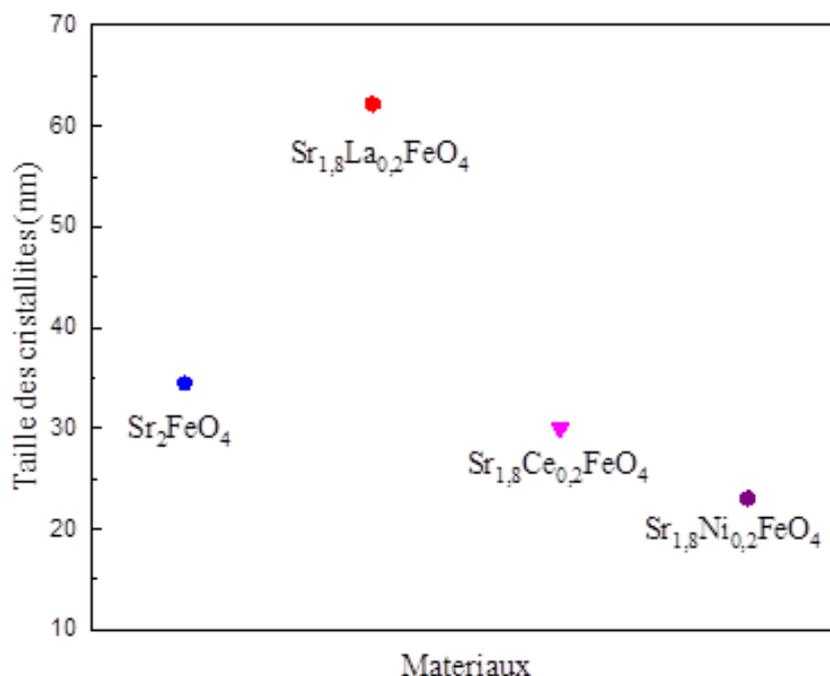
perturbation modérée par rapport au matériau de référence, ce qui pourrait avoir des implications sur les propriétés physiques et électroniques du matériau dopé au cérium.

Enfin, le dopage avec l'ion Ni<sup>2+</sup> entraîne la réduction la plus marquée de la taille des cristallites, avec une moyenne de 23.06 nm. Le rayon ionique beaucoup plus petit de Ni<sup>2+</sup> (0.69 Å) par rapport à l'ion Sr<sup>2+</sup> provoque une compression locale et introduit des contraintes internes importantes au sein du réseau cristallin. Ces contraintes entravent la croissance normale des cristallites, aboutissant à des grains plus petits et plus dispersés. Bien que cette réduction de taille puisse augmenter la surface spécifique, bénéfique pour des applications comme la catalyse, elle peut également affecter la stabilité thermique et la durabilité du matériau. Ces observations sont cohérentes avec des études antérieures sur les pérovskites dopées, où le dopage avec des ions de plus petite taille a été associé à une réduction de la taille des cristallites en raison des contraintes internes accrues dans la structure cristalline. De plus, des travaux ont montré que la nature des cations sur le site A peut influencer de manière significative la cristallinité et la croissance des grains, favorisant ou limitant leur développement selon les caractéristiques des ions substitués [25].

En conclusion, les résultats montrent que la substitution de l'ion Sr<sup>2+</sup> par différents cations entraîne des effets variés sur la taille des cristallites. Le dopage avec l'ion La<sup>3+</sup> favorise une croissance accrue et une meilleure cristallinité, tandis que Ce<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+</sup> introduisent des perturbations qui limitent la croissance des grains. Ces variations mettent en évidence l'importance de la nature chimique et du rayon ionique des dopants dans la modulation des propriétés structurales des matériaux, permettant ainsi d'adapter leurs performances pour des applications spécifiques, telles que la catalyse, les matériaux électro actifs ou les capteurs.

**Tableau IV.25 : Tailles moyennes des cristallites de l'oxyde Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> et ses dérivés dopés avec les ions La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+</sup> obtenues par raffinement des données de DRX via le logiciel MAUD.**

Composés	Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	Sr <sub>1.8</sub> La <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub>	Sr <sub>1.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub>	Sr <sub>1.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> FeO <sub>4</sub>
Taille des cristallites (nm)	34.48	62.2	29.96	23.06



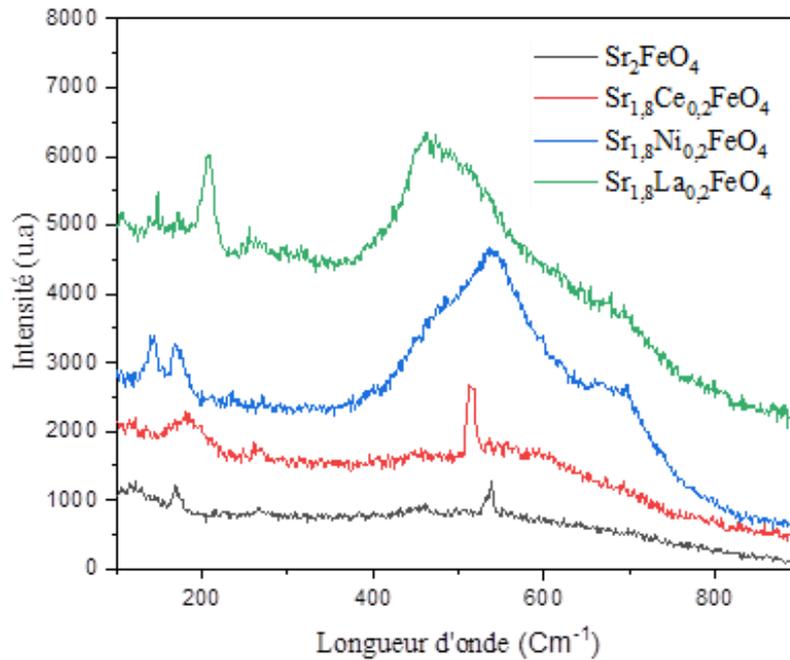
**Figure IV.37 : Effet de la substitution de l'ion  $Sr^{2+}$  sur la taille des cristallites de la phase Ruddlesden Popper.**

#### IV.4.2. Effet de Dopage sur les Spectres Raman la Structure RP ( $Sr_2FeO_4$ )

Les résultats Raman obtenus pour les composés  $Sr_{1.8}M_{0.2}FeO_4$  ( $M = La, Ce, Ni$ ) sont en accord avec ceux observés dans les diffractogrammes XRD, confirmant que le dopage n'a pas induit de changement de phase, la structure cristalline restant celle de la phase Ruddlesden-Popper avec symétrie tétragonale (groupe d'espace  $I4/mmm$ ). Les spectres Raman présentent des modes vibratoires correspondant aux symétries  $A_{1g}$  et  $E_x$ , caractéristiques des modes Raman actifs, en parfaite concordance avec les prévisions théoriques pour la phase Ruddlesden-Popper (voir la figure IV.38).

Cependant, bien que la phase cristalline reste inchangée après dopage, des modifications subtiles dans les propriétés cristallographiques sont observées, notamment dans les intensités des pics Raman. Ces changements peuvent être attribués à l'impact du dopage ( $La, Ce, Ni$ ) sur le réseau, affectant localement les interactions atomiques et les modes vibrationnels sans perturber la stabilité de la structure cristalline globale.

Les résultats XRD indiquent également que les dopants n'ont pas modifié de manière significative les paramètres de la maille, ce qui est corroboré par l'absence de transitions de phase. Néanmoins, les petites variations des intensités Raman et la légère évolution des modes vibrationnels observées peuvent refléter des modifications dans la distribution des ions dopants et leur influence sur les propriétés électroniques et phononiques du réseau. Ces observations soulignent l'importance de l'impact des dopants sur les propriétés vibratoires, même en l'absence de changements de phase cristalline.



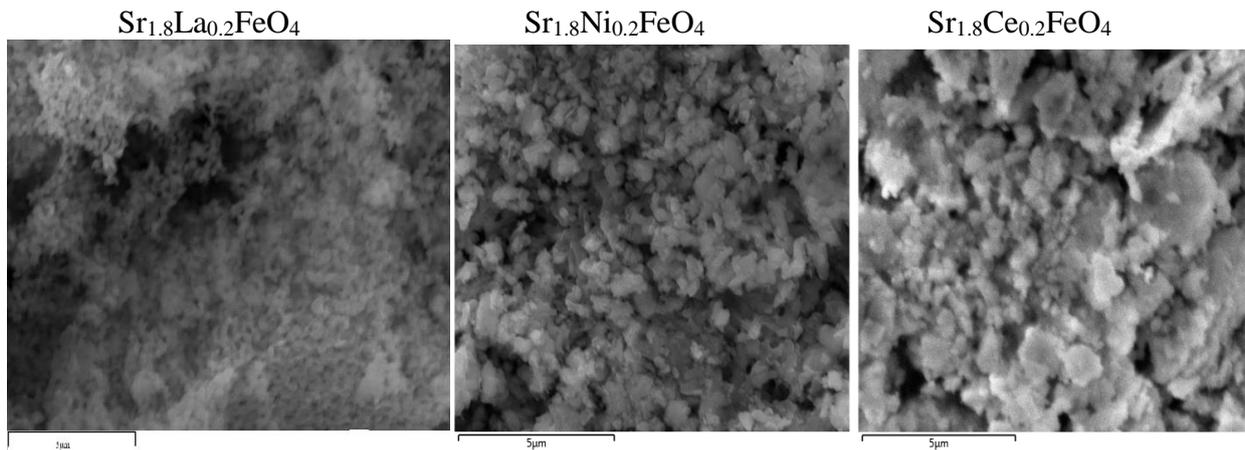
**Figure IV.38 : Spectre Raman de  $Sr_{1.8}M_{0.2}FeO_4$  enregistré à température ambiante, montrant les modes vibrationnels caractéristiques.**

#### IV.4.3. Effet de substitution de $Sr_2FeO_4$ sur la morphologie et la composition chimique

Les images MEB de la figure IV.39 montrent une variation significative de la microstructure en fonction du dopant à savoir :

- **La structure  $Sr_{1.8}La_{0.2}FeO_4$**  : Les grains sont grands et densément agglomérés, avec une morphologie plus homogène. Cela reflète une augmentation notable de la taille des cristallites (**62,2 nm**), indiquant que le dopage par les ions  $La(3+)$  favorise une croissance cristalline plus importante, probablement en raison d'une meilleure stabilisation des structures cristallines.
- **La structure  $Sr_{1.8}Ce_{0.2}FeO_4$**  : Les grains sont plus petits et compacts, avec une texture modérément agglomérée. La taille des cristallites diminue à **29,96 nm**, ce qui indique que les ions  $Ce(3+)$  inhibe légèrement la croissance cristalline tout en maintenant une structure bien cristallisée.
- **La structure  $Sr_{1.8}Ni_{0.2}FeO_4$**  : Les grains sont les plus fins et présentent une porosité accrue. Avec une taille de cristallite réduite à **23,06 nm**, le dopage par les ions  $Ni(2+)$  limite significativement la croissance des cristallites, ce qui peut améliorer la surface spécifique et potentiellement l'activité photocatalytique.

Les résultats MEB et DRX sont cohérents et mettent en évidence les effets des dopants sur la morphologie et la cristallinité. Cette combinaison des résultats MEB et DRX montre que la modification de la taille et de la morphologie des grains dépend principalement de l'effet du dopant sur la cristallisation et la stabilisation structurale. Ces variations morphologiques peuvent influencer directement les propriétés photocatalytiques, avec un impact potentiel sur l'efficacité en fonction de la surface spécifique et de la porosité.



**Figure IV.39 : Effet de substitution sur la morphologie de la phase Ruddlesden Popper.**

Les cartographies X ont été réalisées en EDS sur les éléments strontium, fer et oxygène ainsi que les ions dopants Ni et Ce. Les images obtenues sont présentées sur les figures IV.40 et IV.41 successivement. Une très bonne homogénéité de dispersion des éléments dans la structure RP dopée par les ions Ni et Ce de la structure RP ( $Sr_2FeO_4$ ) est constaté pour l'incorporation homogène et profonde des ions Ce et Ni. Ce dernier point confirme nos résultats précédents.

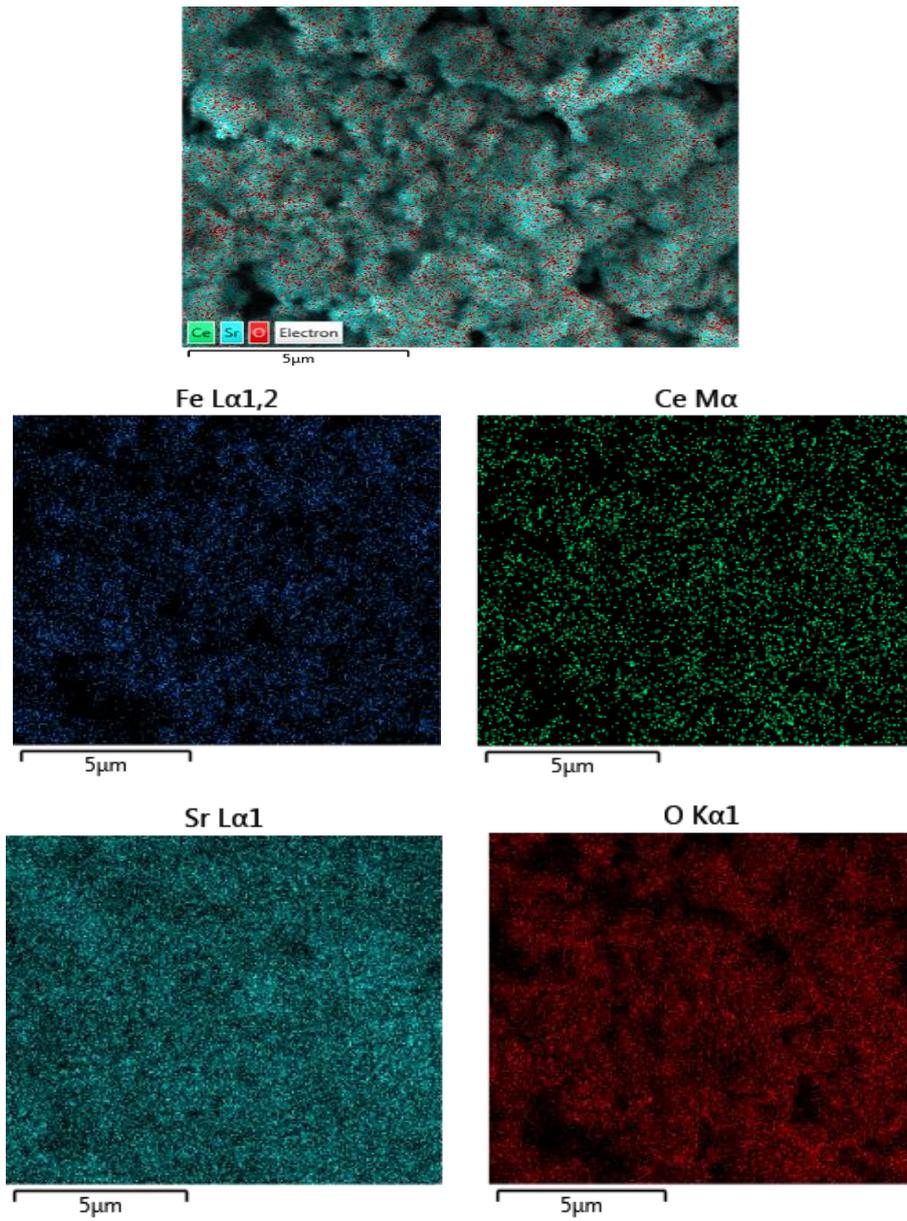


Figure IV. 40 : Cartographies X réalisées en EDS sur la structure RP  $Sr_2FeO_3$  dopée par l'ion Ce.

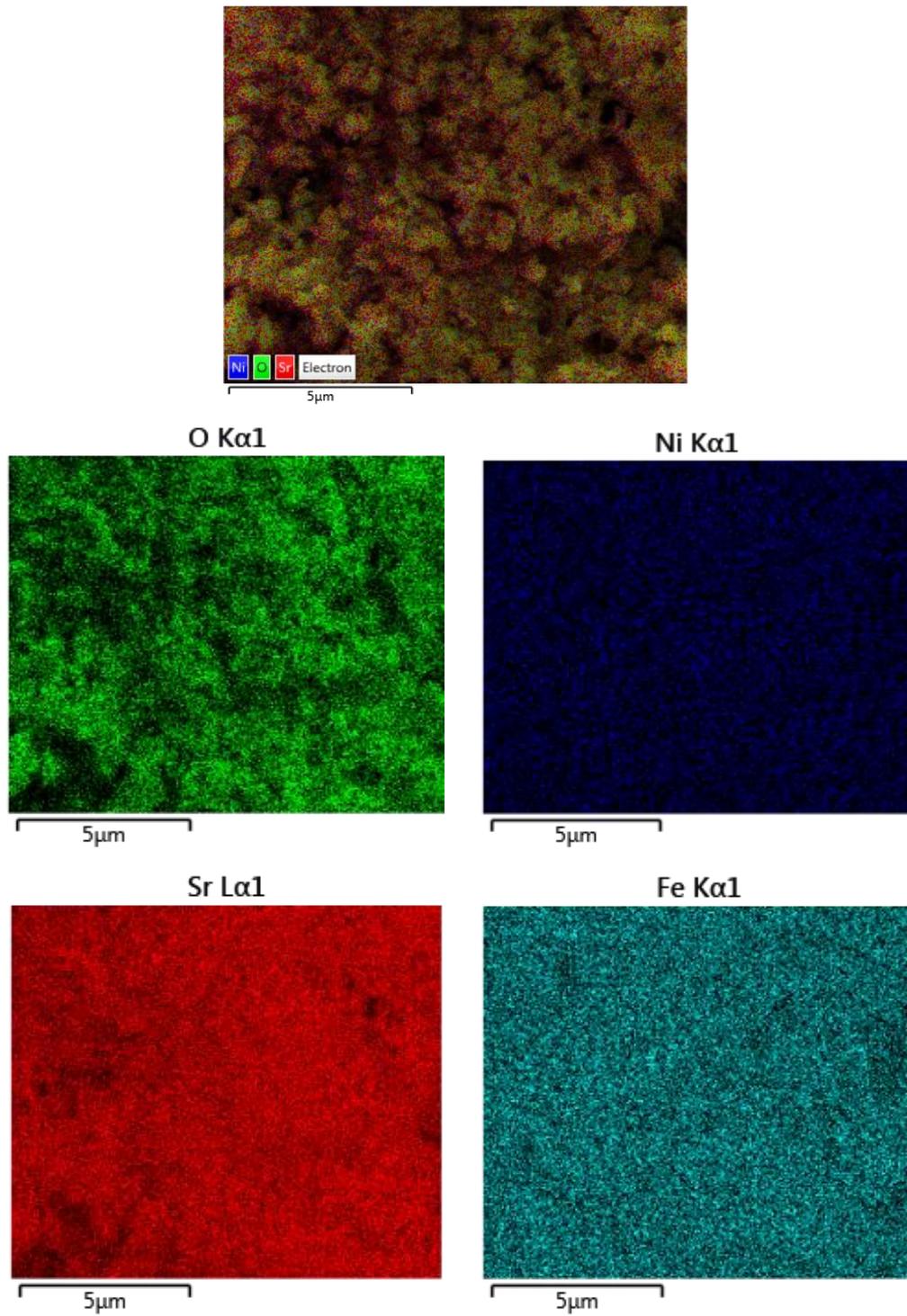


Figure IV. 41 : Cartographies X réalisées en EDS sur la structure RP  $Sr_2FeO_4$  dopée par l'ion Ni.

#### IV.4.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Les résultats EDX confirment la substitution réussie de l'ion Sr par les dopants La, Ce, et Ni, avec des différences notables dans la composition chimique des échantillons. Ces substitutions impactent directement les propriétés structurales et électroniques des matériaux, tout en maintenant globalement la structure Ruddlesden-Popper.

La figure IV.42 présente les Spectres EDX de  $Sr_{1.8}Ce_{0.2}FeO_4$ ,  $Sr_{1.8}Ni_{0.2}FeO_4$  et  $Sr_{1.8}La_{0.2}FeO_4$  confirmant la substitution de Sr par les ions Ce, Ni et La, respectivement.

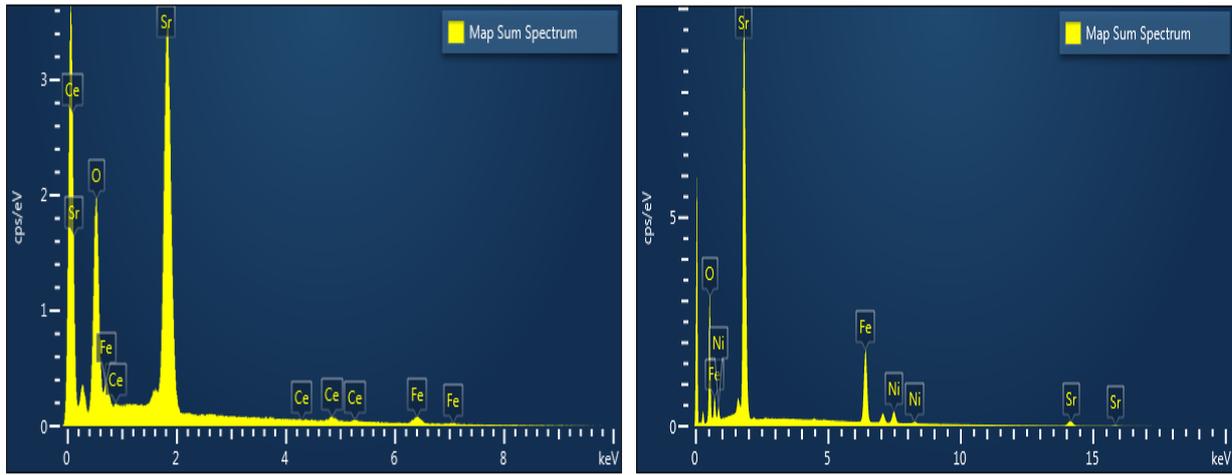
Le tableau IV.28 présente les pourcentages d'éléments de la composition chimique des échantillons  $Sr_2FeO_4$  dopés avec les ions La, Ce et Ni, obtenue par analyse EDX.

La substitution de l'ion Sr par Ce est confirmée avec une teneur de 4,39 % en Ce. La teneur élevée en ion Sr reflète une composition homogène et conforme à la formule chimique. L'oxygène est en quantité suffisante pour stabiliser la structure Ruddlesden-Popper.

Le dopage par les ions La est bien confirmé. La légère augmentation de la teneur en Fe (11,50 %) peut suggérer une légère redistribution des ions dans la structure. La teneur en oxygène est plus élevée que celle observée pour  $Sr_{1.8}Ce_{0.2}FeO_4$ , ce qui pourrait avoir un impact sur les propriétés électroniques et structurales.

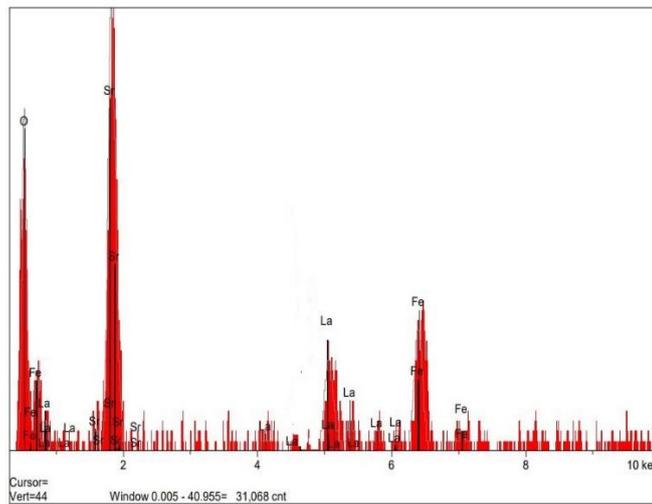
Par contre, la substitution de l'ion Sr par Ni est confirmée avec une teneur de 4,38 % en Nickel. Une proportion plus élevée de Fe (17,72 %) pourrait indiquer une configuration électronique différente pour favoriser la stabilisation de la structure. La teneur en oxygène (27,74 %) reste similaire à celle des autres échantillons, montrant que la structure conserve son caractère oxydé.

Ces résultats EDX mettent en lumière une composition chimique bien adaptée aux exigences des dopages respectifs. Les variations dans les teneurs atomiques en Sr, Fe et O suggèrent des modifications subtiles dans la distribution électronique et la stabilisation des structures dopées. Cela pourrait également expliquer les variations observées dans les tailles de cristallites et les propriétés morphologiques des échantillons. Ces données, associées aux analyses DRX, confirment que chaque dopant influence différemment la structure et la composition, ce qui peut être directement corrélé à leurs performances photocatalytiques.



(a)

(b)



(c)

Figure IV.42 : Spectre EDX de la structure (a) :  $Sr_{1.8}Ce_{0.2}FeO_4$  confirmant la substitution de l'ion Sr par Ce, (b) :  $Sr_{1.8}Ni_{0.2}FeO_4$  confirmant la substitution de l'ion Sr par Ni, (c) :  $Sr_{1.8}La_{0.2}FeO_4$  confirmant la substitution de l'ion Sr par La.

Tableau IV. 26 : Composition chimique des échantillons  $Sr_2FeO_4$  dopés avec les ions La, Ce et Ni, obtenue par analyse EDX

Élément (%)	$Sr_{1.8}La_{0.2}FeO_4$	$Sr_{1.8}Ce_{0.2}FeO_4$	$Sr_{1.8}Ni_{0.2}FeO_4$
Sr	58.15	57.71	49.17
La	5.56	-	-
Ce	-	4.39	-
Ni	-	-	4.38
Fe	11.50	10.67	17.72
O	24.79	27.24	28.74
Total (%)	100	100	100

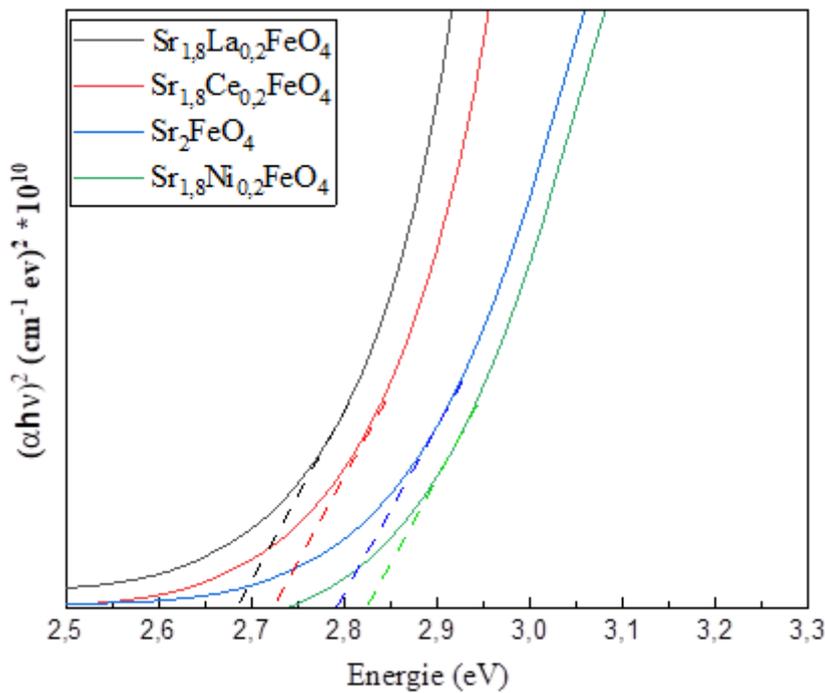
#### IV.4.5. Effet de la substitution de l'ion Sr sur les propriétés optiques

L'étude des composés Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> non dopés ainsi que les composés dopés Sr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (M = La, Ce et Ni) montre une variation significative de l'énergie de gap (E<sub>g</sub>) en fonction de l'élément de dopage. La figure IV.43 illustre les spectres Tauc des matériaux Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> non dopé et dopé par les ions Ce, Ni et La.

Dans les matériaux Ruddlesden-Popper comme Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, la substitution d'ions métalliques au site A (Sr<sup>2+</sup>) avec des éléments comme La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>, et Ni<sup>2+</sup> entraîne des modifications dans la structure électronique, influençant ainsi l'énergie du gap. Nous avons analysé les résultats obtenus pour chaque structure comme suit :

1. La structure Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> non dopée (E<sub>g</sub> = 2.792 eV) : Le gap initial est modéré, ce qui permet au matériau d'absorber efficacement la lumière visible, un attribut essentiel pour diverses applications optiques.
2. La structure Sr<sub>1.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (E<sub>g</sub> = 2.82 eV) : La légère augmentation du gap observée avec l'incorporation de l'ion Ni<sup>2+</sup> peut s'expliquer par l'interaction des orbitales d du nickel avec celles du fer. L'ion Ni<sup>2+</sup>, avec une configuration électronique [Ar]3d<sup>8</sup>, introduit une nouvelle dynamique dans la structure électronique, entraînant un élargissement des bandes d'énergie et renforce l'interaction des orbitales d du fer et du nickel, augmentant ainsi la séparation entre les bandes d'énergie. Cette augmentation du gap est cohérente avec une stabilisation accrue du réseau cristallin, ce qui nécessite plus d'énergie pour exciter les électrons.
3. La structure Sr<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (E<sub>g</sub> = 2.73 eV) : Le dopage au cérium, qui peut exister sous deux formes ionique Ce<sup>3+</sup> ([Xe]4f<sup>5</sup>d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>) et Ce<sup>4+</sup> ([Xe]4f<sup>0</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>), montre une diminution de l'énergie du gap. Ce comportement peut être attribué à l'introduction d'états intermédiaires associés aux orbitales 4f du cérium. Ces états facilitent le transfert électronique entre les bandes de valence et de conduction, réduisant ainsi l'énergie requise pour l'excitation.
4. La structure Sr<sub>1.8</sub>La<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> (E<sub>g</sub> = 2.69 eV) : Le dopage avec La<sup>3+</sup>, qui a une configuration électronique [Xe]5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>, entraîne une diminution encore plus prononcée du gap. L'ion La<sup>3+</sup>, avec son grand rayon ionique, provoque une expansion du réseau cristallin, ce qui réduit l'interaction entre les ions dans le réseau, abaissant ainsi l'énergie du gap. Ce phénomène est souvent associé à une perturbation des orbitales 3d du fer et 2p de l'oxygène, modifiant la structure électronique globale du matériau.

Enfin les résultats expérimentaux montrent une tendance logique dans l'évolution du gap énergétique en fonction du dopage. Aussi bien, la configuration électronique des ions substitués joue un rôle déterminant dans l'évolution du gap énergétique. L'augmentation du gap pour Sr<sub>1.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> et la diminution pour Sr<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> et Sr<sub>1.8</sub>La<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> sont en accord avec les effets attendus de la substitution en fonction des configurations électroniques des ions dopants et de l'impact sur la structure cristalline. Ces modifications influencent la capacité du matériau à interagir avec la lumière, modifiant ainsi ses propriétés optiques fondamentales. Ces modifications des propriétés optiques rendent ces composés potentiellement utiles pour des applications nécessitant des matériaux à faible énergie de gap, comme les dispositifs photovoltaïques et les catalyseurs photocatalytiques.



**Figure IV.43 : Spectres Tauc des matériaux Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, Sr<sub>1.8</sub>La<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub>, Sr<sub>1.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub> et Sr<sub>1.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub>.**

## IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé et caractérisé avec succès des oxydes mixtes de type pérovskites (SrFeO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub>) et Ruddlesden-Popper (Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> et ses dérivés dopés) en utilisant la méthode sol-gel.

Les analyses approfondies par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge (FTIR), UV-visible et thermogravimétrie (TGA) ont permis de comprendre les propriétés structurales et optiques de ces matériaux.

Les résultats de l'EDX montrent que la composition atomique de  $SrFeO_3$  varie avec la température de recuit, affectant ainsi la quantité d'oxygène dans le matériau et, par conséquent, son oxygénation.

La température de 850 °C semble offrir le meilleur compromis en termes de composition stœchiométrique avec un rapport O/Fe légèrement supérieur, tandis qu'à 1000 °C, une réduction de l'oxygénation, indiquée par un rapport O/Fe plus faible, pourrait suggérer une déstabilisation du réseau cristallin.

Ces variations de la composition et du rapport O/Fe sont essentielles pour comprendre les propriétés structurales et chimiques de  $SrFeO_3$  à différentes températures de recuit. Les résultats obtenus mettent en évidence l'impact du dopage sur les propriétés des oxydes de fer, notamment en ce qui concerne la modification des phases cristallines et des propriétés optiques.

Le dopage au lanthane (La), au cérium (Ce) et au nickel (Ni) influence significativement la structure des matériaux, le dopage avec La, Ce, et Ni n'a pas modifié la phase de  $Sr_2FeO_4$ , mais a influencé les paramètres de maille, la taille des grains et les volumes unitaires. Conduisant des variations du gap optique, avec des implications importantes pour leur performance dans des applications telles que la photocatalyse.

Les résultats EDX confirment la substitution réussie de Sr par les dopants La, Ce et Ni, avec des différences notables dans la composition chimique des échantillons. Ces substitutions impactent directement les propriétés structurales et électroniques des matériaux, tout en maintenant globalement la structure Ruddlesden-Popper.

De plus, l'étude de l'effet de la température de recuit a révélé une amélioration notable de la cristallinité et des propriétés photocatalytiques des échantillons à haute température, en particulier pour les échantillons recuits à 850°C et 1000°C.

La compréhension de ces mécanismes est essentielle pour l'optimisation des performances de ces oxydes dans des applications technologiques avancées, notamment dans la dégradation des polluants comme le bleu de méthylène sous lumière visible.

En conclusion, ce travail fournit une base solide pour l'exploration future des oxydes mixtes type pérovskites et ses dérivées type Ruddlesden-Popper dans divers domaines, ouvrant des perspectives prometteuses pour leur application en catalyse, optoélectronique et dans des dispositifs fonctionnels innovants.

## IV.6 Références Bibliographiques

- [1] Gary L. Miessler, Paul J. Fischer et Donald A. Tarr, CRC Handbook Of Chemistry And Physics 97th Edition ( 2016). Consulté le: 5 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: [http://archive.org/details/CRC Handbook Of Chemistry And Physics 97<sup>th</sup> Edition 2016](http://archive.org/details/CRC_Handbook_Of_Chemistry_And_Physics_97th_Edition_2016).
- [2] Sol-Gel Science. 1990. Consulté le: 5 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://shop.elsevier.com/books/sol-gel-science/brinker/978-0-08-057103-4>.
- [3] J. Tauc et A. Menth, « States in the gap », J. Non-Cryst. Solids, vol. 8-10, p. 569-585, juin 1972, doi: 10.1016/0022-3093(72)90194-9.
- [4] C. A. L. Dixon, C. M. Kavanagh, K. S. Knight, W. Kockelmann, F. D. Morrison, et P. Lightfoot, « Thermal evolution of the crystal structure of the orthorhombic perovskite LaFeO<sub>3</sub> », J. Solid State Chem., vol. 230, p. 337-342, oct. 2015, doi: 10.1016/j.jssc.2015.07.019.
- [5] L. Lutterotti, S. Matthies, et H. Wenk, « MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction », 1999. Consulté le: 5 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/MAUD%3A-a-friendly-Java-program-for-material-analysis-Lutterotti-Matthies/dfa20de1ce947fa432915ee9fcc9113b3736b59d>.
- [6] E. L. Colla, I. M. Reaney, et N. Setter, « Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity », J. Appl. Phys., vol. 74, n° 5, p. 3414-3425, sept. 1993, doi: 10.1063/1.354569.
- [7] N. G. Imam, G. Aquilanti, A. A. Azab, et S. E. Ali, « Correlation between structural asymmetry and magnetization in Bi-doped LaFeO<sub>3</sub> perovskite: a combined XRD and synchrotron radiation XAS study », J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 32, n° 3, p. 3361-3376, févr. 2021, doi: 10.1007/s10854-020-05084-x.
- [8] M. C. Weber, M. Guennou, H. J. Zhao, J. Íñiguez, R. Vilarinho, A. Almeida, J. A. Moreira, and J. Kreisel, "Raman spectroscopy of rare-earth orthoferrites RFeO<sub>3</sub> (R=La, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy)," *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 21, p. 214103, Dec. 2016. DOI: [10.1103/PhysRevB.94.214103](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.214103).
- [9] A. F. Manchón-Gordón, P. E. Sánchez-Jiménez, J. S. Blázquez, A. Perejón, et L. A. Pérez-Maqueda, « Structural, Vibrational, and Magnetic Characterization of Orthoferrite LaFeO<sub>3</sub> Ceramic Prepared by Reaction Flash Sintering », *Materials*, vol. 16, n° 3, Art. n° 3, janv. 2023, doi: 10.3390/ma16031019.
- [10] M. D. Scafetta, A. M. Cordi, J. M. Rondinelli, et S. J. May, « Band structure and optical transitions in LaFeO<sub>3</sub>: theory and experiment », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, n° 50, p. 505502, nov. 2014, doi: 10.1088/0953-8984/26/50/505502.

- [11] R. Köferstein, L. Jäger, et S. G. Ebbinghaus, « Magnetic and optical investigations on LaFeO<sub>3</sub> powders with different particle sizes and corresponding ceramics », *Solid State Ion.*, vol. 249-250, p. 1-5, nov. 2013, doi: 10.1016/j.ssi.2013.07.001.
- [12] I. R. Shein, K. I. Shein, V. L. Kozhevnikov, et A. L. Ivanovskii, « Band structure and the magnetic and elastic properties of SrFeO<sub>3</sub> and LaFeO<sub>3</sub> perovskites », *Phys. Solid State*, vol. 47, n° 11, p. 2082-2088, nov. 2005, doi: 10.1134/1.2131149.
- [13] « VESTA ». Consulté le: 5 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://jp-minerals.org/vesta/en/>
- [14] J.-C. Park, D. Kim, C.-S. Lee, et S.-H. Byeon, « The Variation of Structure and Transporting Property in SrRui-xFexO? ».
- [15] P. Manimuthu et C. Venkateswaran, « Evidence of ferroelectricity in SrFeO<sub>3</sub>-δ », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 1, p. 015303, déc. 2011, doi: 10.1088/0022-3727/45/1/015303.
- [16] H. Kojitani, Y. Shirako, et M. Akaogi, « Post-perovskite phase transition in CaRuO<sub>3</sub> », *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 165, n° 3, p. 127-134, déc. 2007, doi: 10.1016/j.pepi.2007.09.003.
- [17] N. Mediouni et al., « Impact of structural defects on the photocatalytic properties of ZnO », *J. Hazard. Mater. Adv.*, vol. 6, p. 100081, mai 2022, doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100081.
- [18] M. G. Kim et al., « Effects of Calcination Temperature on the Phase Composition, Photocatalytic Degradation, and Virucidal Activities of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles », *ACS Omega*, vol. 6, n° 16, p. 10668-10678, mars 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c00043.
- [19] P. Adler et al., « Spiral magnetism, spin flop, and pressure-induced ferromagnetism in the negative charge-transfer-gap insulator Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> », *Phys. Rev. B*, vol. 105, n° 5, p. 054417, févr. 2022, doi: 10.1103/PhysRevB.105.054417.
- [20] Z.-Y. Zhao, J. Xiong, Y. Wang, et C. Cui, « Peroxymonosulfate activation using heterogeneous catalyst Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> coated on SBA-15 for efficient degradation of antibiotic sulfapyridine », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, avr. 2022, doi: 10.1007/s11356-022-20277-z.
- [21] S. E. Dann et M. T. Weller, « The synthesis and structure of Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> », *J. Solid State Chem.*, vol. 92, n° 1, p. 237-240, mai 1991, doi: 10.1016/0022-4596(91)90263-H.
- [22] K. Persson, "Materials Data on SrCO<sub>3</sub> (SG:62) by Materials Project," United States, Jul. 2014. DOI: 10.17188/1207487.
- [23] D. Laniel et al., « Synthesis, crystal structure and structure–property relations of strontium orthocarbonate, Sr<sub>2</sub>CO<sub>4</sub> », *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 77, n° 1, p. 131-137, févr. 2021, doi: 10.1107/S2052520620016650.
- [24] A. Monshi, M. R. Foroughi, et M. R. Monshi, « Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD », *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 02, n° 03, p. 154-160, 2012, doi: 10.4236/wjnse.2012.23020.

- [25] N. M. Ahmed, F. A. Sabah, H. I. Abdulgafour, A. Alsadig, A. Sulieman, et M. Alkhoaryef, « The effect of post annealing temperature on grain size of indium-tin-oxide for optical and electrical properties improvement », *Results Phys.*, vol. 13, p. 102159, juin 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102159.
- [26] C. Zhang, Y. Wang, X. Lin, T. Wu, Q. Han, Y. Zhang, and L. Han, "Effects of A site doping on the crystallization of perovskite films," *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, no. 3, pp. 1372-1394, 2021, doi: 10.1039/D0TA08656H.
- [27] R. Viennois, E. Giannini, M. Koza, et J. L. Sauvajol, *Lattice dynamics of  $Sr_2TiO_4$* , *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 92, art. 012172, 2007.

---

*Chapitre V*

*APPLICATION PHOTOCATALYTIQUES  
DES OXYDES*

*AFeO<sub>3</sub> (A=La, Sr), Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> et Sr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>4</sub>  
(M=La, Ce, Ni)*

---

## V.1. Introduction

La photocatalyse, en tant que méthode efficace pour la dégradation des polluants organiques, a suscité un intérêt croissant au cours des dernières décennies. Les structures pérovskites et ses dérivées type Ruddlesden-Popper sont des candidats prometteurs pour les applications photocatalytiques en raison de leurs propriétés structurales, optiques et morphologiques exceptionnelles.

Ce chapitre explore l'application des composés non dopés  $AFeO_3$  ( $A= Sr, La$ ) et dopés  $Sr_{2-x}M_xFeO_4$  ( $x= 0.2$ ) par les ions  $Ni, Ce$  et  $La$  dans la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous irradiation visible.

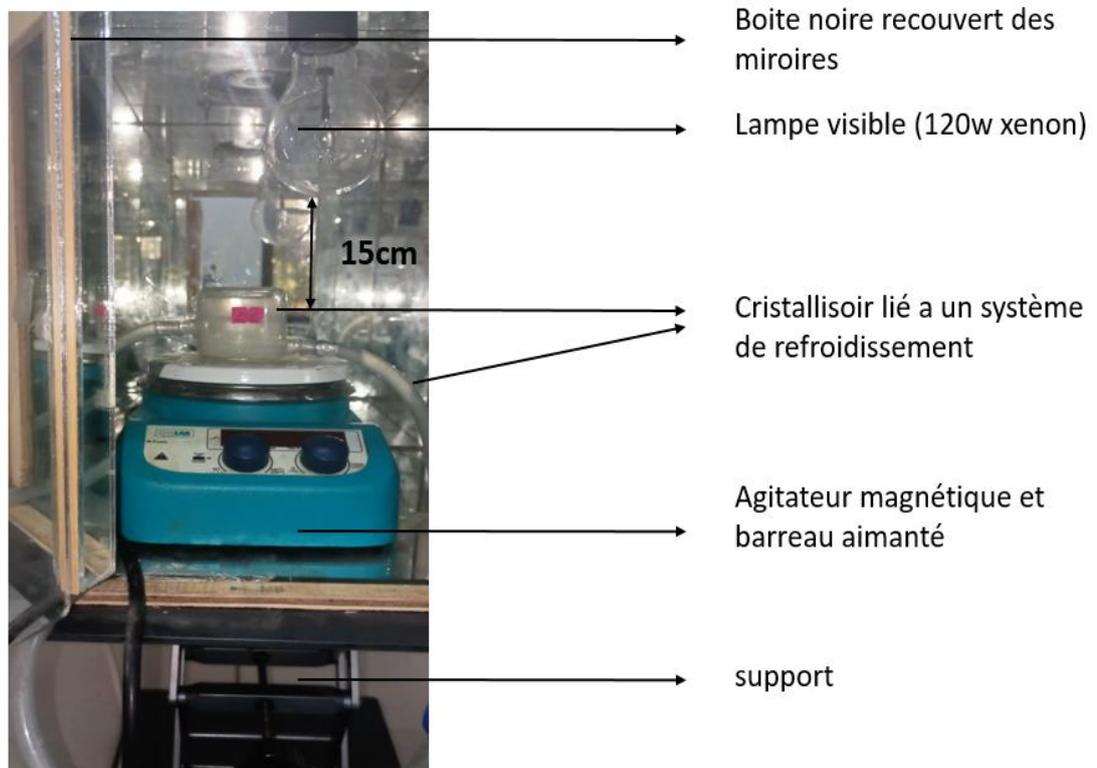
La dégradation des polluants organiques en présence de photocatalyseurs efficaces représente une solution viable pour le traitement des eaux usées et la réduction de la pollution environnementale. L'étude met en évidence les performances photocatalytiques des différents oxydes élaborés par voie citrate. Nous avons analysé les mécanismes de dégradation et établir une corrélation entre les propriétés physico-chimique et optiques (énergie de gap) des matériaux et leur efficacité photocatalytique. En comparant les résultats obtenus pour les différents composés, cette thèse vise à identifier les conditions optimales pour maximiser l'efficacité de la dégradation du bleu de méthylène, offrant ainsi des perspectives pour le développement de nouvelles stratégies de traitement des polluants organiques.

## V.2. Etude de l'Activité Photocatalytique des Oxydes Mixtes

### V.2.1. Montage Expérimentale

Le montage expérimental utilisé pour l'application photocatalytique a été spécifiquement conçu au sein de laboratoire DAC-hr pour assurer des conditions de travail optimales, contrôlées et reproductibles (voir la figure V.1). Il est construit en bois à l'extérieur et pinter avec une peinture noire et bien sérié au joins afin de minimiser les interférences lumineuses internes, similaire à une boîte noire, et toutes les surfaces intérieures sont stratégiquement revêtues de miroirs pour favoriser une réflexion maximale de la lumière visible provenant d'une lampe xénon de 120 watts. Cette configuration garantit une absorption uniforme de la lumière par les photocatalyseurs étudiés.

À l'intérieur du montage, une lampe visible est suspendue au plafond à une distance de 15 cm au-dessus des échantillons, assurant ainsi une exposition homogène des échantillons à la lumière. Un agitateur magnétique est utilisé pour maintenir une dispersion uniforme des particules dans la solution, prévenant ainsi toute sédimentation ou accumulation de matière au fond des béchers. Cette agitation génère une légère augmentation de la température par rapport à la température ambiante. Pour contrôler la température de la solution de bleu de méthylène, un système de refroidissement sophistiqué est intégré. Ce système se compose de deux tubes reliés à une grande cellule à double parois, qui à son tour est connecté à un bain d'eau. Un moteur assure la circulation constante de l'eau dans le cristalliseur, maintenant ainsi une température constante autour de  $(22 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , cruciale pour maintenir les conditions expérimentales stables.



**Figure V.1 : Montage expérimental de la photocatalyse.**

Dans le montage, un deuxième cristalliseur est logé à l'intérieur du premier, permettant d'immerger la solution de bleu de méthylène avec les photocatalyseurs étudiés. Une attention particulière est portée à l'étanchéité du montage grâce à une porte fermée, garantissant un environnement contrôlé exempt d'interférences lumineuses externes. Ce montage expérimental complexe et soigneusement conçu assure une évaluation précise et fiable de l'activité photocatalytique des matériaux étudiés, tout en respectant les normes rigoureuses de contrôle des variables expérimentales dans un cadre académique.

## V.2.2. Préparation des Solutions de Bleu de Méthylène

Pour estimer l'activité photocatalytique des oxydes mixtes synthétisés par voie sol-gel et calciné à différentes températures (650°C, 850°C, 1000°C), une solution du bleu de méthylène a été préparée avec une concentration de  $10^{-5}M$ .

Dans des fioles volumétriques de 50 ml, les solutions filles sont générées par dilutions en série jusqu'aux concentrations nécessaires pour l'établissement de la courbe d'étalonnage comme la montre la figure V.2.



**Figure V.2 : Solutions filles de BM.**

Des quantités massiques de 3 mg de chaque échantillon ont été versés dans des béchers, chacun contenant 10 ml de solution de colorant BM à  $10^{-5} M$  avec un pH de  $pH = 7.6 \pm 0.2$ . Les mélanges ont été maintenus dans l'obscurité sous agitation magnétique constante pendant 2 heures, afin d'assurer l'équilibre adsorbant/adsorbat du BM sur la surface du catalyseur.

Les autres suspensions ont été préparées avec les mêmes masses et volumes. Ces dernières préparations ont été exposées à une lumière visible (lampe xénon de 120 W) placée à 15 cm au-dessus d'une cellule à double paroi en plein air avec un système de refroidissement maintenant la température de réaction à  $(22 \pm 2) ^\circ C$  pendant deux heures sous agitation magnétique, pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption.

Ensuite, au début de la dégradation photocatalytique, la concentration du polluant organique en solution est mesurée à intervalles réguliers. Dans les deux expériences pour tous les oxydes mixtes, des quantités égales des deux mélanges ont été prélevées et filtrées pour séparer la poudre de la solution de BM à des intervalles de 15 minutes afin d'étudier la cinétique

d'adsorption/absorption. Enfin, la solution a été analysée par spectroscopie UV-Vis SpecroScan 50 à la longueur d'onde de 665 nm dans le but de déterminer leur concentration en BM.

### V.2.1.1. Courbe d'Etalonnage du BM

L'étalonnage du colorant bleu de méthylène avec des solutions de concentrations en soluté variant de 0 à 10 mg/L a été effectué à une longueur d'onde  $\lambda_{max} = 665$  nm. Après avoir mesuré l'absorbance de chaque étalon, on trace la courbe d'étalonnage représentée sur la Figure V.3

$$Absorbance = F(C) \quad (V.1)$$

Les données expérimentales indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de détermination égal à 0,997. Cette droite sera un moyen pour déterminer les différentes concentrations du polluant. L'ajustement linéaire de la courbe d'étalonnage (Absorbance des solutions de bleu de méthylène en fonction de leurs concentrations) présenté sur la figure V.3 donne une droite que nous exprimons par l'équation suivante :

$$y = 0.01255 + 0.1491x \quad (V.2)$$

Avec un coefficient de corrélation

$$R^2 = 0.99935 \quad (V.3)$$

En faisant correspondre les deux équations (1) et (2), nous trouvons que :

$$Absorbance = 0.01255 + 0.1491C \quad (V.4)$$

Ainsi :

$$C = \frac{Abs - 0.01255}{0.1491} \quad (V.5)$$

La loi de Beer-Lambert spécifie qu'il existe une relation linéaire entre la concentration et l'absorbance de la solution, ce qui permet de calculer la concentration d'une solution en mesurant son absorbance. La loi de Beer-Lambert [1] est vérifiée ici puisque la courbe est linéaire dans le domaine de concentration donné (voir le tableau V.1) :

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (V.6)$$

A : est la quantité de lumière absorbée pour une longueur d'onde particulière par l'échantillon,

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (L/mol.cm),

L : Distance parcourue par la lumière à travers la solution (cm),

C : est la concentration de la substance absorbante (mol/L).

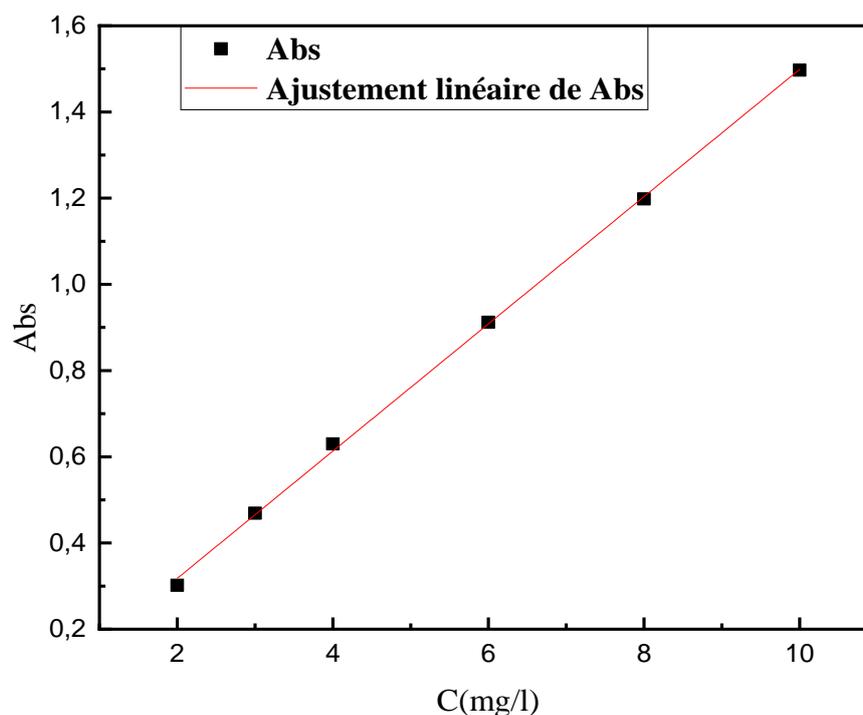


Figure V.3 : Courbe d'étalonnage du BM.

Tableau V.1 : Absorbance des solutions du bleu de méthylène en fonction de leurs concentrations.

Concentration (mg/l)	2	3	4	6	8	10
Volume (ml)	10	15	20	30	40	50
absorbance	0.302	0.469	0.630	0.912	1.198	1.497
$\lambda$ (nm)	660.5	661.0	660.0	660.5	660.0	660.5

### V.3. L'application Photocatalytique des Oxydes Mixtes pour la Dégradation du Bleu de Méthylène

Dans cette étude, nous avons examiné plusieurs types de matériaux, y compris les pérovskites  $AFeO_3$  ( $A= Sr, La$ ) et les structures Ruddlesden-Popper  $Sr_2FeO_4$  non dopé et dopé dans le site A par les ions de  $Ni, Ce$  et  $La$ . Pour garantir la cohérence et la comparabilité des résultats, tous les échantillons ont été préparés et testés dans les mêmes conditions expérimentales. Chaque échantillon a été évalué pour sa capacité à dégrader le bleu de méthylène, à une concentration initiale de 3,19 mg/L, en utilisant une masse de catalyseur de 4 mg pour 10 mL de solution.

L'effet de la présence de catalyseur a été étudié pour chaque matériau en comparant les résultats obtenus avec et sans catalyseur (photolyse). Les expériences ont été réalisées sous irradiation visible pour la photocatalyse et dans l'obscurité pour l'adsorption, permettant de déterminer l'efficacité de chaque catalyseur dans la dégradation du bleu de méthylène.

Les mélanges ont été maintenus dans l'obscurité avec une agitation magnétique constante pendant 2 heures pour assurer l'équilibre d'adsorption du BM sur la surface des catalyseurs. Ensuite, les suspensions résultantes ont été exposées à un faisceau lumineux pendant 2 heures, tout en étant agitées magnétiquement.

Après le début de la dégradation photocatalytique, la fluctuation de la concentration du polluant organique en solution a été suivie par échantillonnage à intervalles réguliers. Les échantillons ont été prélevés et filtrés toutes les 15 minutes pour dissocier la poudre du photocatalyseur et étudier la cinétique d'adsorption.

Les solutions obtenues ont été analysées par spectrophotométrie UV-Visible, et un spectre d'absorption de BM sans catalyseur a également été mesuré pour comparaison. Les échantillons ont été protégés de la lumière du jour par un film d'aluminium.

Les variations de température de recuit ont également été étudiées afin d'évaluer leur impact sur l'activité photocatalytique au fil du temps.

Nous avons systématiquement varié la masse du catalyseur pour étudier son influence sur l'efficacité de dégradation. Nous avons préparé cinq solutions de BM de 10mL avec une concentration de 3,19 mg/L, contenant diverses quantités de catalyseur idéal (1 mg, 2 mg, 3 mg, 4 mg et 5 mg), identifiées comme optimales dans une expérience précédente. Ces solutions ont été agitées magnétiquement pendant 2 heures à température ambiante et à un pH de 7. L'absorbance de chaque suspension a été mesurée toutes les 15 minutes après filtration.

De plus, nous avons exploré l'effet de différents pH, en incluant le  $pH_0$  pour déterminer le point de charge zéro ( $pH_z$ ) et ainsi comprendre la charge de surface des matériaux. Pour définir l'effet du pH sur l'adsorption, cinq solutions de 10 mL de BM, avec une masse optimale de 3 mg de catalyseur, ont été préparées à température ambiante avec des pH différents à savoir (3, 5, 7, 9 et 12).

L'efficacité d'élimination et l'activité photocatalytique ont été calculées pour chaque condition expérimentale. Enfin, nous avons comparé les performances des pérovskites avec celles

des structures Ruddlesden-Popper, en prenant en compte l'effet du dopage sur les propriétés optiques des matériaux.

Afin d'étudier le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène à la surface des échantillons calcinés à 650°C, 850°C et 1000°C dans l'obscurité et sous irradiation visible, l'évolution de la concentration du colorant  $C$  au cours du temps est suivie par le calcul du rapport  $C_t/C_0$  et le taux d'élimination du bleu de méthylène selon l'équation :

$$\text{Taux d'élimination (rendement R)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (V.7)$$

Où :  $C_0$  (mg/l) est la concentration initiale de MB,

$C_t$  (mg/l) est la concentration de MB au temps  $t$ .

## IV.4. Résultats et Discussions

### IV.4. 1. Les Effets des Conditions Opératoires sur l'Absorption du BM par $LaFeO_3$

#### IV.4.1.1. L'effet de Présence de Catalyseur $LaFeO_3$ et de la Température de Calcination

En l'absence de catalyseur et en présence de lumière visible, la photolyse seule est insuffisante pour une dégradation efficace du colorant. Mais en présence du photocatalyseur  $LaFeO_3$  sous irradiation visible, la photocatalyse est devenue plus efficace.

Les rendements de dégradation du bleu de méthylène sont améliorés. Les meilleurs rendements sont observés pour les pérovskites calcinés à la température à 850°C après 120 minutes (55%), tandis que les rendements les plus faibles sont observés sur les oxydes recuits à 650°C (50%) et 1000°C (52%). Cela suggère que le catalyseur  $LaFeO_3$  joue un rôle crucial en augmentant la réactivité de la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation.

À différentes températures de recuit la pérovskite  $LaFeO_3$  adopte une structure orthorhombique avec une taille de cristallites relativement petite. Cette structure est connue pour présenter des distorsions significatives dans les octaèdres  $FeO_6$ .

#### ➤ Effet des tailles des cristallites et de gap optique

L'augmentation de la température de calcination entraîne une croissance des cristallites, ce qui est cohérent avec l'observation d'une amélioration de la cristallinité. La taille des cristallites augmente de manière significative, passant de 31.3 nm à 148.9 nm, ce qui peut être attribué à la relaxation thermique des défauts cristallins et à la recristallisation.

Ainsi que, le gap d'énergie augmente également avec la température de calcination (2.71 à 2.755). Cette tendance est souvent observée en raison de la réduction des défauts électroniques et d'un meilleur ordonnancement cristallin à des températures plus élevées. Les échantillons calcinés à la température 1000°C ont un gap plus large, ce qui peut limiter leur activité photocatalytique en raison de la réduction de l'absorption de la lumière visible. Barbara et al [2] montre que l'augmentation de la température de calcination entraîne une diminution de la surface spécifique de la pérovskite  $LaFeO_3$ . Subramaniam et al [3] a révélé que la haute température limite la performance de la photocatalyse.

Enfin, la température de recuit affecte à la fois la taille des grains et l'énergie de gap, influençant négativement l'activité photocatalytique à mesure que la température augmente. Un compromis doit souvent être trouvé entre la cristallinité et la surface active optimale pour maximiser l'efficacité photocatalytique. Les résultats montrent que l'utilisation de  $LaFeO_3$  comme photocatalyseur améliore significativement la dégradation du bleu de méthylène par rapport à la photolyse seule. Les meilleures performances en photocatalyse sont obtenues à 850°C, ce qui semble offrir un bon équilibre entre cristallinité et taille des cristallites, tout en maintenant un gap d'énergie optimal pour l'absorption de la lumière visible.

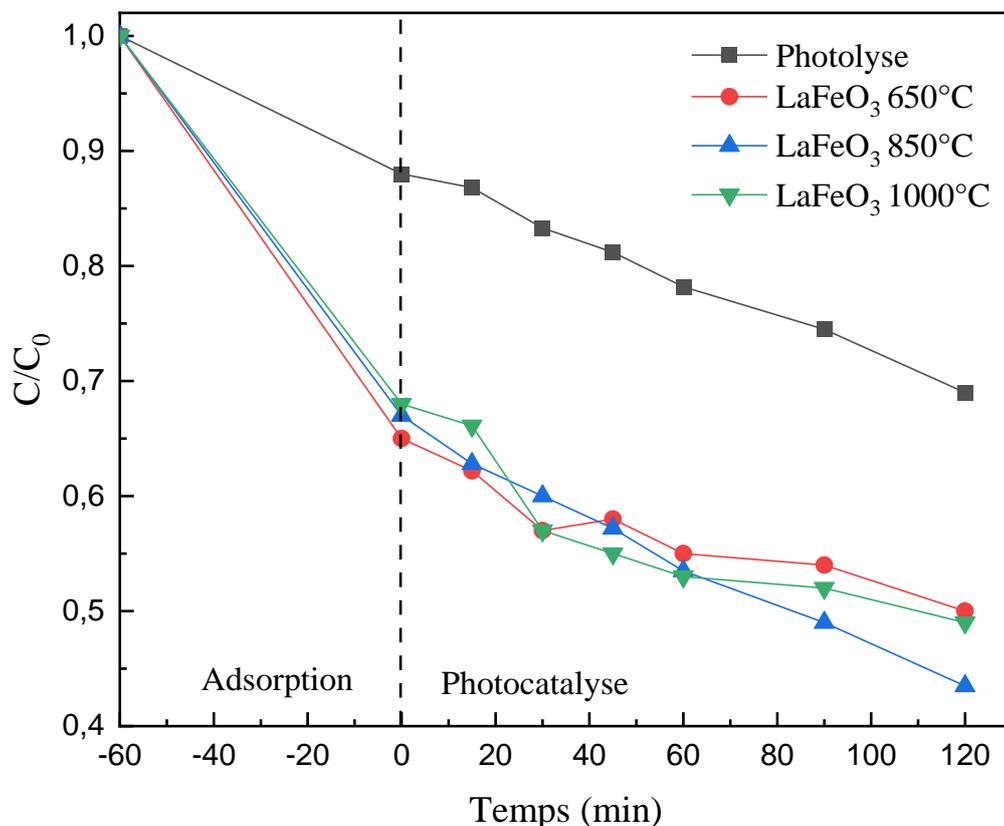
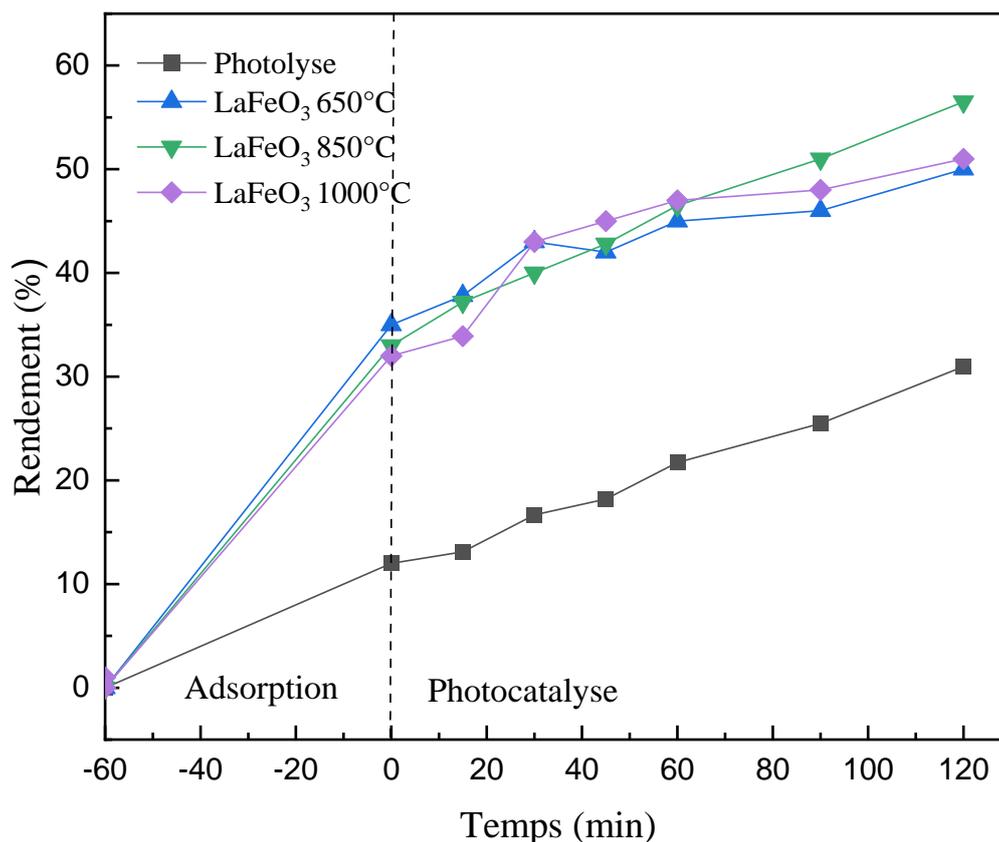


Figure V.4 : Activité photocatalytique en fonction de absence et présence 3 photocatalyseur de  $LaFeO_3$ .



**Figure V.5 : Rendement d'élimination de BM en fonction de l'absence et de la présence d'un photocatalyseur de  $LaFeO_3$ .**

#### IV.4.1.2. Effet de la Masse des Catalyseurs $LaFeO_3$

Les graphiques présentés illustrent l'effet de différentes masses de catalyseur (1 mg, 2 mg, 3 mg, 4 mg, et 5 mg) sur la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène. Les données sont collectées sur une période de temps, mesurant à la fois l'adsorption initiale et l'activité photocatalytique sous irradiation lumineuse, permettant ainsi de déterminer la masse optimale du catalyseur pour une performance maximale.

Le premier graphique présenté sur la figure V.6, représentant la concentration relative de bleu de méthylène ( $C/C_0$ ) en fonction du temps, montre que toutes les courbes commencent par une diminution marquée avant l'allumage de la lumière.

Cette phase initiale correspond à l'adsorption du bleu de méthylène sur la surface du catalyseur. Les masses de catalyseur plus élevées, telles que 4 mg et 5 mg, présentent des pentes plus abruptes dans cette phase, indiquant une plus grande capacité d'adsorption.

Lorsque la lumière est démarrée (à 0 minute), la dégradation photocatalytique commence. Les courbes continuent de descendre, indiquant une diminution continue de la concentration de bleu de méthylène. Cependant, une distinction notable apparaît entre les différentes masses de catalyseur. Les masses de 4 mg et 5 mg montrent des dégradations plus rapides et plus efficaces, comme en témoigne la diminution plus prononcée de  $C/C_0$ . Cela suggère que ces masses offrent une surface catalytique suffisante pour une photocatalyse efficace.

Cependant, il est également observé que pour les masses de 4 mg et 5 mg, après une certaine période (45 minutes pour 5 mg et 60 minutes pour 4 mg), les courbes remontent légèrement. Ce phénomène indique une désorption, suggérant que les surfaces des catalyseurs sont saturées et que la capacité de dégradation photocatalytique est dépassée.

Cela met en évidence un effet de saturation au-delà d'une certaine masse de catalyseur, l'efficacité supplémentaire est limitée par la capacité d'adsorption du catalyseur.

Le second graphique présenté sur la figure V.7 présente une image complémentaire, en illustrant le rendement de la dégradation photocatalytique en pourcentage en fonction du temps. Avant l'allumage de la lumière, les courbes montrent une augmentation initiale du rendement, reflétant l'adsorption du bleu de méthylène sur les surfaces catalytiques. Cette augmentation est plus marquée pour les masses plus élevées, confirmant une capacité d'adsorption supérieure. En allumant la lampe de la lumière, les rendements continuent d'augmenter, signalant l'activation du processus photocatalytique. Les rendements les plus élevés sont atteints avec 5 mg de catalyseur, atteignant un pic de 96,3% à 45 minutes. Cependant, une légère diminution à 92,57% à 60 minutes indique une désorption, corroborant les observations du premier graphique.

Pour une quantité de 4 mg de catalyseur, un rendement optimal de 77,71% est atteint à 60 minutes avant de diminuer légèrement, suggérant une saturation modérée par rapport à 5 mg. Les masses inférieures, telles que 1 mg et 2 mg, montrent une augmentation constante mais atteignent des rendements nettement inférieurs à ceux des masses plus élevées, avec 46% et 52,4% à 120 minutes, respectivement. Pour une masse de 3 mg de catalyseur, les performances sont significativement meilleures, atteignant 73% à 120 minutes, indiquant une bonne capacité de dégradation sans les effets de saturation observés pour les masses plus élevées.

En conclusion, ces résultats montrent que l'augmentation de la masse du catalyseur améliore à la fois l'adsorption et la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène jusqu'à un certain point. La masse de 4 mg semble être optimale, offrant un bon équilibre entre adsorption et photocatalyse, avec un rendement de 77,71% à 60 minutes avant de commencer à montrer des signes de désorption. Pour des masses plus élevées, bien que le rendement initial soit plus élevé,

la saturation et la désorption deviennent des facteurs limitants. Cela souligne l'importance de déterminer la masse de catalyseur optimale pour maximiser l'efficacité de la dégradation photocatalytique sans atteindre un point de saturation.

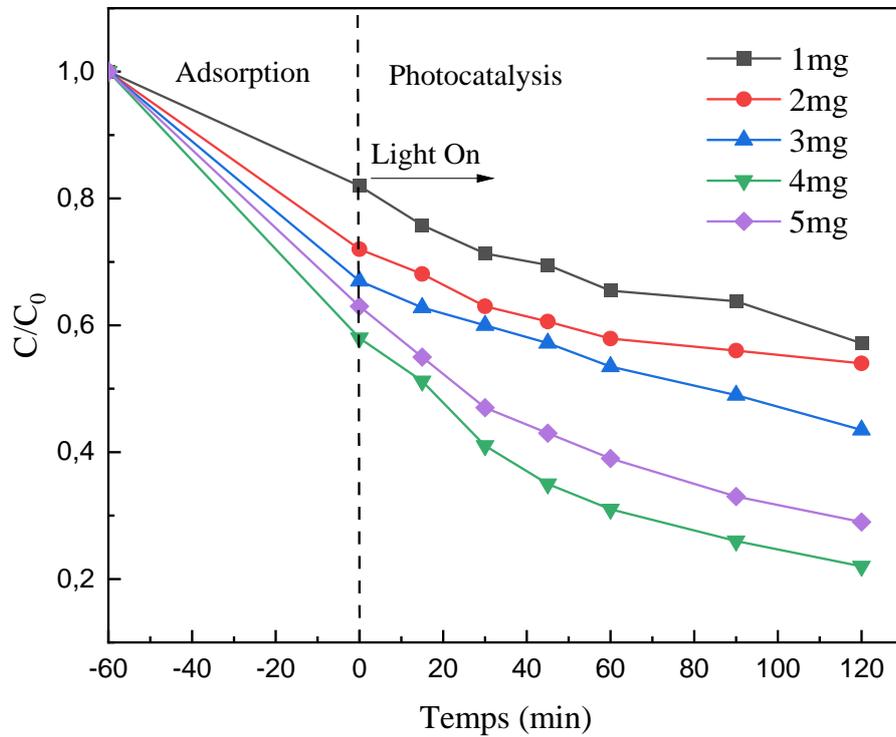


Figure V.6 : Concentration relative en fonction de temps avec des masses de catalyseurs variant.

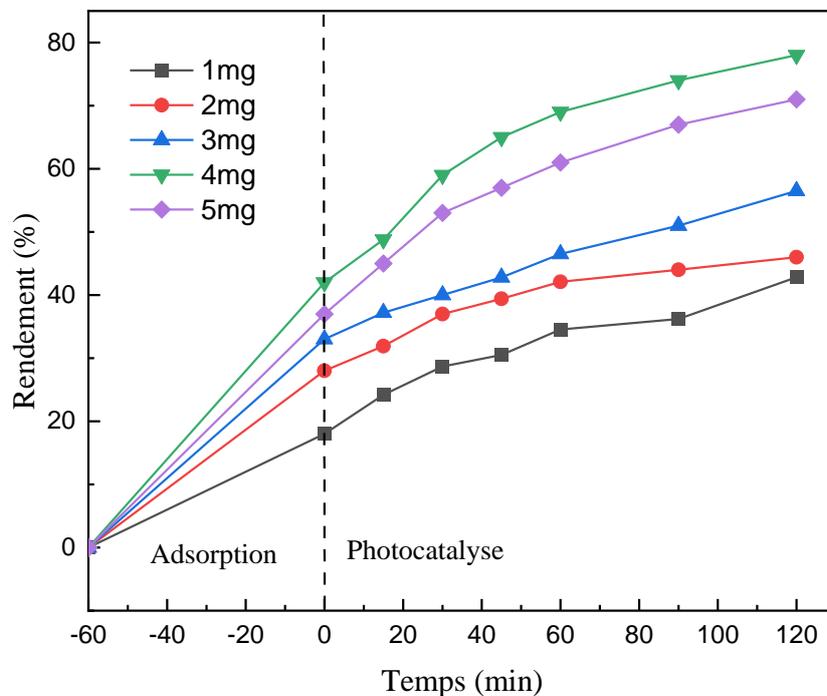


Figure V.7 : Rendement d'élimination de BM en fonction de temps avec des masses variant.

#### IV.4.1.3. Détermination de Point de Charge Nulle ( $pH_0$ ) du catalyseur $LaFeO_3$

La courbe présentée sur la figure V.8 illustre le point de charge nulle ( $pH_0$ ) du catalyseur élaboré  $LaFeO_3$  (LFO). La courbe noire représente les valeurs expérimentales du pH final ( $pH_f$ ) en fonction du pH initial ( $pH_i$ ) pour le catalyseur  $LaFeO_3$ , tandis que la ligne rouge représente la situation idéale où  $pH_f$  est égal à  $pH_i$ .

Le point de charge nulle ( $pH_0$ ) est déterminé par l'intersection de la courbe du  $LaFeO_3$  avec la ligne  $pH_f = pH_i$ , qui se situe à environ 6,2. Cela signifie que la surface du  $LaFeO_3$  est globalement neutre à ce pH.

En dessous de ce pH, la surface du catalyseur est positivement chargée, alors qu'au-dessus de ce pH, elle devient négativement chargée. Cette caractéristique est essentielle pour optimiser les conditions de réaction photocatalytique, car la charge de surface influence fortement l'adsorption des molécules de bleu de méthylène, qui sont cationiques. Ainsi, connaître le point de charge nulle permet de mieux comprendre et contrôler les interactions entre le catalyseur et les molécules à dégrader, améliorant ainsi l'efficacité du processus photo-catalytique.

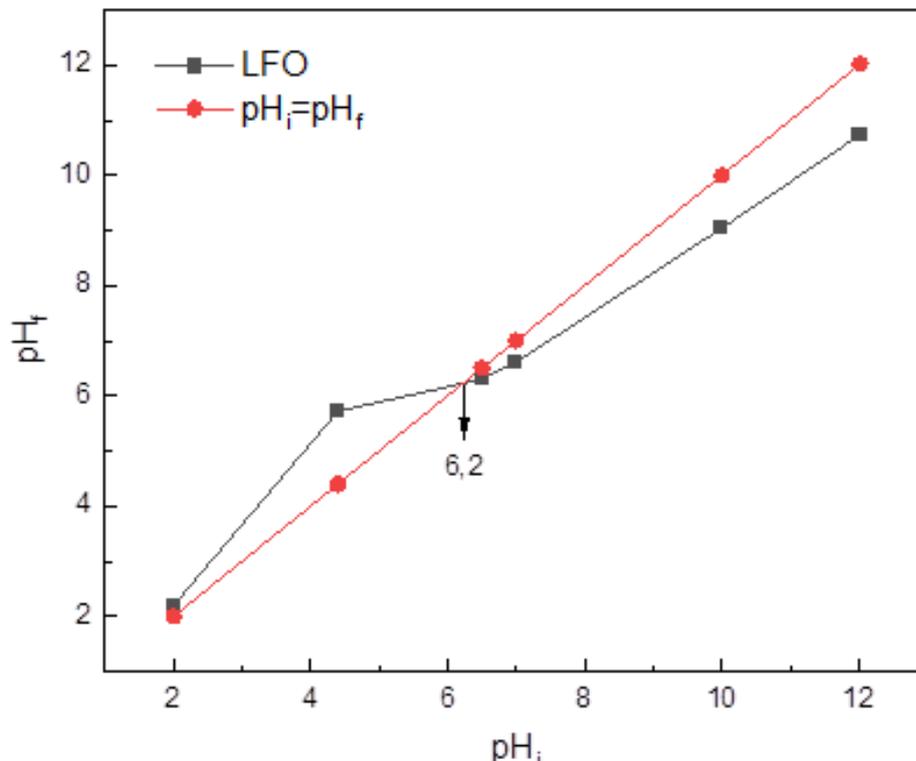


Figure V.8: pH final en fonction du pH initial

#### IV.4.1.4. Effet de pH de Solution sur l'Activité Photocatalytique du $LaFeO_3$

Les deux courbes présentées sur les figures V.9 et V.10 respectivement, illustrent l'activité photocatalytique du  $LaFeO_3$  (LFO) pour la dégradation du bleu de méthylène (BM) sous différentes conditions de pH. L'analyse porte à la fois sur l'adsorption initiale (en obscurité) et sur la photocatalyse (sous irradiation visible) à pH à différents comme suit :

- 1. A pH=12 :** Le rendement le plus élevé est observé à ce pH avec environ 90% de dégradation après 120 minutes, indiquant une efficacité accrue dans les conditions basiques. Ce résultat peut être attribué à la surface négativement chargée du  $LaFeO_3$  à pH supérieur au point de charge nulle ( $pH_{ZPC}$ ), favorisant une interaction électrostatique avec le bleu de méthylène (cationique).
- 2. A pH=9 :** Le rendement est légèrement inférieur, atteignant environ 80% après 120 minutes. La dégradation reste toutefois élevée, suggérant que des conditions légèrement alcalines sont encore propices à une bonne performance photocatalytique.
- 3. A pH=7 :** À pH neutre le rendement diminue à 55%, ce qui indique une diminution de l'activité photocatalytique. Cela peut être dû à une réduction de l'attraction électrostatique entre le catalyseur et les molécules de BM, car la charge de surface du  $LaFeO_3$  se rapproche de zéro ( $pH_{ZPC} \approx 6.2$ ).
- 4. A pH=3 :** Le rendement le plus faible est observé à pH fortement acide, avec seulement 50% de dégradation après 120 minutes. Dans ce milieu, la surface du  $LaFeO_3$  devient positivement chargée, créant une répulsion électrostatique avec le bleu de méthylène, ce qui réduit l'efficacité de la dégradation.

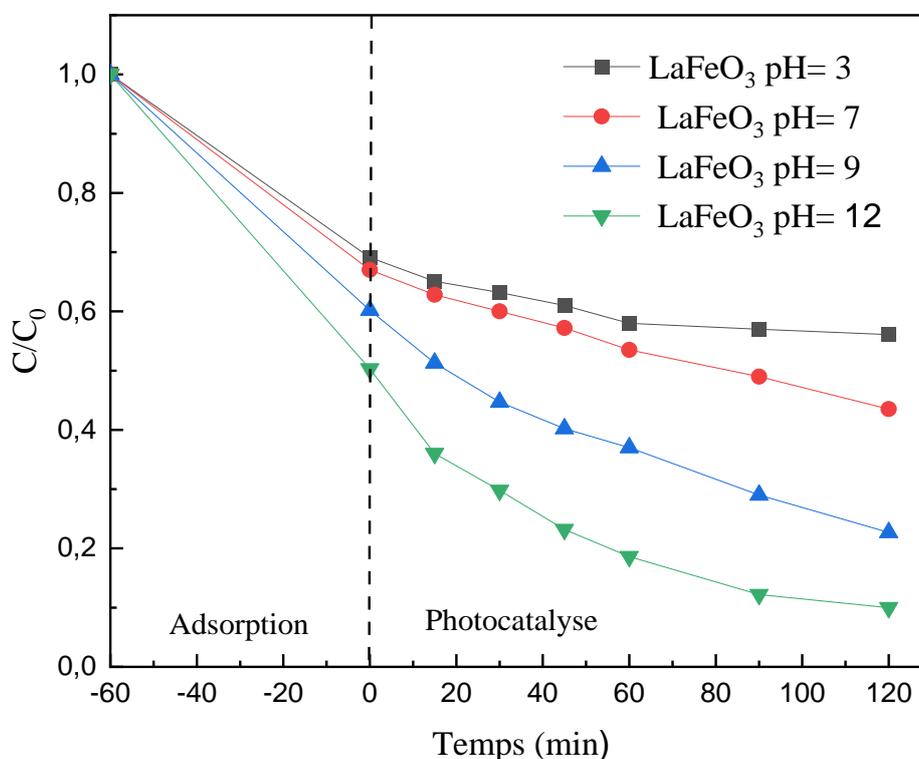
La figure V.9 montre que la concentration relative de BM diminue plus rapidement sous irradiation visible à pH=12 jusqu'à pH=3. Ces résultats confirment que l'environnement alcalin améliore la dégradation du BM, tandis que le milieu acide inhibe le processus.

Avant l'irradiation lumineuse, l'adsorption joue un rôle crucial dans l'efficacité de la photocatalyse. En phase d'adsorption, on observe une faible réduction de la concentration de BM, reflétant l'interaction initiale entre le colorant et le catalyseur en absence de la lumière. L'adsorption est plus prononcée à pH élevé, suggérant une interaction plus forte entre le BM et le  $LaFeO_3$  en milieu basique.

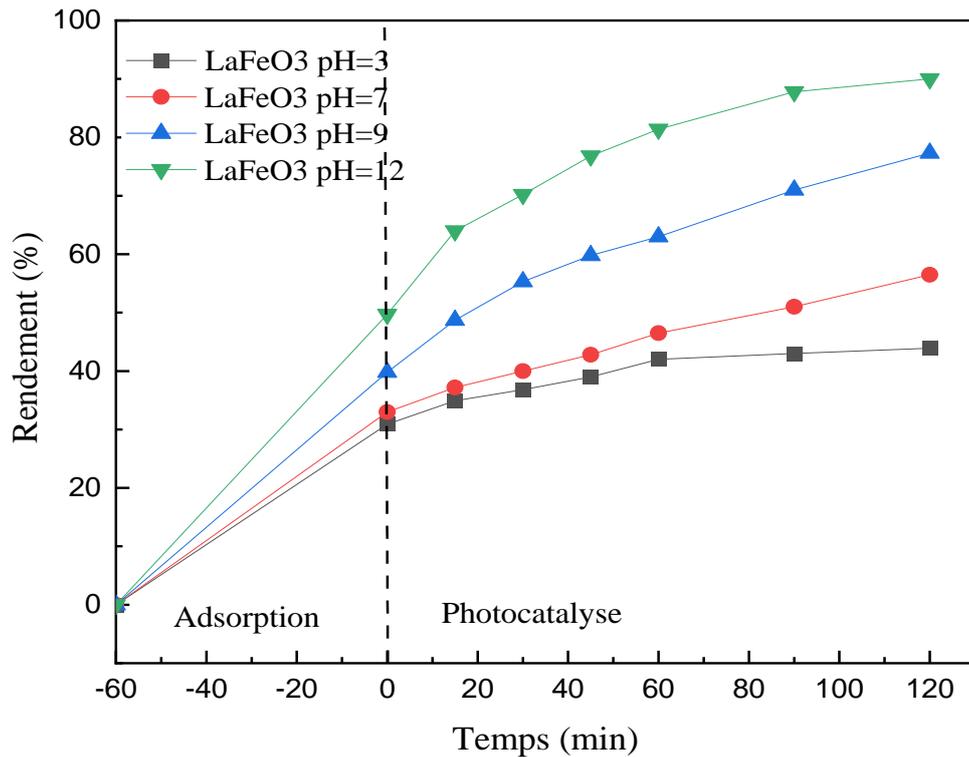
Après le début de l'irradiation, la photocatalyse accélère la dégradation du BM, avec des taux de réduction de  $C/C_0$  plus marqués à pH=12. Ce résultat confirme l'importance de la charge de surface et de l'environnement pH sur l'efficacité photocatalytique.

L'activité photocatalytique du catalyseur élaboré  $LaFeO_3$  pour la dégradation du bleu de méthylène est fortement influencée par le pH du milieu. Le meilleur rendement est obtenu à  $pH=12$  (90%), en raison d'une meilleure adsorption initiale et d'une interaction électrostatique favorable entre le BM et le  $LaFeO_3$ . À l'inverse, en milieu acide, l'activité est limitée par la répulsion électrostatique. Le comportement observé suggère que la modification du pH est un paramètre clé pour optimiser les performances photocatalytiques des oxydes de type pérovskites dans la dégradation des polluants organiques.

Ces résultats sont en accord avec la théorie selon Sanakousar F. M. et al [4] la photocatalyse est fortement influencée par la charge de surface du  $CuTiO_3$  et l'interaction électrostatique avec le substrat, particulièrement dans le cadre de la dégradation des colorants cationiques comme le bleu de méthylène.



**Figure V.9 : Evolution de la concentration relative ( $C/C_0$ ) du bleu de méthylène en fonction du pH sous irradiation visible avec l'oxyde  $LaFeO_3$ .**



**Figure V.10 : Rendement (%) de la dégradation du bleu de méthylène en fonction du pH sous irradiation visible avec  $LaFeO_3$ .**

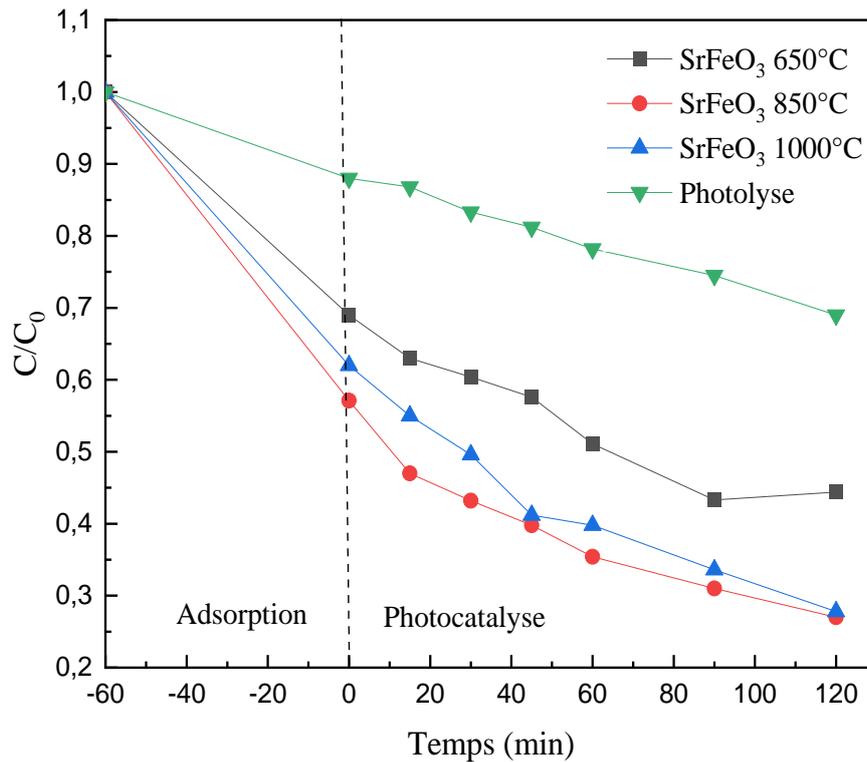
#### V.4.2. Les Effets des Conditions Opératoires sur l'Absorption du BM par $SrFeO_3$

##### IV.4.2.1. L'Effet de Présence de Catalyseur $SrFeO_3$

La figure V.11 représente les concentrations relatives de bleu de méthylène pur en fonction de temps après agitation dans les conditions normales. En remarque que la concentration de BM est maximale dans les 15 premières minutes. Après 30 minutes d'agitation sous la lumière et à la température ambiante, la concentration se diminue.

Par contre la dégradation de bleu de méthylène sans catalyseurs est trop petite par rapport aux solutions contiennent le catalyseur et en fonction de temps. En constate que la dégradation est plus importante en présence de catalyseur qui joue un rôle très essentiel pour accélérer la dégradation de bleu de méthylène.

A différentes irradiation solaire, UV-visible ou l'irradiation de chambre noir UV, un effet efficace sur l'adsorption totale et/ou partielle des colorants a été constaté.



**Figure V.11 : Activité photocatalytique en fonction de catalyseur  $SrFeO_3$  élaboré par voie citrate et à différentes températures de calcinations.**

#### V.4.2.2. Effet de Température de Recuits du $SrFeO_3$ sur l'activité photo-catalytique

L'étude de l'activité photocatalytique consiste à suivre la dégradation du polluant organique (bleu de méthylène :BM) en présence des photocatalyseurs synthétisés par voie sol-gel et calcinés à différentes températures 650, 850 et 1000°C (voir la figure V.11).

Les expériences ont été menées en comparaison avec la photolyse comme contrôle, évaluant ainsi l'activité photocatalytique spécifique des catalyseurs. Initialement, la photolyse a maintenu le ratio  $C/C_0$  à 1, confirmant l'absence d'activité photocatalytique en l'absence de catalyseur.

En revanche, les catalyseurs  $SrFeO_3$  ont montré une capacité croissante à dégrader le BM sous irradiation visible. Les résultats ont révélé que les catalyseurs calcinés à des températures plus élevées (850°C et 1000°C) ont présenté des performances supérieures par rapport à ceux calcinés à 650°C. Les rendements photocatalytiques obtenus confirment que la température de recuit joue un rôle critique dans la structuration du matériau et, par conséquent, dans ses performances.

Notamment, le catalyseur  $SrFeO_3$  à  $850^\circ C$  a montré la meilleure performance avec un rendement de dégradation atteignant 72,16% après 120 minutes, comparé à environ 69% pour les autres températures de calcination. La figure V.12 montre que les structures cristallines des oxydes élaborés ont un effet sur le rendement de la dégradation photo-catalytique de la même façon que la température de calcination, à savoir :

- **Structure Orthorhombique à  $650^\circ C$**  : Le catalyseur  $SrFeO_3$  adopte une structure orthorhombique avec une taille de cristallites relativement petite. Cette structure est connue pour présenter des distorsions significatives dans les octaèdres  $FeO_6$ , ce qui peut réduire l'efficacité photocatalytique par rapport à la structure cubique. Cependant, la petite taille des cristallites peut offrir une surface spécifique plus élevée pour l'adsorption du bleu de méthylène, favorisant ainsi une meilleure interaction initiale avec le catalyseur.
- **Structures Cubiques à  $850^\circ C$  et  $1000^\circ C$**  : À des températures plus élevées la pérovskite  $SrFeO_3$  adopte une structure cubique, qui est généralement plus stable et symétrique. Cette stabilité peut réduire les défauts cristallins et améliorer la conductivité électronique, favorisant ainsi des réactions photocatalytiques plus efficaces. Cependant, la taille plus grande des cristallites peut également réduire la surface spécifique, limitant ainsi l'efficacité de l'adsorption et, par conséquent, la photocatalyse.

L'interprétation physique de ces résultats met en lumière l'influence de la température de calcination sur la structure et les propriétés physico-chimiques des catalyseurs  $SrFeO_3$ . À mesure que la température de recuit augmente, la taille des grains cristallins s'agrandit (tableau IV.10), ce qui améliore la diffusion des porteurs de charge (électrons et trous), réduisant ainsi leur recombinaison.

À des températures plus élevées, les  $SrFeO_3$  subissent une transformation structurale qui favorise la formation de sites actifs et de défauts de surface, augmentant ainsi leur capacité à absorber la lumière visible et à générer des paires électron-trou réactives lors de la réaction photocatalytique. La relation entre la structure cristalline et la taille des grains est également cruciale pour comprendre l'amélioration des performances photocatalytiques.

À la température  $850^\circ C$  et  $1000^\circ C$ , la structure cubique bien ordonnée favorise une meilleure séparation des charges par rapport à la structure orthorhombique observée à  $650^\circ C$ . Cela conduit à une meilleure mobilité des porteurs de charge et à une réduction des pertes par recombinaison, ce qui améliore l'efficacité globale du processus photocatalytique.

Cette augmentation de l'activité photocatalytique est également soutenue par une meilleure adsorption du BM sur les surfaces des catalyseurs, facilitant ainsi les réactions d'oxydation des espèces organiques adsorbées.

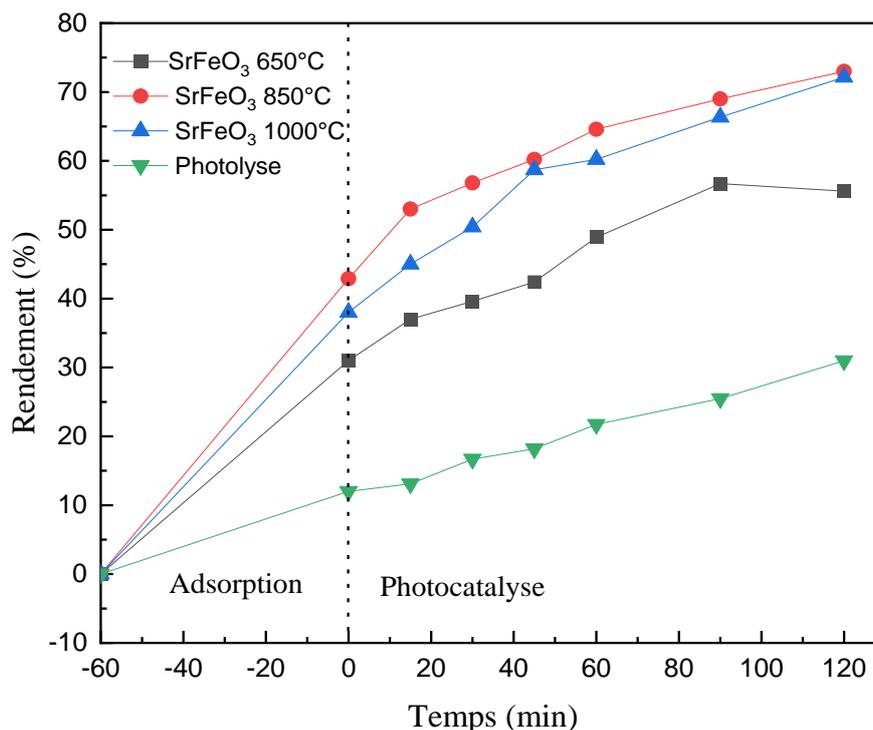
Les défauts des surfaces et les sites actifs créés à des températures plus élevées permettent une meilleure interaction entre le catalyseur et le BM, renforçant encore l'efficacité de la dégradation. L'activité photocatalytique du  $SrFeO_3$ , un aspect critique pour ses applications, est fortement influencé par les transitions de phase, le gap optique, et la taille des grains. Bien que l'augmentation du gap optique puisse réduire l'absorption de photons visibles, la taille des grains plus importante à 850°C et 1000°C permet une meilleure absorption de la lumière, et la structure cubique contribue à une distribution homogène des charges à travers le réseau cristallin.

Suite à l'étude de l'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) réalisée par Ding et al [5], l'augmentation de la température de calcination entraîne une croissance de la taille des grains et une amélioration des performances photocatalytiques, un phénomène similaire observé dans notre travail de thèse. En particulier, Gao et al [6], ont montré que pour le  $TiO_2$  à une température de recuit plus élevée favorise la cristallinité et augmente la taille des grains, améliorant ainsi l'activité photocatalytique sous lumière visible .

Sur le plan chimique, l'analyse spectroscopique UV-Visible a montré des déplacements significatifs dans les bandes d'absorption du BM en présence de catalyseurs, indiquant des interactions spécifiques entre le BM et les catalyseurs  $SrFeO_3$  à différentes températures. Les bandes d'absorption plus faibles observées à des temps prolongés de photocatalyse témoignent de la dégradation efficace du BM, confirmant que les  $SrFeO_3$  jouent un rôle catalytique essentiel dans la transformation des polluants organiques sous irradiation visible.

En conclusion, la température de calcination joue un rôle primordial dans la modification de la structure cristalline et de la taille des grains qui à leur tour influencent directement les propriétés photocatalytiques du  $SrFeO_3$ .

Cette étude démontre que les catalyseurs  $SrFeO_3$ , notamment ceux calcinés à 850°C, présentent un potentiel prometteur pour la dégradation des polluants organiques dans les applications de purification de l'eau et de traitement des effluents industriels, soulignant l'importance critique de la température de calcination dans la conception de catalyseurs photocatalytiques efficaces.



**Figure V.12 : Rendement d'élimination du BM en fonction de l'absence et de présence d'un photocatalyseur de  $SrFeO_3$ .**

#### IV.4.2.3. Effet de la Masse de Catalyseur

Les courbes présentées dans la figure V.13 montrent la variation de la concentration du bleu de méthylène au fil du temps ( $C/C_0$  vs Temps(min)) pour différentes masses de catalyseur  $SrFeO_3$ .

On observe que la diminution du rapport  $C/C_0$  avec le temps indique une photodégradation du bleu de méthylène. Pour les masses de 1 mg, 2 mg et 3 mg de catalyseur  $SrFeO_3$ , seule l'adsorption suivie de la photocatalyse est observée. Cela montre une amélioration progressive de la dégradation avec l'augmentation de la masse du catalyseur.

Cependant, pour les masses de 4 mg et 5 mg, une désorption est observée après respectivement 60 minutes et 45 minutes. Ce phénomène suggère une saturation du catalyseur, où la surface active du catalyseur est pleinement occupée par les molécules de bleu de méthylène, limitant ainsi la capacité de dégradation supplémentaire.

Les courbes présentées sur la figure V.14 montrent l'efficacité de la photodégradation au fil du temps (Rendement (%) vs Temps(min)) pour les mêmes masses de catalyseur  $SrFeO_3$ . On constate que l'efficacité de la photodégradation s'améliore avec le temps pour toutes les masses de catalyseur, mais elle est particulièrement élevée pour les masses de 3 mg, 4 mg et 5 mg. Les

rendements plus élevés observés pour les masses de 4 mg et 5 mg atteignent presque 86% et 97% après respectivement 60 et 45 minutes, confirmant une saturation rapide du catalyseur à des masses élevées. La saturation, suivie d'une désorption partielle, est un phénomène critique à considérer pour optimiser la quantité de catalyseur utilisée dans les applications de photodégradation.

Cependant, la saturation du catalyseur observée pour les masses de 4 mg et 5 mg après 60 minutes et 45 minutes, respectivement, indique que la surface spécifique active est pleinement utilisée, conduisant à une désorption des molécules adsorbées. Pour optimiser les performances catalytiques, il est essentiel de trouver un équilibre entre la quantité de catalyseur et la durée de l'exposition au polluant afin d'éviter la saturation prématurée. En ajustant ces paramètres, on peut améliorer l'efficacité globale du processus de photodégradation et rendre l'application de ces catalyseurs plus efficace dans les traitements environnementaux.

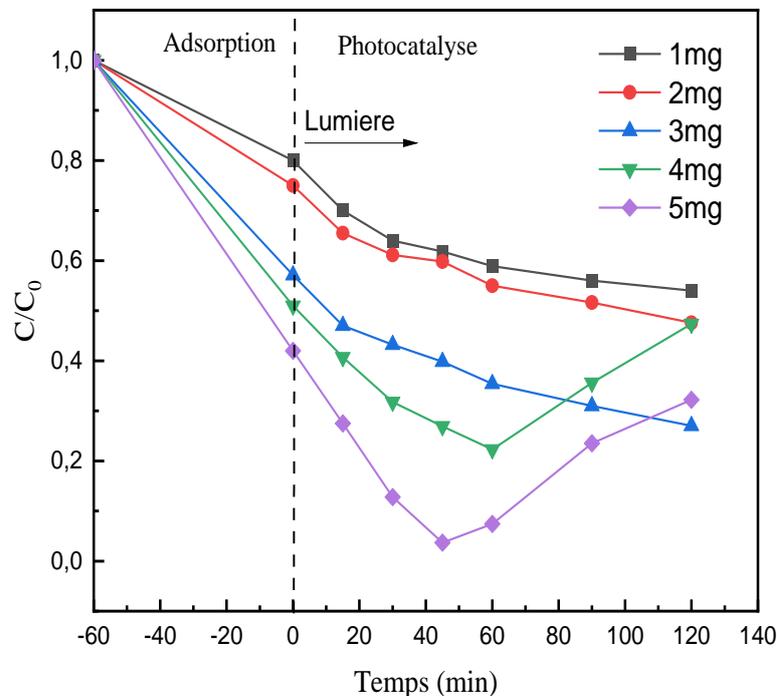
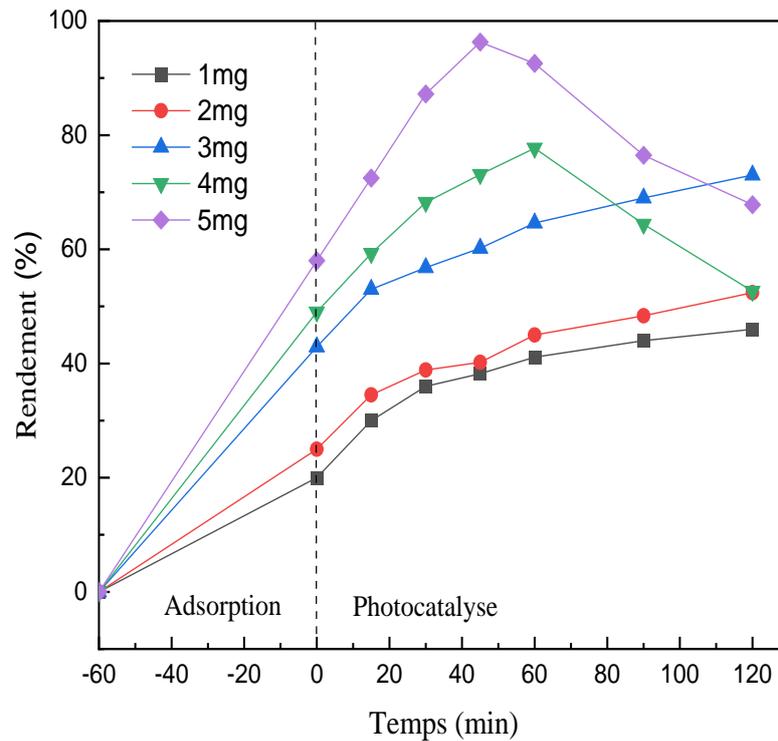


Figure V.13 : Variation de la concentration du bleu de méthylène au fil du temps ( $C/C_0$  vs Temps(min)) pour différentes masses de catalyseur  $SrFeO_3$ .



**Figure V.14 : Variation de rendement d'élimination du bleu de méthylène au fil du temps ( $C/C_0$  vs Temps(min)) pour différentes masses de catalyseur  $SrFeO_3$ .**

#### IV.4.2.4. Détermination du Point de Charge Nulle ( $pH_0$ ) du Catalyseur $SrFeO_3$

La figure V.15 illustre la courbe représentant les valeurs du pH initial par rapport au pH final pour diverses solutions de  $SrFeO_3$ . L'intersection entre le pH initial et le pH final correspond au point de charge nulle ( $pH_0$ ) qui est déterminé expérimentalement comme étant égal à 8.1, en notant les points suivants :

1. **Point de Charge Nulle ( $pH_0$ ) :** A  $pH_0$  la quantité de charges positives sur la surface est égale à la quantité de charges négatives, résultant en une surface électriquement neutre. Donc le catalyseur  $SrFeO_3$  ne possède pas de charge nette à ce pH qui est déterminé à  $pH=8.1$ .
2. **Comportement à  $pH < 8.1$  :** À des pH inférieurs à 8.1, la surface du  $SrFeO_3$  est chargée positivement. Cela est dû à la protonation des groupes hydroxyles présents sur la surface du catalyseur. Cette charge positive attire les anions et repousse les cations présents dans la solution.
3. **Comportement à  $pH > 8.1$  :** À des pH supérieurs à 8.1, la surface du  $SrFeO_3$  devient chargée négativement. Cela est dû à la déprotonation des groupes hydroxyles, créant des sites négatifs sur la surface du catalyseur. Cette charge négative attire les cations et repousse les anions présents dans la solution.

L'adsorption et l'activité photocatalytique de l'oxyde  $SrFeO_3$  sont directement influencées par le pH de la solution. À des pH inférieurs à 8.1, la surface positive du catalyseur peut repousser les molécules cationiques, réduisant l'efficacité d'adsorption et de photo dégradation. À des pH supérieurs à 8.1, la surface négative favorise l'attraction électrostatique des molécules cationiques, améliorant l'adsorption et la photodégradation.

Donc connaître le  $pH_0$  permet d'optimiser les conditions de réaction pour maximiser l'efficacité du catalyseur. Dans le cas du  $SrFeO_3$ , un pH de 12 a été identifié comme optimal pour la photodégradation du bleu de méthylène, en raison de la forte attraction électrostatique entre le catalyseur chargé négativement et les molécules cationiques de bleu de méthylène.

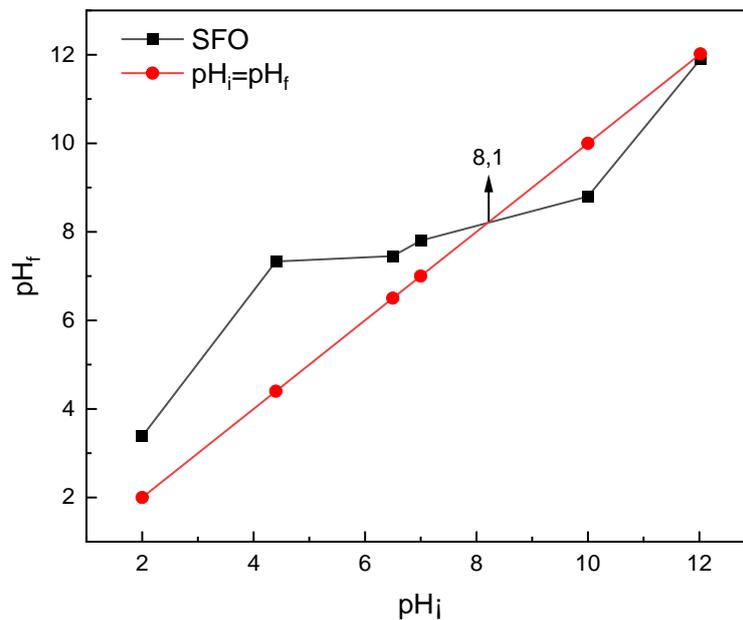


Figure V.15. Détermination du Point de Charge Nulle ( $pH_0$ ) du  $SrFeO_3$ .

#### V.4.2.5. Effet du pH sur l'Activité Photocatalytique et l'Adsorption

En se basant sur les résultats précédents, nous avons observé que 3 mg de catalyseur  $SrFeO_3$  offrent un rendement de 73% après 120min. Pour approfondir l'étude, il est judicieux de choisir cette masse de catalyseur afin d'examiner l'effet de la variation du pH sur la photodégradation du bleu de méthylène à cause de :

1. **Rendement élevé** : Le choix de 3 mg de  $SrFeO_3$  est basé sur le rendement élevé observé, assurant une efficacité maximale dans les conditions optimales.
2. **Équilibre adsorption-désorption** : À cette masse, nous avons un équilibre notable entre adsorption et désorption, ce qui permet d'observer clairement les effets du pH sans interférence significative due à une saturation prématurée.

L'influence du pH sur l'activité photocatalytique du  $SrFeO_3$  et l'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée en mesurant les rendements de photodégradation à divers pH sous irradiation visible selon la figure V.16. Les mesures ont été effectuées avec une phase d'adsorption initiale de -60 à 0 minutes dans l'obscurité, suivie de la photodégradation de 0 à 120 minutes sous lumière visible montre :

- **Adsorption (-60 à 0 minutes)**

L'adsorption du bleu de méthylène sur la surface du  $SrFeO_3$  est significativement influencée par le pH de la solution. À pH=3, l'adsorption initiale est faible, atteignant seulement 35.6%, ce qui peut être attribué à la répulsion électrostatique entre la surface positive du catalyseur et les molécules cationiques de bleu de méthylène. À pH=12, l'adsorption est la plus élevée avec 58%, en raison de l'attraction électrostatique entre la surface négative du catalyseur et les molécules de bleu de méthylène.

- **Photodégradation (0 à 120 minutes)**

Les rendements de photodégradation augmentent avec le temps pour toutes les conditions de pH, avec une variation considérable des taux de dégradation (voir la figure V.17):

- **A pH = 3 :** La dégradation du bleu de méthylène est lente et le rendement atteint seulement 66% après 120 minutes. La faible efficacité peut être expliquée par la répulsion entre les charges similaires sur la surface du catalyseur et les molécules de bleu de méthylène.
- **A pH = 7 :** Le rendement est amélioré, atteignant 73% après 120 minutes, indiquant une meilleure interaction entre le catalyseur et le polluant.
- **A pH = 9 :** Le rendement de photodégradation est encore plus élevé à 80.8% après 120 minutes, ce qui montre que les conditions légèrement basiques favorisent une meilleure dégradation.
- **A pH = 12 :** Le rendement optimal est atteint à pH 12, avec une dégradation de 95.5% après 60 minutes, diminuant légèrement à 91.2% après 120 minutes. Les conditions fortement basiques favorisent la dégradation maximale du bleu de méthylène.

Les résultats montrent que des conditions basiques, en particulier à pH 12, optimisent l'activité photocatalytique du  $SrFeO_3$  et maximiser la dégradation du bleu de méthylène, tandis que des conditions acides réduisent significativement l'efficacité de la réaction.

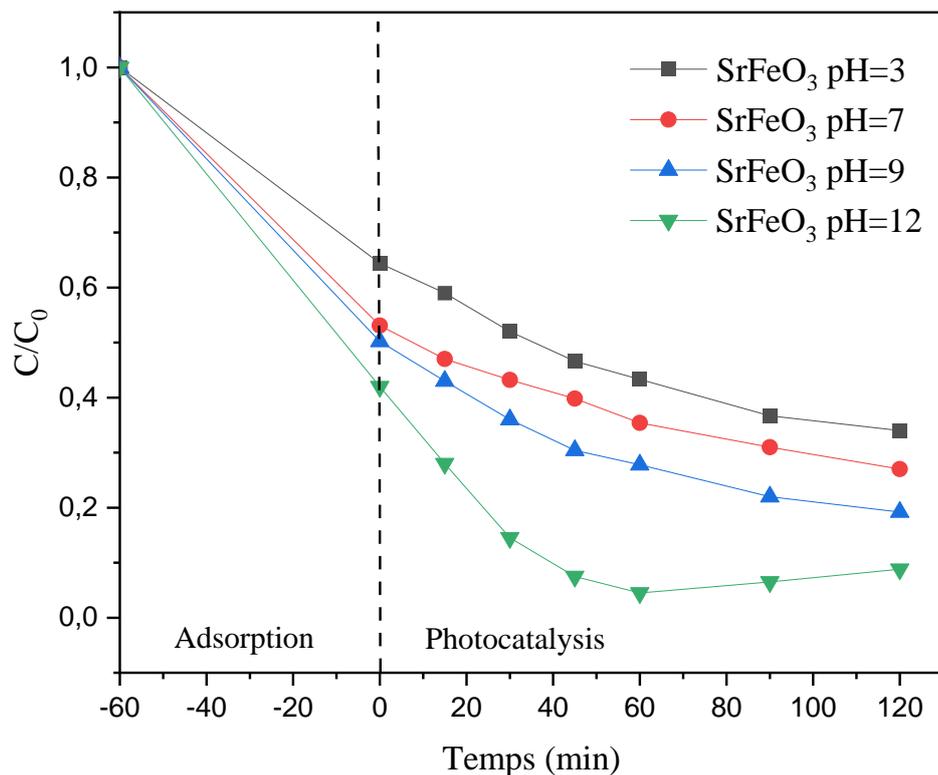


Figure V.16 : Concentration relative du bleu de méthylène en fonction du pH sous irradiation visible avec  $SrFeO_3$ .

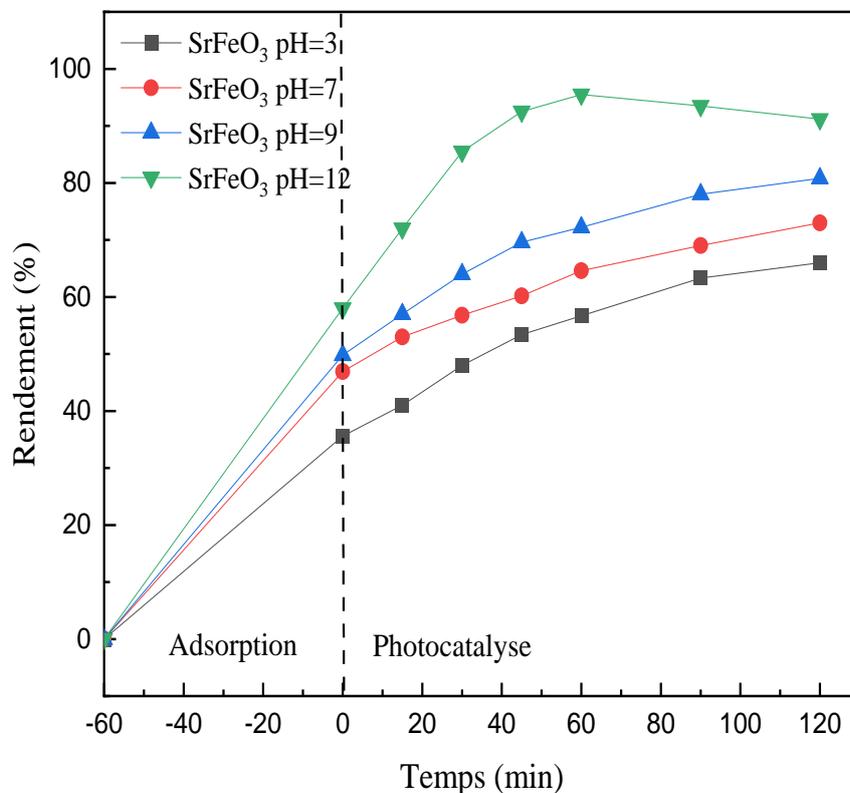
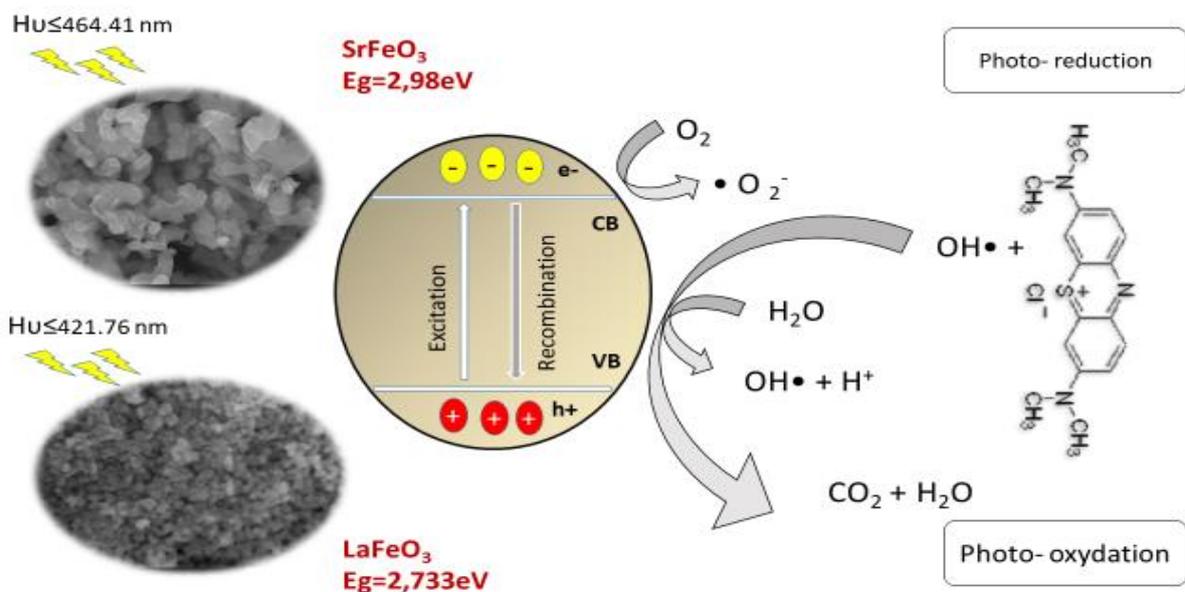


Figure V.17 : Rendement (%) de la dégradation du bleu de méthylène en fonction du pH sous irradiation visible avec  $SrFeO_3$ .

## V.5. Effet de l'Elément A dans les Pérovskites de Type $AFeO_3$ sur l'Activité Photocatalytique.

Le concept de la photocatalyse repose sur l'absorption de photons d'une énergie fournie par un rayonnement par les pérovskites élaborées (semi-conducteur ou photocatalyseur) pour réaliser ou accélérer certaines réactions chimiques suivant la figure V.18. Les échantillons élaborés permettent de générer un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction (séparées énergétiquement par une bande interdite (énergie de gap). Le couple (électron/trou) se crée à la surface de nos pérovskites  $AFeO_3$ . Il permet donc la formation de radicaux libres susceptibles de réagir avec les espèces présentes dans le milieu via différents mécanismes. Les électrons et les trous photo-générés peuvent se recombiner rapidement au sein ou à la surface de la pérovskite  $AFeO_3$  conduisant à une perte d'énergie sous forme de chaleur ou de photons. Les électrons et les trous qui migrent vers la surface des oxyde  $AFeO_3$  sans recombinaison peuvent, respectivement, réduire et oxyder les réactifs adsorbés par les pérovskites  $AFeO_3$ .



**Figure V.18 : Mécanisme proposé de photocatalyse du BM par nano composites poreux en LFO et SFO sous irradiation visible.**

Les figures V.19 et V.20 montrent les variations du paramètre  $C/C_0$  au fil du temps, et les variations de l'efficacité de l'élimination du colorant au fil du temps, respectivement. Chaque courbe est divisée en deux parties principales : l'adsorption dans l'obscurité et la photocatalyse (sous lumière).

Initialement, dans l'obscurité, toutes les solutions montrent une efficacité minimale, ce qui indique une adsorption limitée du bleu de méthylène sur les photocatalyseurs. Avec le temps, l'efficacité de l'adsorption dans l'obscurité augmente, suggérant que les photocatalyseurs adsorbent progressivement le bleu de méthylène même en l'absence de lumière, probablement en raison d'interactions physiques telles que les forces de Van der Waals ou d'interactions chimiques comme les liaisons hydrogène. Les différences d'efficacité entre les solutions (avec et sans photocatalyseurs) soulignent le rôle des photocatalyseurs dans l'amélioration des processus d'adsorption-désorption, même dans l'obscurité.

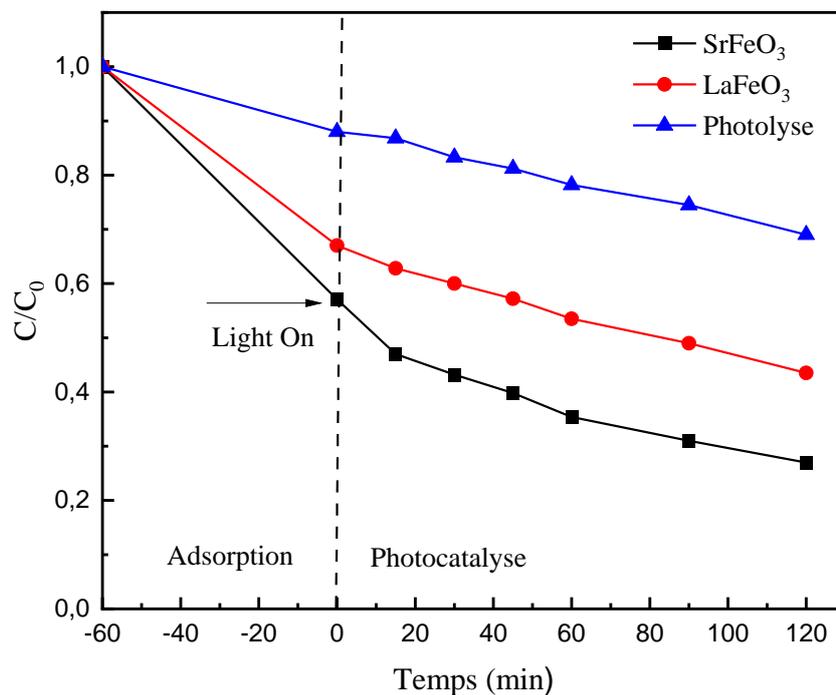
Suite à la figure V.19, il y a une diminution rapide de la concentration du polluant organique au début, ce qui entraîne une élimination rapide du bleu de méthylène. Cette adsorption rapide peut être attribuée à la présence d'un grand nombre de sites d'adsorption vides. Le fait que le MB soit adsorbé sur les sites des particules de pérovskite confirme que  $LaFeO_3$  et  $SrFeO_3$  ont une bonne activité catalytique.

Sous irradiation lumineuse, l'efficacité d'élimination du bleu de méthylène est significativement plus élevée que celle observée lors de l'adsorption dans l'obscurité, indiquant le rôle crucial des processus photocatalytiques induits par la lumière dans l'accélération de la dégradation du bleu de méthylène. Les pérovskites  $LaFeO_3$  et  $SrFeO_3$  montrent une efficacité supérieure par rapport à la photolyse, soulignant l'efficacité des deux photocatalyseurs pour promouvoir la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation lumineuse.

La différence d'efficacité entre  $SrFeO_3$  et  $LaFeO_3$  devient plus prononcée avec le temps,  $SrFeO_3$  montrant une amélioration plus marquée, en particulier après 120 minutes de photocatalyse. Le rapport  $C/C_0$  était de 0,7, 0,435 et 0,27 pour la photolyse sous l'effet de LFO et SFO respectivement, équivalant à une efficacité d'élimination de 30%, 56,5% et 73%.  $SrFeO_3$  présente constamment une efficacité plus élevée en adsorption dans l'obscurité et en photocatalyse par rapport à  $LaFeO_3$  à tous les moments, ce qui indique sa performance supérieure dans l'élimination du bleu de méthylène.  $SrFeO_3$  pourrait avoir une densité plus élevée de sites actifs ou une réactivité de surface plus grande que  $LaFeO_3$ , permettant une adsorption et une dégradation plus efficaces des molécules de bleu de méthylène. Une pérovskite avec une plus grande surface offre une plus grande capacité d'adsorption des polluants et des sites actifs plus nombreux pour les réactions de dégradation photocatalytique.

La substitution de  $La^{3+}$  dans  $LaFeO_3$  par  $Sr^{2+}$  dans  $SrFeO_3$  est une stratégie envisageable pour améliorer la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous lumière visible. En raison de la charge inférieure de  $Sr^{2+}$  par rapport à  $La^{3+}$ , des défauts d'oxygène se forment dans  $SrFeO_3$  pour maintenir la neutralité de charge. Le strontium (Sr) et le lanthane (La) appartiennent à des groupes différents du tableau périodique, entraînant des différences dans leurs configurations électroniques et leurs propriétés chimiques. La déficience résultante dans le catalyseur conduit à une réduction de la bande interdite et à une activité photocatalytique améliorée. Les ions Sr et La ont des rayons ioniques et des environnements de coordination différents, ce qui peut influencer la structure cristalline, les propriétés électroniques et la réactivité de surface des composés résultants.

Les ions  $Sr^{2+}$  ont généralement un rayon ionique plus grand comparé aux ions  $La^{3+}$ , ce qui peut entraîner des différences dans les paramètres du réseau et la structure globale des composés. Comprendre ces différences au niveau atomique et leurs implications sur la performance photocatalytique de  $SrFeO_3$  et  $LaFeO_3$  peut fournir des informations précieuses pour la conception rationnelle et l'optimisation des matériaux photocatalytiques pour des applications de dépollution environnementale.



**Figure V.19** : L'évolution de la dégradation / photodégradation du bleu de méthylène en présence et en l'absence de catalyseurs (SFO/LFO) sous illumination de la lumière visible.

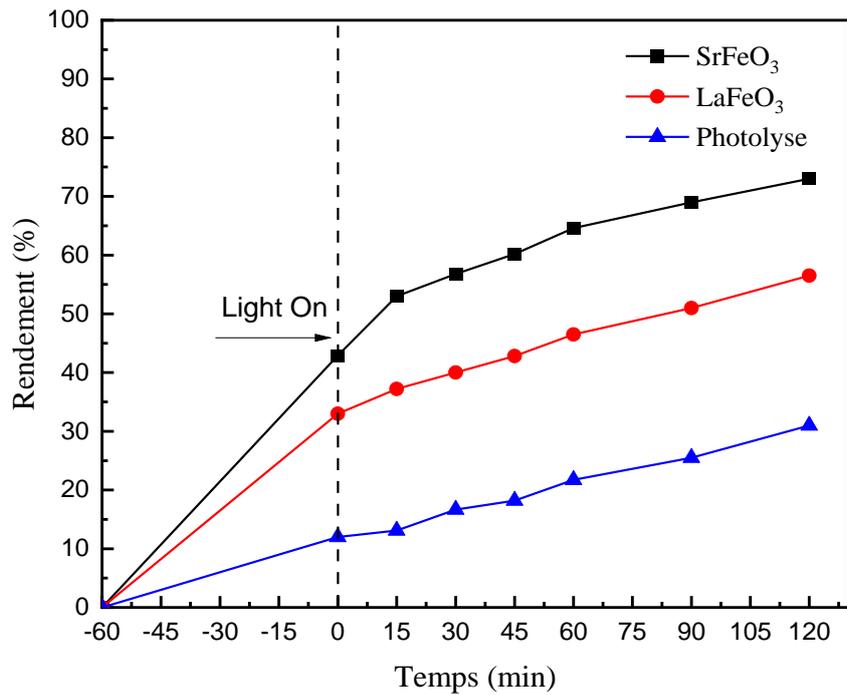


Figure V.20. Variation de rendement d'élimination du bleu de méthylène au fil du temps pour différents catalyseur.

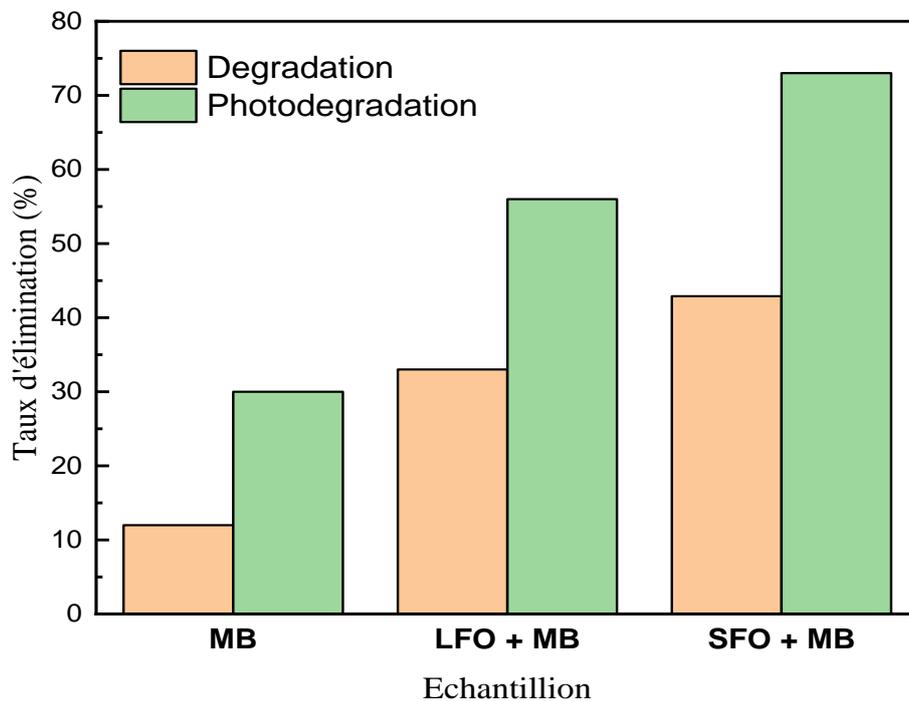


Figure V.21 : Efficacité de la dégradation (dans l'obscurité) et de la photodégradation (sous lumière visible) d'élimination du bleu de méthylène sans et avec le catalyseur LFO/SFO.

Ainsi, les nanoparticules des deux catalyseurs  $LaFeO_3$  et  $SrFeO_3$  préparées par voie sol-gel à une température de calcination de 850 °C montrent une activité catalytique maximale après 120 minutes pour la dégradation du bleu de méthylène. L'effet de la température sur la cristallisation des matériaux, la mobilité des porteurs de charge et la chimie de surface peuvent varier. Les variations dans la structure électronique et les caractéristiques de liaison de  $SrFeO_3$  et de  $LaFeO_3$  peuvent entraîner des différences dans la mobilité des porteurs de charge au sein des matériaux [10].

De plus, les différentes dispositions atomiques et les terminaisons de surface résultant de l'incorporation des ions Sr ou La peuvent affecter la chimie de surface et l'interaction avec les adsorbants tels que les molécules de bleu de méthylène, influençant en fin de compte l'activité photocatalytique des matériaux.

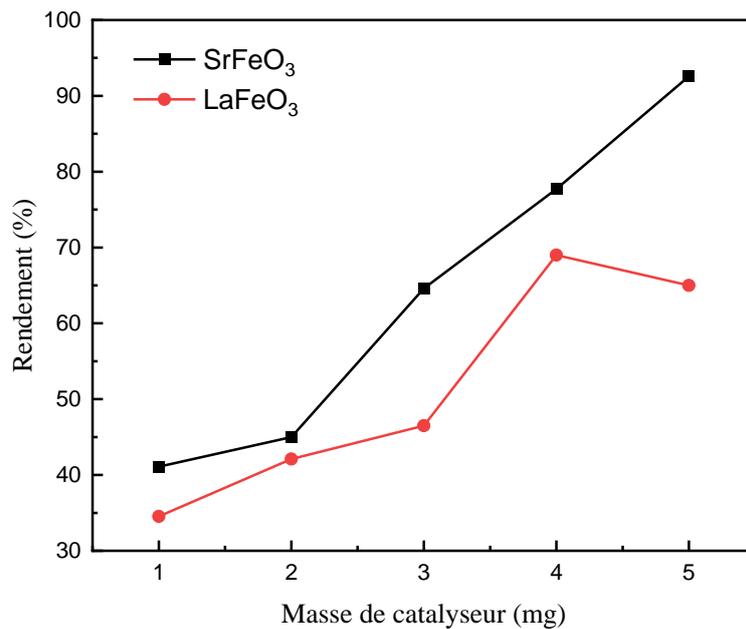
La réduction des pérovskites à l'échelle nanométrique avec des morphologies et des propriétés fonctionnelles spécifiques est considérée comme l'une des méthodes les plus prometteuses pour obtenir d'excellents photocatalyseurs. Les rendements quantiques des réactions photocatalytiques des pérovskites augmentent généralement avec la diminution de la taille des particules [8]. Des stratégies, telles que le contrôle de la température de calcination, ont également été adoptées pour contrôler la taille des pérovskites [9].

### **V.5.1. Effet de la Masse du Catalyseur sur l'Efficacité Photocatalytique des Pérovskites LFO et SFO dans l'Élimination du BM**

$LaFeO_3$  et  $SrFeO_3$  montrent tous deux des gains d'efficacité significatifs avec l'augmentation de la masse du catalyseur. Cela peut être dû à la disponibilité de la surface de contact spécifique. Comme la dégradation photocatalytique est fonction de la surface active, l'augmentation de la masse offre plus de sites de réaction pour l'oxydation des molécules d'eau et la production de radicaux hydroxyles, augmentant ainsi la vitesse de réaction. Cette masse accrue permet également d'introduire davantage d'oxygène dans le système, ce qui augmente encore la vitesse d'oxydation. Par conséquent, davantage de polluants peuvent être éliminés de manière efficace. De plus, la plus grande surface disponible offre également plus de sites pour l'adsorption des polluants, ce qui améliore encore l'efficacité du processus de dégradation photocatalytique.

Cependant,  $SrFeO_3$  présente des gains d'efficacité légèrement supérieurs (92,1 %), en particulier avec des masses plus élevées, indiquant ainsi une performance supérieure en tant que catalyseur pour l'élimination du bleu de méthylène. Sur toutes les plages de masse,  $SrFeO_3$  est plus efficace que  $LaFeO_3$  en tant que catalyseur pour l'élimination du bleu de méthylène, ce qui démontre ses performances supérieures. Toutefois, on observe une diminution de l'efficacité de 69 % à 4 mg à 65 % à 5 mg pour  $LaFeO_3$ . Il est possible qu'à des masses plus élevées, le catalyseur atteigne un

point de saturation où une augmentation supplémentaire de la masse ne conduit pas à des augmentations proportionnelles de l'efficacité. Cela pourrait résulter de limitations dans le transfert de masse ou dans la disponibilité des sites actifs. Globalement, cette analyse souligne l'importance de la masse du catalyseur dans la détermination de l'efficacité de l'élimination du bleu de méthylène. Ces observations mettent en avant l'importance de prendre en compte non seulement la masse, mais aussi les propriétés spécifiques des matériaux lors de la conception de processus d'élimination des polluants.



**Figure V.22 : Évolution de la photodégradation du bleu de méthylène avec différentes masses de (SFO) et (LFO).**

### V.5.2. Influence du Point de Charge Zéro sur l'Adsorption et l'Efficacité Photo-catalytique des Pérovskites LFO et SFO dans la Dégradation du BM

La connaissance des propriétés interfaciale solide-liquide est nécessaire pour comprendre les phénomènes d'agglomération, de flottation et de l'adsorption. Dans le domaine de chimie et de physique, le concept de point de charge zéro est une mesure de la charge électrique nette possédée par une molécule ou un composé d'oxyde. Cette mesure est importante car elle fournit des informations précieuses sur le comportement et les propriétés des minéraux d'oxyde et de leurs suspensions [11]. Nos résultats indiquent que les composés SFO et LFO affectent différemment la valeur finale du pH dans la solution de bleu de méthylène. Cette différence d'effet est attribuée aux propriétés chimiques et superficielles distinctes de chaque composé. Le changement de pH final

par rapport au pH initial est illustré dans la figure V.23. Le point de charge zéro du LFO et du SFO est à l'intersection des courbes réalisées et de la première bissectrice.

En constate que quand le pH de la solution est supérieur au PZC (6,2 pour le LFO et 8,1 pour le SFO), les particules de pérovskite sont favorables à l'adsorption des polluants chargés positivement, ce qui signifie que la surface du catalyseur porte une charge négative.

D'autre part lorsque le pH est inférieur au PZC, les particules de pérovskite sont favorables à la reconnaissance des contaminants chargés négativement. Le bleu de méthylène est un colorant cationique (ayant une charge positive) et sera adsorbé sur un photocatalyseur fortement chargé négativement [12], donc il est adsorbé sur les surfaces de SFO et de LFO, respectivement.

Notant que le composé  $SrFeO_3$  est plus efficace catalytiquement que la pérovskite  $LaFeO_3$  à  $pH=12$  avec une valeur d'efficacité environ 95 % contre 80%, respectivement observée sur la figure V.24. Cette disparité pourrait être attribuée à des différences dans les propriétés catalytiques de chaque composé, telles que la disponibilité des sites actifs à la surface ou la facilité avec laquelle les réactions d'oxydation se produisent sur ces matériaux. Cette variation d'effet liée au point de charge zéro de chaque composé, où le composé ayant un point de charge zéro plus élevé (comme dans le cas de SFO) pourrait interagir davantage avec les ions en solution, entraînant un plus grand changement de pH.

L'optimisation de l'activité photocatalytique de ces matériaux passe souvent la nature de l'élément A dans la structure  $AFeO_3$ . Bien que  $LaFeO_3$  ait montré une activité photocatalytique acceptable, atteignant un rendement notable, il s'est avéré difficile de dépasser un rendement de 90% (dans les conditions optimal) et 55% (dans les condition normal,  $pH=7$ ).

Par conséquent, nous avons envisagé de manipuler l'atome de strontium (Sr) de la même façon que du lanthane (La), en créant ainsi  $SrFeO_3$  afin d'améliorer plus l'activité photocatalytique. Ce choix est motivé par la différence de rayon ionique entre l'ion  $Sr^{2+}$  (118pm) et l'ion  $La^{3+}$  (138pm) [7], ce qui influe directement sur la structure cristalline et les propriétés électroniques des matériaux. Après avoir étudié la pérovskite  $SrFeO_3$  (voir Chapitre IV), nous avons observé qu'à une température de recuit de  $650^\circ C$ , le matériau présente une structure orthorhombique, similaire à celle de  $LaFeO_3$ . Cependant, à des températures de recuit plus élevées ( $850^\circ C$  et  $1000^\circ C$ ), la structure se transforme en une phase cubique, contrairement à  $LaFeO_3$  qui

reste majoritairement orthorhombique dans cette gamme de températures. Ce qui nous encourageons de pousser nos travaux de recherche dans ce sens et plus profondément.

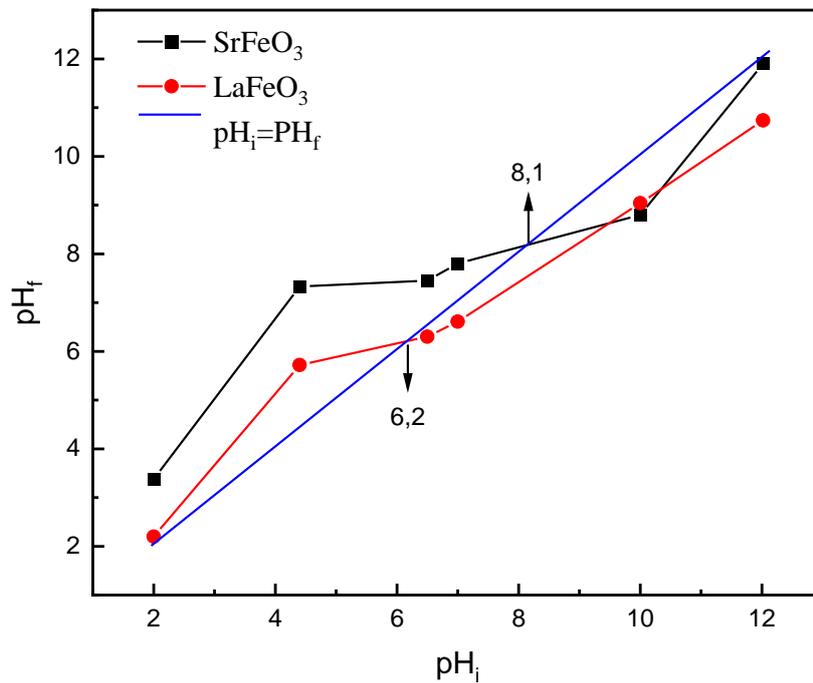


Figure V.23 : Evolution de pH final à partir de pH initial pour les pérovskites LFO et SFO.

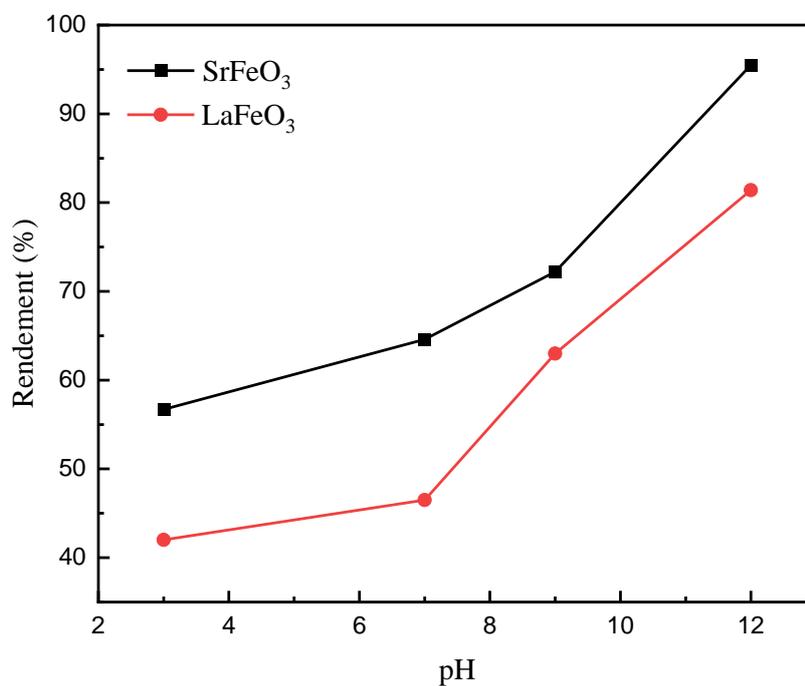


Figure V.24 : Évolution de la photodégradation du bleu de méthylène (MB) en fonction du pH des solutions de SFO et de LFO.

Le bilan effectué sur les propriétés optiques confirme que l'énergie de gap (band gap) est différente entre les deux structures pérovskites SrFeO<sub>3</sub> et LaFeO<sub>3</sub>, ce qui influence directement l'absorption de la lumière visible et la génération de couples électron-trou nécessaires aux réactions photocatalytiques. En parallèle, les tailles des grains de SrFeO<sub>3</sub> sont plus petites que celles de LaFeO<sub>3</sub>, ce qui favorise une surface plus réactive et une meilleure dispersion des particules dans le milieu de réaction.

Nos résultats expérimentaux montrent clairement que l'activité photocatalytique de SrFeO<sub>3</sub> est supérieure à celle de LaFeO<sub>3</sub>, même après optimisation des paramètres tels que le pH, la masse du catalyseur, et les conditions de réaction. Le catalyseur SrFeO<sub>3</sub>, en raison de sa structure cubique stable à haute température et de ses propriétés électroniques optimisées, permet une meilleure dégradation du bleu de méthylène sous irradiation visible. En comparaison, LaFeO<sub>3</sub>, bien qu'efficace, présente une activité moindre, probablement en raison de sa structure cristalline et de sa taille de grains moins favorable à la séparation des charges.

Le bilan global confirme que les différentes propriétés étudiées jouent un rôle important dans l'application catalytique de ces matériaux, qui est en corrélation adéquate avec nos constatations et analyses des différents mécanismes intervenants au cours de la préparation de ces échantillons présentés dans le chapitre précédent, rendant la pérovskite SrFeO<sub>3</sub> un candidat prometteur pour les applications de dégradation des polluants organiques sous irradiation visible.

## **V.6 Application Photocatalytique des structures Ruddlesden Popper pour la dégradation du bleu de méthylène**

### **V.6. 1. Les effets des Conditions Opératoires sur l'absorption du BM par l'oxyde Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>**

#### **V.6.1.1 Effet de présence de catalyseur**

À fin d'étudier le phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur la surface de Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> dans l'obscurité, on suit le changement de concentration de colorant au cours de temps par le calcul de rapport  $\frac{C}{C_0}$ , puis on a calculé le taux d'élimination de BM chaque 15 min selon l'équation suivante :  $R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$ ,

Où: C<sub>0</sub> (mg/l) est la concentration initiale du BM et C<sub>t</sub> (mg/l) la concentration du BM à l'instant t.

Toutes les expériences subséquentes ont été réalisées à un temps de contact de 2h. Nous avons observé que la couleur du bleu de méthylène est progressivement devenue incolore à partir

du bleu foncé, indiquant que le bleu de méthylène a été progressivement oxydé. Pour évaluer la cinétique et la dégradation de bleu de méthylène, on a calculé  $\frac{C}{C_0}$ , puis le rendement chaque 15 min de temps de contact pour les trois différents catalyseurs.

La figure V.25 illustre les résultats d'adsorption de BM dans l'obscurité sur la poudre, qui ont montrés une bonne activité catalytique. Comme le montre le tracé de  $\frac{C}{C_0}$ , il y a eu au première temps une diminution rapide dans la concentration de polluant organique donc un taux d'élimination rapide de BM au cours des 30 premières minutes, indiquée par un gradient plus accentué avant un plateau à 45 minutes de temps de contact.

Le rendement initial plus rapide peut être attribuée à la présence d'un grand nombre de sites d'adsorption vides disponibles, à mesure que le BM est adsorbé sur les sites d'adsorption des particules de  $Sr_2FeO_4$ , le nombre de ces sites diminue, et la pente s'aplatit à mesure que le taux d'adsorption stable qui confirme que  $Sr_2FeO_4$  fonctionne tel qu'un photocatalyseur (voir la figure V.26). L'adsorption du bleu de méthylène sur la surface du nano catalyseur est évidemment en fonction du temps de contact, qui correspond au temps d'adsorption, ou de l'état de saturation de la surface absorbante par l'absorbât (colorant). Durant le temps on remarque la diminution d'intensité de la couleur bleu foncé qui deviens bleu clair ou transparent suite à la figure V.27.

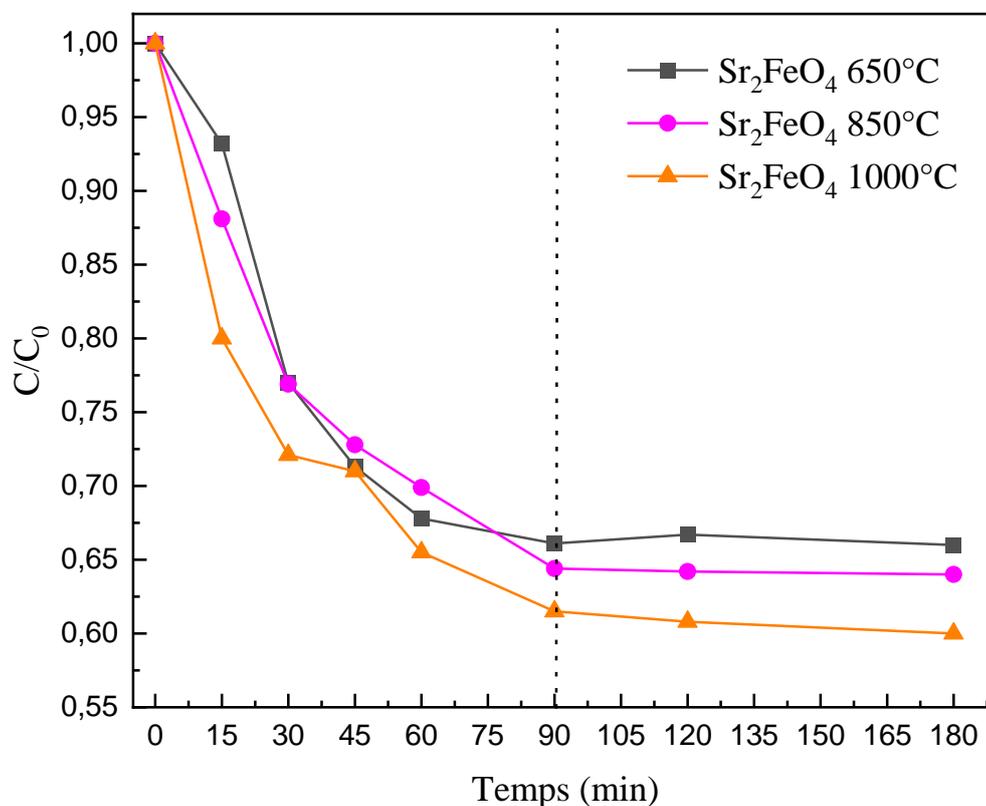
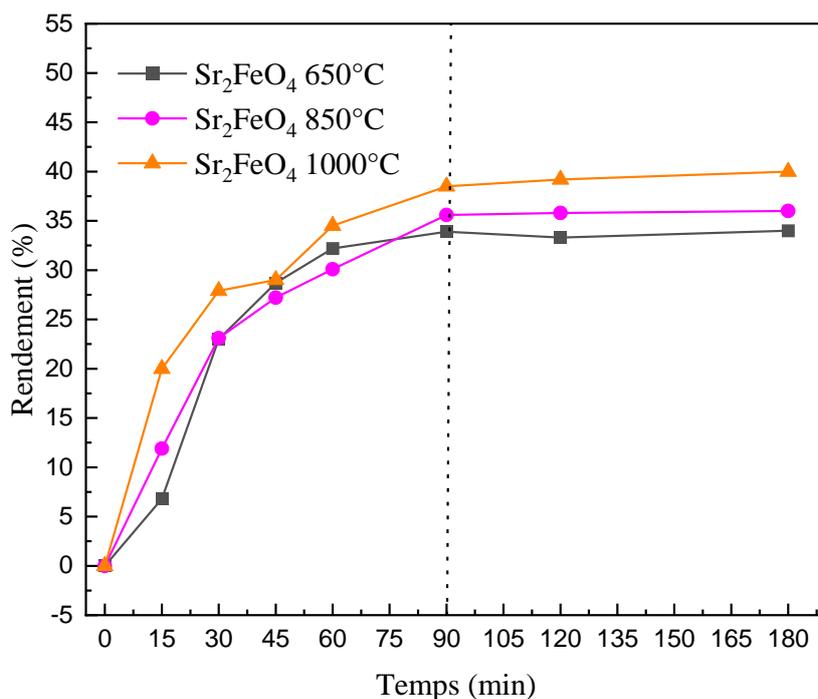
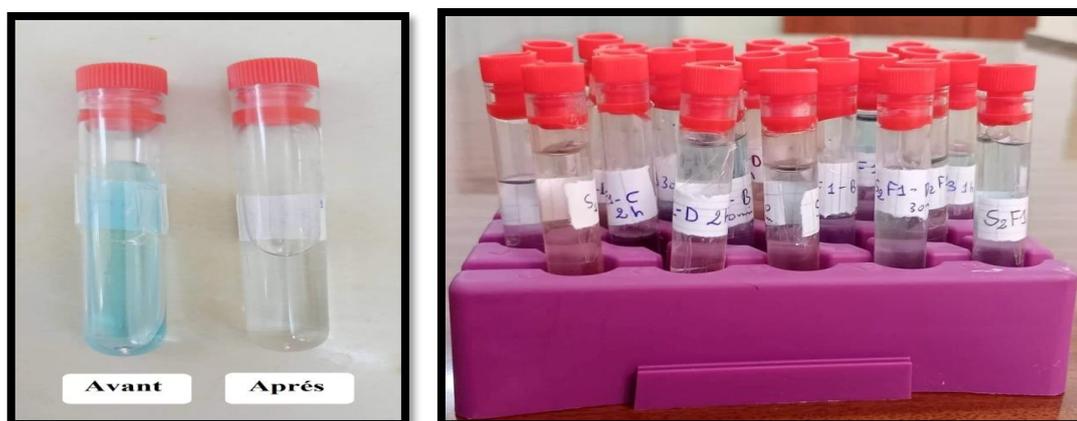


Figure V.25 : Evolution d'adsorption de BM sur l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  on fonction de temps.



**Figure V.26 : Evolution de rendement d'adsorption de BM sur l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  on fonction de temps.**



**Figure V.27 : Echantillon avant et après la photodégradation.**

La figure IV.28 illustre les résultats de l'effet de présence de catalyseur sur la photodégradation du bleu de méthylène. Une expérience à blanc avec la solution de colorant BM et sans photocatalyseur a été effectuée à des fins de comparaison.

La figure V.29 montre que l'efficacité d'élimination du colorant sans catalyseur était négligeable, durant 60min de contact la concentration de bleu de méthylène n'a presque pas changé, ce qui indique que les propriétés du BM sont plus stables. Après 90 minutes d'irradiation en l'absence du photocatalyseur, on a observé un peu de dégradation évidente du (30 %) BM sous l'effet de la lumière visible.

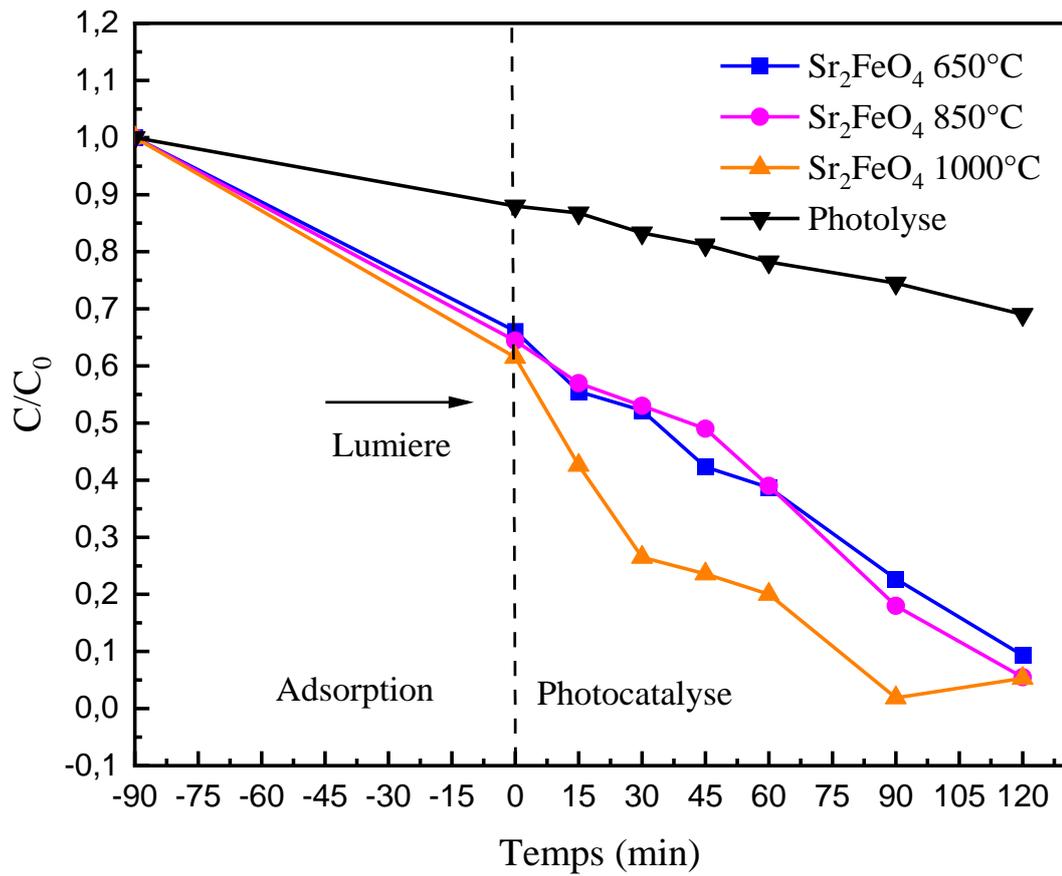


Figure V.28 : Évolution de  $C/C_0$  en fonction du temps (Comparaison entre Photolyse et Photocatalyse avec l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  à différentes températures).

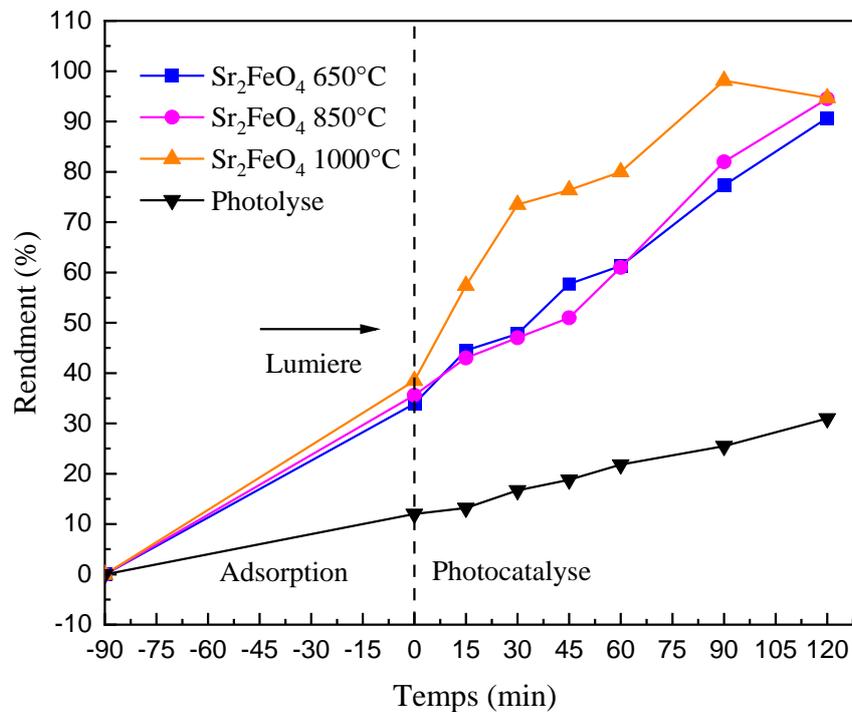


Figure V.29 : Rendement de dégradation du bleu de méthylène : Photolyse vs Photocatalyse avec l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  à 650°C, 850°C et 1000°C.

Lorsque les catalyseurs ont été ajoutées aux mélanges de colorant, le taux d'élimination de BM augmente au cours de temps, avec une diminution de la concentration initial de polluant organique, cela remonte aux molécules de colorant ont commencé à adsorber à la surface des particules solides du catalyseur.

D'un autre coté la présence de la lumière a amélioré la photo-dégradation de réaction du colorant BM grâce aux processus d'oxydation et de réduction qui créent des oxydants puissants (radicaux hydroxyles  $OH^\cdot$ ) attaquent la molécule de colorant (BM) pour produire le produit oxydé ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) (voir la figure V.18).

Plus précisément, l'activité photocatalytique atteint son apogée près de 90 min pour le catalyseur calciné à  $1000^\circ C$  avec une très bon efficacité d'élimination photocatalytique (98.02%) par rapport les autres catalyseurs qui sont continuent la dégradation jusqu'à 2h avec un rendement maximal égal à 94.45 % pour  $Sr_2FeO_4$  ( $850^\circ C$ ) et 90.65 % pour  $Sr_2FeO_4$  ( $650^\circ C$ ). Une meilleure activité photocatalytique est observée pour l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  calciné à la température  $1000^\circ C$ .

On remarque un peu d'augmentation dans la concentration de BM après 2h de contact avec le catalyseur  $Sr_2FeO_4$  ( $1000^\circ C$ ), ce qui explique la survenue du phénomène de désorption dont les liaisons entre les molécules de colorant et la surface de nano poudres sont brisent et les molécules adsorbées détachent de la surface et devient libres dans la solution. Nous avons sélectionné ce catalyseur pour d'autres expériences.

#### **V.6.1.2. Effet des quantités de Catalyseur**

L'étude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse met en évidence l'importance cruciale de la masse de catalyseur  $Sr_2FeO_4$  sur l'efficacité du processus. Les variations des rapports  $C/C_0$ , du rendement d'élimination et de la deuxième dérivée en fonction de la masse du catalyseur permettent d'optimiser les conditions expérimentales pour maximiser l'activité photocatalytique.

Une analyse approfondie des résultats met en lumière le comportement optimal observé pour une masse de 3 mg, où l'efficacité atteint un plateau avant que des phénomènes limitants ne se manifestent à des masses plus élevées. La figure V.30 présente l'évolution de la concentration résiduelle du bleu de méthylène (BM), notée  $C/C_0$ , en fonction du temps, pour différentes masses de catalyseur  $Sr_2FeO_4$  (1 mg, 2 mg, 3 mg, 4 mg et 5 mg).

L'évolution du rapport  $C/C_0$  démontre deux phénomènes distincts : une phase d'adsorption (qui précède l'exposition à la lumière) et une phase de photocatalyse (qui débute après l'irradiation).

Notant qu'avant l'exposition à la lumière, une diminution progressive de  $C/C_0$  est observée, ce qui correspond à l'adsorption du BM sur la surface des nanoparticules  $Sr_2FeO_4$ . Il est noté que cette adsorption dépend fortement de la quantité de catalyseur utilisée. Les masses de 1 mg, 2 mg et 3 mg montrent une tendance similaire avec une adsorption modérée. Cependant, pour les masses de 4 mg et 5 mg, l'adsorption est beaucoup plus prononcée, indiquant que davantage de molécules de BM sont capturées par les sites actifs présents en excès à ces concentrations de catalyseur.

Une fois le phénomène de photocatalyse démarre, il est visible que la masse de 5 mg présente la dégradation la plus rapide du BM, suivie par celle de 4 mg. Cependant, à partir de 3 mg, bien que l'adsorption initiale soit moins importante, l'efficacité photocatalytique est significative, avec une dégradation de BM atteignant 98 % après 120 minutes. Les masses de 1 mg et 2 mg, en revanche, montrent des performances inférieures en raison d'une surface catalytique insuffisante, limitant l'adsorption et la réactivité sous irradiation lumineuse. Ce graphique montre la relation directe entre la masse de catalyseur et l'efficacité de la dégradation du BM avec une saturation des sites actifs du catalyseur au-delà de 3 mg (il n'y a pas d'amélioration de manière significative de l'efficacité globale du processus photocatalytique).

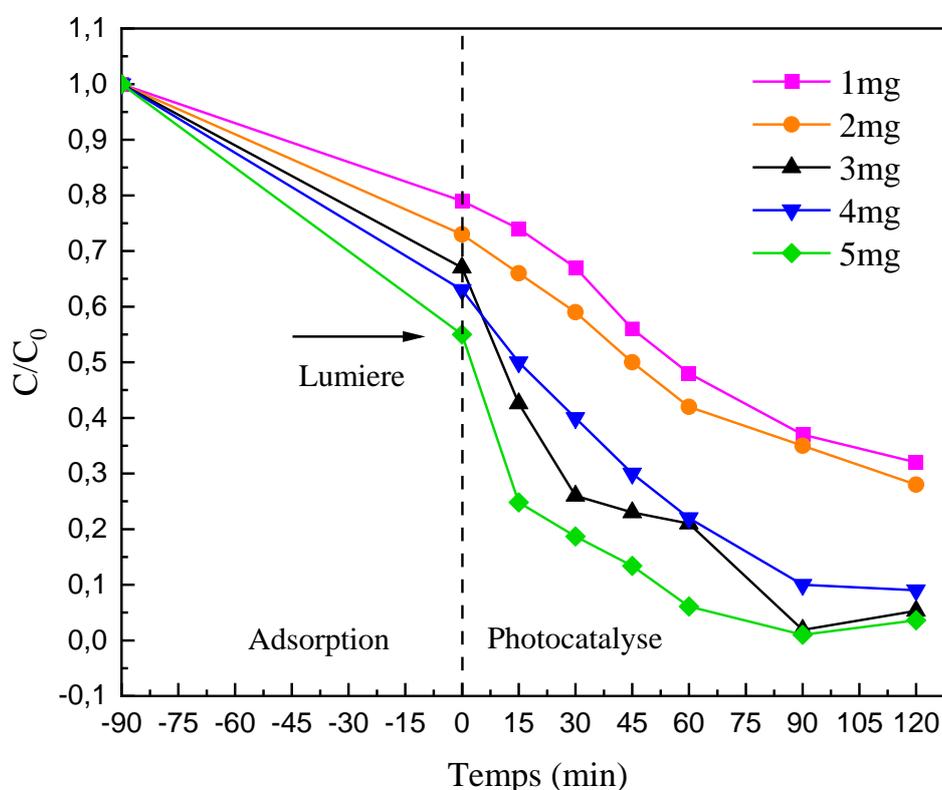


Figure V.30 : Cinétique de dégradation du bleu de méthylène avec différentes masses de  $Sr_2FeO_4$ .

La figure V.31 présente le rendement d'élimination du BM (%) en fonction de la masse du catalyseur  $Sr_2FeO_4$ . Il est clair que le rendement augmente rapidement avec l'augmentation de la masse du catalyseur de 1 mg à 3 mg, atteignant 98,02 % pour une masse de 3 mg. Au-delà de cette quantité, le rendement stagne et une légère augmentation du rendement est observée, atteignant un maximum de 99 % pour une masse de 5 mg. Par conséquent l'augmentation de la masse de catalyseur conduit à une augmentation du nombre de sites actifs, ceux-ci atteignent un seuil de saturation à partir de 3 mg, où les molécules de BM en solution interagissent avec tous les sites d'adsorption disponibles. En parallèle, la quantité de BM à dégrader devient le facteur limitant et corroboré par l'observation selon laquelle les masses de 4 mg et 5 mg conduisent à une légère désorption après respectivement 60 et 45 minutes, suggérant une saturation des sites d'adsorption. Par ailleurs, les phénomènes de diffusion de la lumière et l'agrégation des particules diminuent l'efficacité photocatalytique au-delà de 3 mg.

La figure V.32 montre la variation de la deuxième dérivée du rendement en fonction de la masse du catalyseur  $Sr_2FeO_4$ . Cette courbe met en lumière la rapidité avec laquelle le rendement change en fonction de la masse de catalyseur.

Une deuxième dérivée positive indique une accélération de l'efficacité, tandis qu'une deuxième dérivée négative signale un ralentissement. Dans la zone de 1 mg à 2 mg, la deuxième dérivée est positive, ce qui reflète une augmentation rapide du rendement avec l'ajout de catalyseur.

Cependant, à partir de 3 mg, la deuxième dérivée devient nulle, indiquant une stabilisation de l'efficacité photocatalytique. Ce plateau reflète la saturation des sites actifs à 3 mg, où l'augmentation de la masse n'améliore plus de manière significative le rendement.

Ensuite, pour les masses de 4 mg et 5 mg, la deuxième dérivée devient légèrement négative, signalant une décroissance de l'efficacité relative. Ce comportement est dû à plusieurs facteurs à savoir : l'agrégation accrue des particules, qui réduit la surface active disponible, et la diffusion de la lumière dans le système, qui devient moins efficace avec des quantités élevées de catalyseur.

Cette analyse permet de conclure que 3 mg de  $Sr_2FeO_4$  représente la masse optimale pour les expériences photocatalytiques, fournissant un équilibre parfait entre adsorption et efficacité photocatalytique, tout en évitant les effets négatifs de la saturation et de la diffusion de la lumière observés à des masses plus élevées.

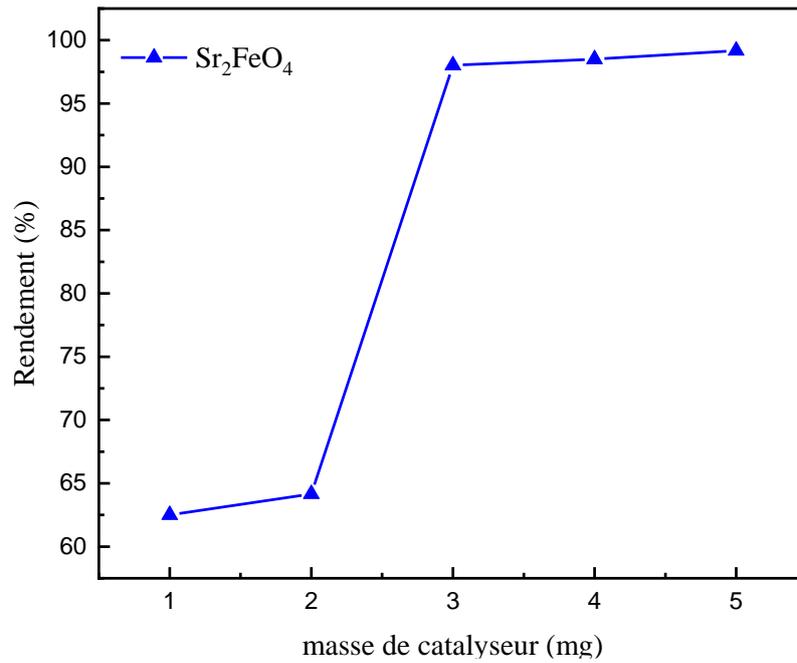


Figure V.31 : Variation du rendement d'élimination du bleu de méthylène avec la masse de  $Sr_2FeO_4$ .

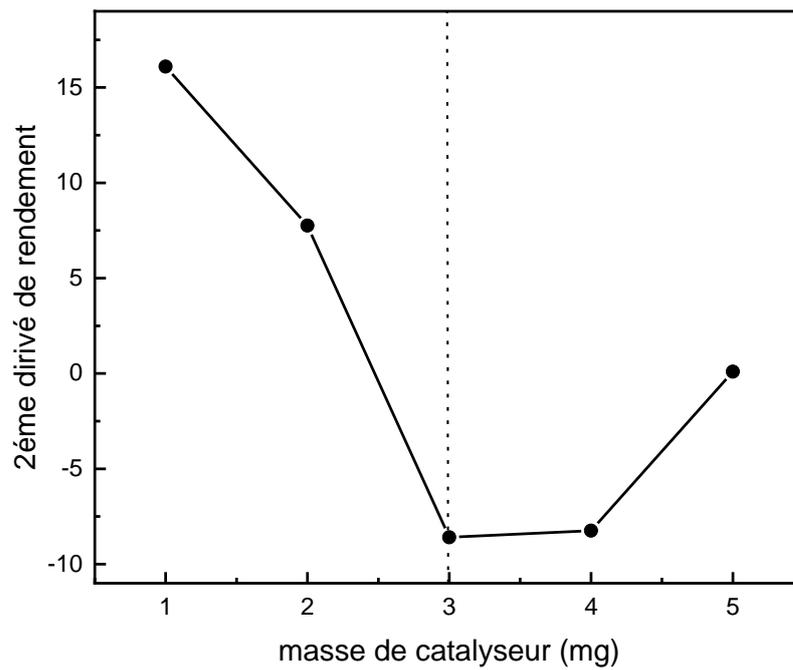


Figure V.32 : 2ème Dérivée du Rendement en Fonction de la Masse de Catalyseur.

### V.6.1.3. Détermination du point de charge nulle (pH zéro)

La charge superficielle ou la densité d'une surface change avec les changements de valeurs de pH. Le potentiel à hydrogène (pH) du point de charge zéro a été déterminé comme suit :

1. Initialement, On met un volume de 10 ml de solution aqueuse NaCl dans une succession de 6 bichers. Après on a ajouté du HCl et du NaOH à température ambiante pour modifier le pH initial de chaque solution (12.24, 10, 7.84, 6.16, 4.03, 2), 3mg de particules d'oxyde  $Sr_2FeO_4$  a été placé à chaque bicher [24,25].
2. Après 48h on mesure la valeur de pH final de chaque solution. À fin de définir le point de charge nulle on trace la courbe qui représente pH final en fonction de pH initial, l'intersection de cette courbe avec le premier bissectrice donné la valeur de  $pH_{ZPC}$  [25] où la surface de  $Sr_2FeO_4$  existe sous un potentiel électrique neutre selon la figure V.33.

En général, lorsque le pH de la solution est supérieur au  $pH_{ZPC}$  (7,53), les particules sont favorables à l'adsorption des polluants chargés positivement (la surface catalytique porte une charge négative). Lorsque le pH est inférieur au  $pH_{ZPC}$  (7,53), ces résultats montrent que les surfaces des catalyseurs ont des propriétés légèrement basiques et que les groupes fonctionnels basiques situés à la surface des catalyseurs sont considérés comme responsables de la dégradation du bleu de méthylène.

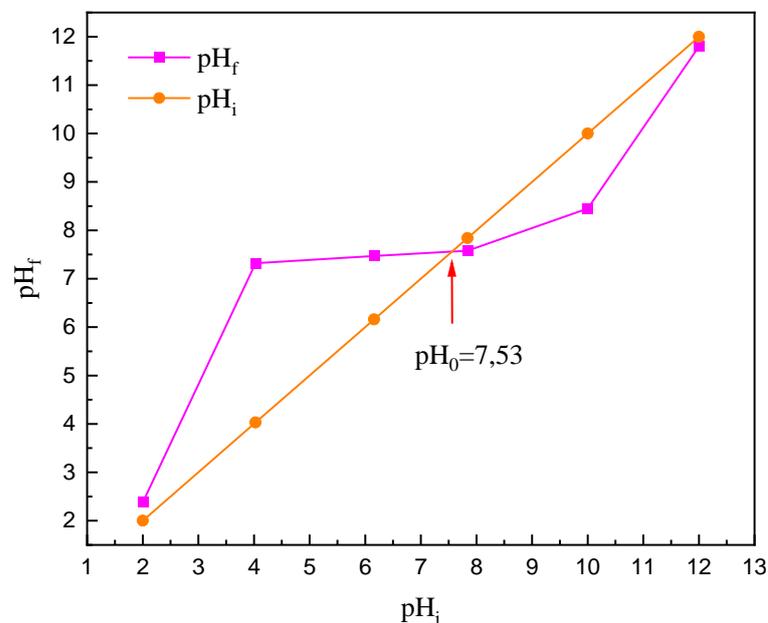


Figure V.33 : Identification de point de charge nulle de  $Sr_2FeO_4$ .

#### IV.6. 1.4. Effet de pH

Un autre paramètre important dans les réactions photocatalytique est le pH de la solution. Les performances de dégradation de catalyseur  $Sr_2FeO_4$  avec des valeurs de pH initiales différentes (3, 5, 7, 9, 12) ont été étudiées. Les Figures V.34 V.35 et V.36 représentent l'effet du pH de la solution sur le taux de dégradation photocatalytique et la concentration de BM ainsi que la 2<sup>ème</sup> dérivé du rendement de dégradation de BM par l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  en fonction de pH.

D'après la courbe de  $\frac{C}{C_0}$  en fonction de temps on remarque que l'élimination du colorant par adsorption sur le  $Sr_2FeO_4$  de taille nanométrique s'est avérée lente au début du temps de contact, puis rapide avec l'augmentation du temps de contact.

Une augmentation de la dégradation du colorant MB a été observée avec l'augmentation du pH de 3 à 12. La dégradation de BM à pH = 12 montre une très bonne efficacité, durant 30min d'élimination du colorant ou le rendement augmente jusqu'à 99 %, ce qui est plus élevé que l'efficacité de dégradation à la condition de pH normale. Nous avons également étudié la dégradation photocatalytique dans des conditions acides (pH=3 et pH=5) où l'influence était négligeable.

Le pourcentage d'élimination augmente de 60% à un pH de 3 jusqu'à 99 % à un pH de la solution de 12. La valeur maximale de l'activité catalytique a été observée à pH 12 (99.78%).

Ces résultats indiquent que le pH a une incidence importante sur l'efficacité de dégradation du catalyseur, qui dépend fortement de la transformation des propriétés de surface et des activités du catalyseur et du polluant. Dans le pH acide la dégradation du colorant a été inhibée alors que dans la gamme de pH de base il a été favorisé, c'est parce que le  $pH_{ZPC}$  de l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  est 7.54 à  $pH < pH(ZPC)$ , la surface du  $Sr_2FeO_4$  est chargée positivement et repousse donc le colorant chargé positivement et vice versa.

En conclusion, le pH est considéré comme le principal paramètre du processus photocatalytique, en raison de son impact sur la charge de surface du photocatalyseur affectant la dégradation du colorant. À savoir, dans le processus d'oxydation photocatalytique après irradiation et excitation des électrons de la valence à la bande de conduction, les trous photo générés soit oxydent directement le colorant en intermédiaires réactifs ou réagissent avec des ions hydroxyles ( $OH^-$ ) conduisant à la formation de radicaux hydroxyles hautement oxydatifs ( $OH^\bullet$ ) et à une minéralisation plus complète du colorant.

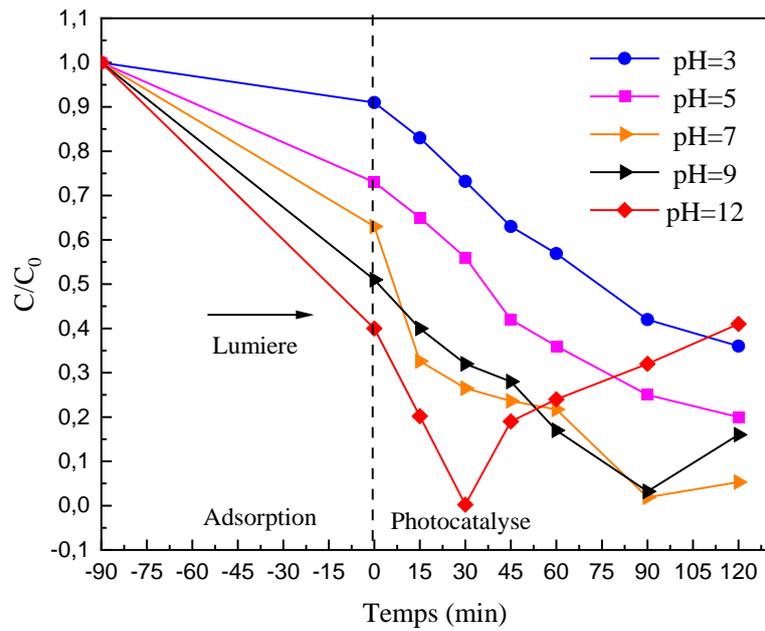


Figure V.34 : Evolution de concentration relative de BM en fonction de variation de pH.

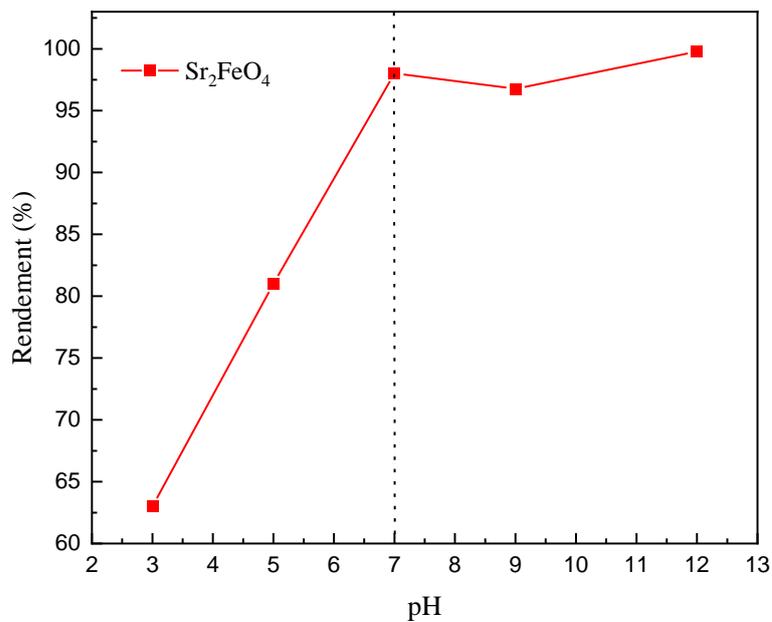
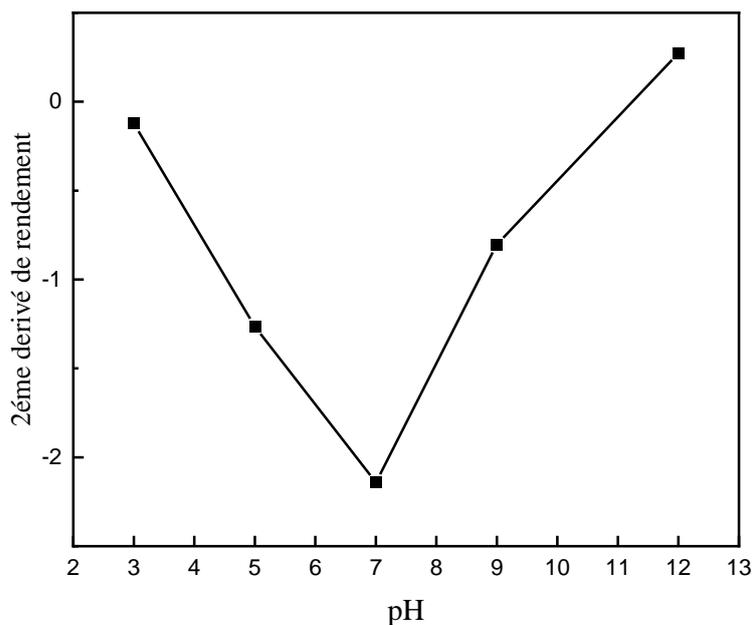


Figure V.35 : Evolution de la photodégradation de BM en fonction de variation de pH.



**Figure V.36 : 2ème Dérivé du Rendement de Dégradation de BM par l'Oxyde  $Sr_2FeO_4$  en fonction de pH.**

### V.6.2. Effet de Dopage de l'oxyde $Sr_2FeO_4$ par les ions Ni, Ce et La sur l'Activité Photocatalytique sous Irradiation Visible

Les figures V.37 et V.38 mettent en évidence l'effet du dopage sur l'activité photocatalytique des matériaux à base de  $Sr_2FeO_4$ .

Sachant que la structure Ruddlesden-Popper avec un gap optique de 2.792 eV montre une bonne activité photocatalytique avec un taux de dégradation atteignant environ 95% après 120 minutes sous irradiation visible. Le gap optique modéré favorise l'absorption de la lumière visible, et la structure cristalline permet une bonne séparation des couples électron-trou, ce qui améliore l'efficacité photocatalytique. Ce témoignage de la structure RP non dopée, nous permet de mettre l'accent sur les autres structures RP dopées par différents cations à savoir :

- La structure  $Sr_{1.8}La_{0.2}FeO_4$  : Le dopage par le cation  $La^{3+}$  entraîne une légère diminution du gap optique à 2.69 eV. Cependant, cette réduction n'améliore pas nécessairement l'efficacité photocatalytique, qui est observée plus faible que pour  $Sr_2FeO_4$ . Le cation  $La^{3+}$  peut introduire des niveaux intermédiaires dans le gap énergétique, mais ceux-ci semblent réduire l'efficacité globale, probablement en introduisant des centres de recombinaison qui limitent la séparation efficace des charges.
- La structure  $Sr_{1.8}Ce_{0.2}FeO_4$  : Le dopage par le cation  $Ce^{3+}$  abaisse davantage le gap optique à 2.73 eV et montre une amélioration notable de l'activité photocatalytique, atteignant un taux d'élimination de près de 99% après 120 minutes. Le cation  $Ce^{3+}$  est connu pour favoriser la

génération de charges électroniques supplémentaires, ce qui peut améliorer la génération et la séparation des paires électron-trou.

- La structure  $Sr_{1.8}Ni_{0.2}FeO_4$  : Le dopage par le cation  $Ni^{2+}$  modifie également le gap optique, augmentant légèrement à 2.82 eV. Cette augmentation du gap semble corrélée à une diminution de l'absorption de la lumière visible et à une efficacité légèrement réduite par rapport à  $Sr_2FeO_4$  pur. Toutefois, l'activité reste significative, suggérant que le  $Ni^{2+}$  peut jouer un rôle dans la réduction des recombinaisons électroniques, mais avec une absorption optique moins efficace dans le spectre visible.

### ➤ Relation avec le Gap Optique et les Propriétés Électroniques

Dans cette série d'expériences, notre objectif est de renforcer l'efficacité photocatalytique à travers l'amélioration du gap optique. Le choix des ions dopants doit tenir compte non seulement du gap résultant, mais aussi de la façon dont ces ions influencent la configuration électronique des matériaux et la dynamique des porteurs de charge.

Enfin l'analyse comparative des matériaux  $Sr_2FeO_4$  et de ses dérivés dopés montre que le dopage est un outil puissant pour ajuster les propriétés photocatalytiques des matériaux. Cependant, l'efficacité dépend d'un équilibre subtil entre l'absorption de la lumière, la séparation des charges, et les recombinaisons. Les résultats montrent que le  $Ce^{3+}$  est le dopant le plus efficace dans cette série pour l'amélioration de l'activité photocatalytique sous lumière visible.

Finalement, la photocatalyse est une technologie prometteuse pour le traitement d'eau, notamment pour la dégradation des polluants organiques, grâce à son efficacité et à sa capacité à fonctionner sous irradiation lumineuse. Pour cette raison, les modèles cinétiques jouent un rôle important dans l'évaluation des performances des photocatalyseurs. Ils permettent de quantifier le rendement des photocatalyseurs en fonction de divers paramètres expérimentaux et de mieux comprendre les mécanismes de transfert de masse et de réaction. Ils fournissent des informations précieuses sur la vitesse de réaction, les interactions entre le catalyseur et le polluant, ainsi que les effets des conditions expérimentales sur l'efficacité de la photocatalyse. En utilisant des modèles cinétiques tels que le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire, il est possible d'obtenir une compréhension approfondie des mécanismes sous-jacents et d'ajuster les paramètres expérimentaux pour améliorer les processus des photocatalyseurs.

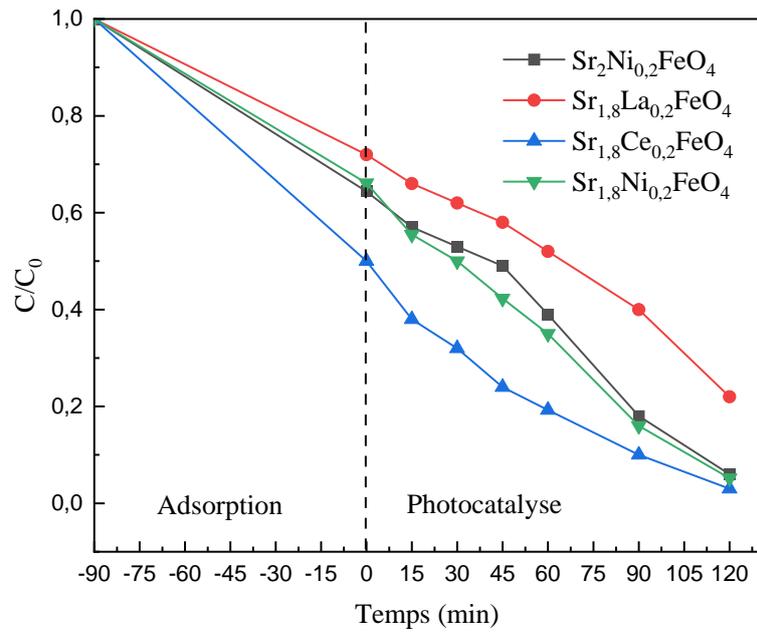


Figure V.37 : Évolution de la concentration relative ( $C/C_0$ ) du bleu de méthylène sous irradiation visible pour différents matériaux dopés et non dopés.

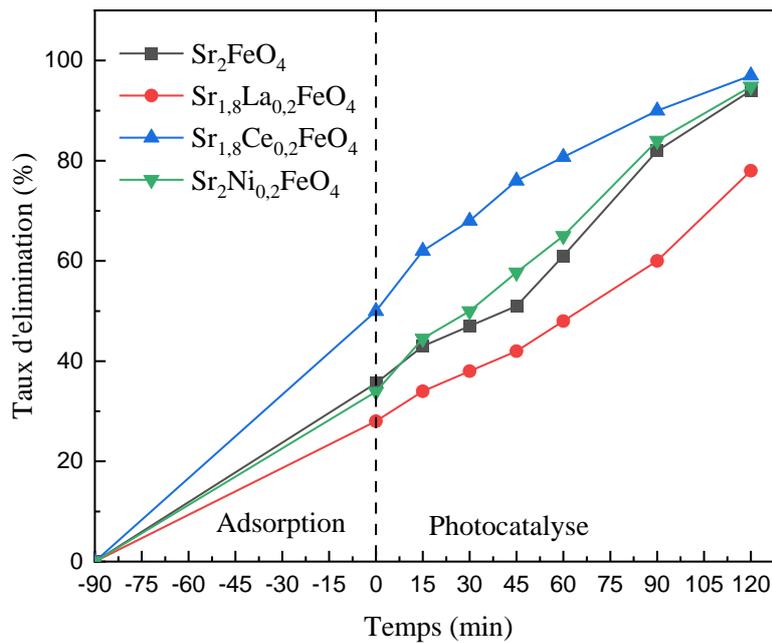


Figure V.38 : Taux d'élimination (%) du bleu de méthylène sous irradiation visible pour différents matériaux dopés et non dopés.

### V.6.3. Modèles Cinétiques pour la Dégradation du Bleu de Méthylène sur $Sr_2FeO_4$

#### V.6.3.1. Le Modèle de Pseudo-Premier Ordre (PPO)

Le modèle de pseudo-premier ordre (PPO), proposé pour la première fois par Lagergren en 1898[26], est utilisé pour décrire le processus d'adsorption en fonction du temps, en supposant que le taux d'adsorption est proportionnel à la concentration du soluté non adsorbé dans la solution. Ce modèle est souvent appliqué aux premières étapes du processus d'adsorption, où la cinétique de réaction est plus rapide.

L'équation linéaire du modèle PPO est donnée par la relation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad [27]$$

- $q_t$  est adsorbé sur adsorbant au temps  $t$  (mg/g),  $q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m}$ .
- $q_e$  est la capacité d'adsorption d'équilibre (mg/g),
- $k_1$  est la constante de débit par min.

La représentation du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  sous irradiation lumineuse et dans des conditions d'obscurité sont représentées sur les figures V.39 et V.40, respectivement. Dans cette étude le graphique de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de temps a été tracé pour estimer la constante de vitesse  $k_1$  à partir de la pente. Ce modèle est particulièrement utile pour décrire les phénomènes d'adsorption qui se produisent durant les premières minutes du processus [27]. Les valeurs de  $k_1$ ,  $q_e$  et les autres paramètres obtenus pour l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  sous lumière et dans l'obscurité sont présentés dans le tableau V.3 :

**Tableau V.2 : Les paramètres du modèle de pseudo-premier ordre (PPO).**

	$q_e$	$K1$	$R^2$	SSE	MSE	RMSE	Inter	Erreur
<b><math>Sr_2FeO_4</math> (lumière)</b>	6.22	0.01349	0.88125	0.1876	0.0469	0.18767	-0.0483	0.17291
<b><math>Sr_2FeO_4</math> (sombre)</b>	6.22	-0.0234	0.8616	0.0989	0.0494	0.09891	1.74626	0.27237

Ces résultats expérimentaux obtenus pour l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  sous lumière et dans l'obscurité, montrent que le modèle PPO offre un ajustement modéré avec des coefficients de détermination  $R^2$  de 0.88125 et 0.8616, respectivement. Toutefois, ce modèle ne capture pas entièrement les phénomènes observés sur un plus long temps de réaction, ce qui limite son application à l'ensemble du processus d'adsorption. Les équations linéaires obtenues sont :

- Sous irradiation lumineuse :  $Y=-0.04831+0.01349X$  .
- Sous obscurité :  $Y=1.74626-0.0234X$  .

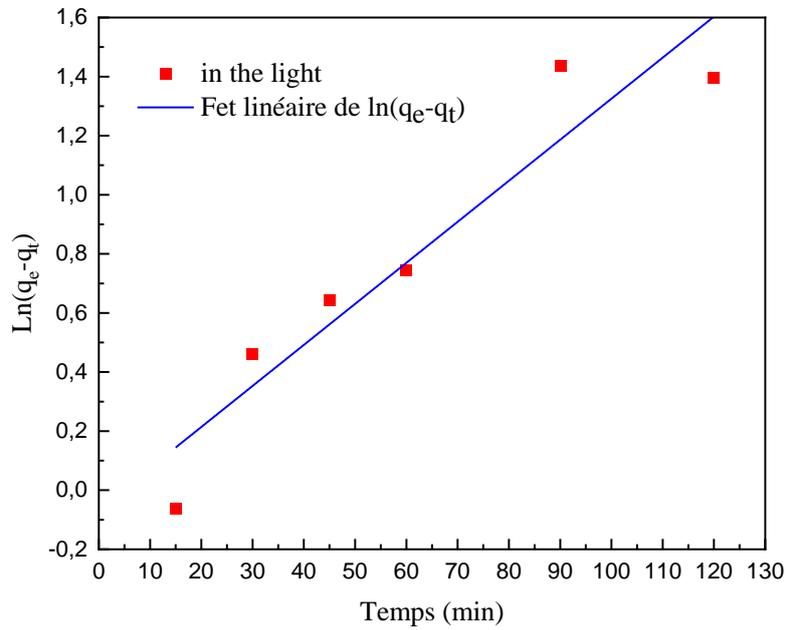


Figure V.39 : Courbe de pseudo-premier ordre pour la dégradation du bleu de méthylène sur  $Sr_2FeO_4$  sous lumière.

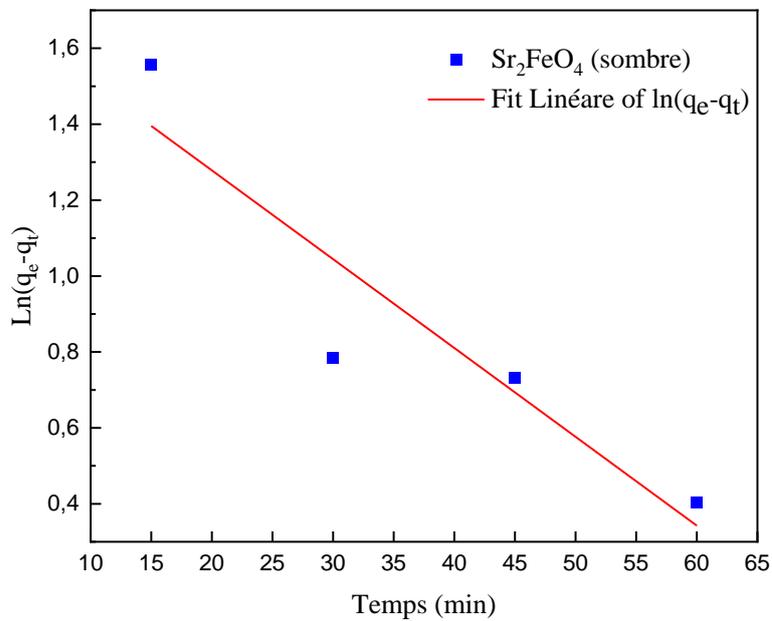


Figure V.40 : Courbe de pseudo-premier ordre pour la dégradation du bleu de méthylène sur  $Sr_2FeO_4$  dans l'obscurité.

### V.6.3.2. Le Modèle Pseudo-Second Ordre (PSO)

Le modèle PSO suppose que le taux d'adsorption du soluté est proportionnel aux sites disponibles sur l'adsorbant. Et le taux de réaction dépend de la quantité de soluté sur la surface de l'adsorbant [28]. Le modèle PSO est donné par l'expression suivante:

$$1/q_t = 1/K_2 \cdot q_e^2 + (1/q_e) \cdot t \quad [28]$$

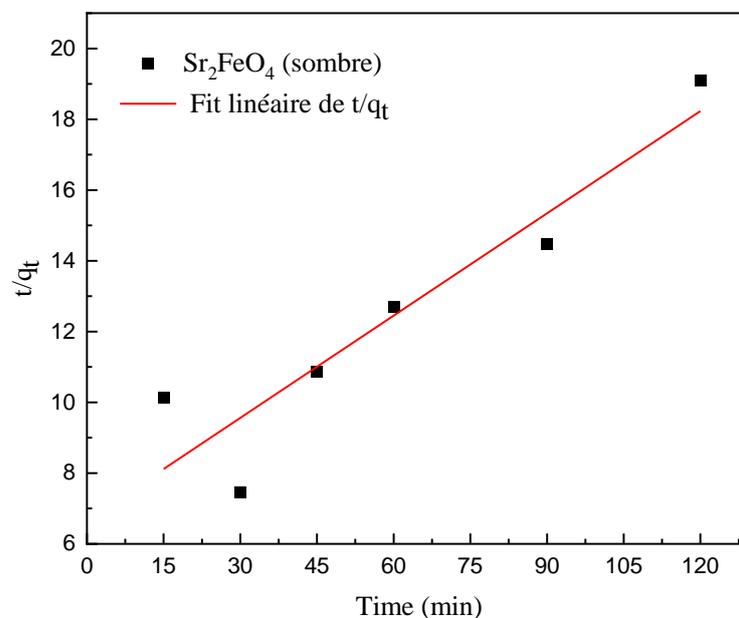
Où  $q_t$  et  $q_e$  sont les quantités adsorbées à l'équilibre et au temps  $t$  (min), respectivement, et  $k_2$  est la constante de vitesse de réaction de pseudo-second ordre (g/mg/min).

Le tracé linéaire de  $t/q_t$  par rapport au temps présenté sur les figures V.41 et V.42 est utilisé pour déterminer  $q_e$  et  $k_2$  à partir de la pente et intercepter, respectivement. Les paramètres du modèle pseudo-second ordre (PSO) sont regroupés dans le tableau V.4

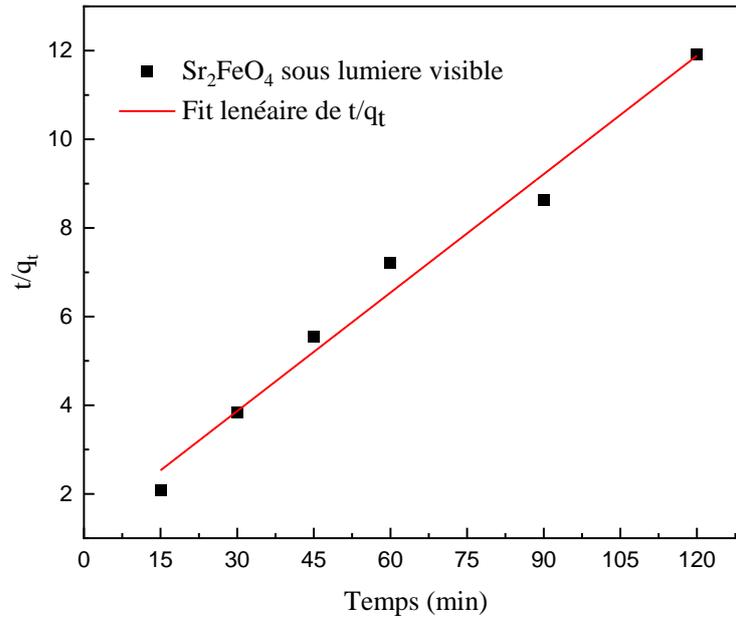
Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [28].

**Tableau V.3 : Les paramètres du modèle pseudo-second ordre(PSO)**

	$q_e$	$K_2$	$R^2$	SSE	MSE	RMSE	Inter	Erreur
<b><math>Sr_2FeO_4</math>1000°C (lumière)</b>	6.22	0.0891	0.9824	1.08784	0.27196	1.08784	1.19477	0.4163
<b><math>Sr_2FeO_4</math>1000°C (sombre)</b>	6.22	0.09634	0.8750	10.1379	2.53448	10.1379	6.67135	1.2708



**Figure V.41 : Courbe de pseudo-second ordre pour la dégradation du bleu de méthylène sur l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  dans l'obscurité.**



**Figure IV.42 : Courbe de pseudo-second ordre pour la dégradation du bleu de méthylène sur l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  et sous lumière.**

### V.6.3.3 Le Modèle de Diffusion intra-Particule

Les molécules du BM sont probablement transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intra-particulaire. Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux [11], à savoir :

1. Transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe).
2. Pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intra-particule, dans les pores).
3. Adsorption de la molécule sur la surface interne de pore.

La IP est étudiée en examinant le modèle de Weber et Morris (1963):  $q_t = k_i t^{1/2} + c$  [29].

$q_t$  : c'est la quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g),

$c$ : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de  $c$  donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important.

$k_i$  : la constante de diffusion intra-particule ( $mg/g \cdot min^{1/2}$ ).

Les figures V.43 et V.44 montre que le tracé de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  nous permet de déterminer la constant  $k_i$  et l'épaisseur de la couche limite  $C$ . Tous les paramètres de modèle de diffusion intra-particule sont regroupé dans le tableau V.5.

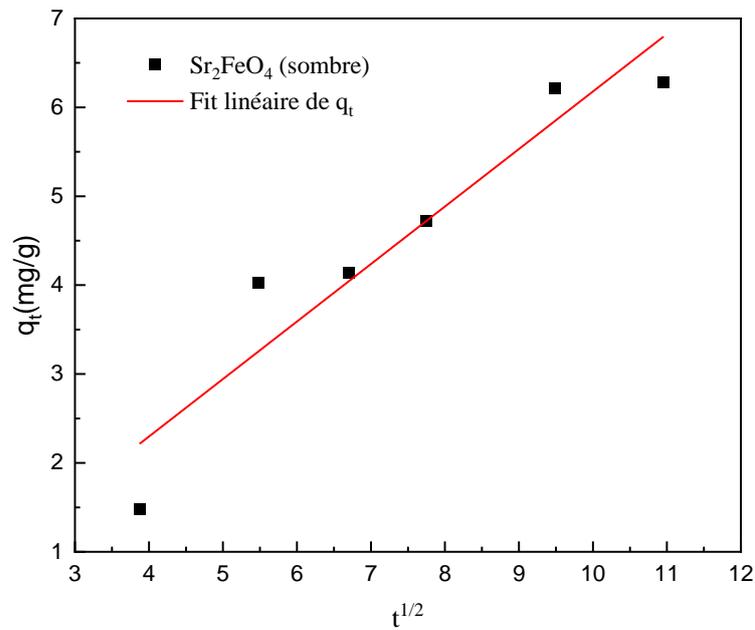


Figure V.43 : Courbe de diffusion intra-particulaire pour la dégradation du bleu de méthylène sur l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  dans l'obscurité.

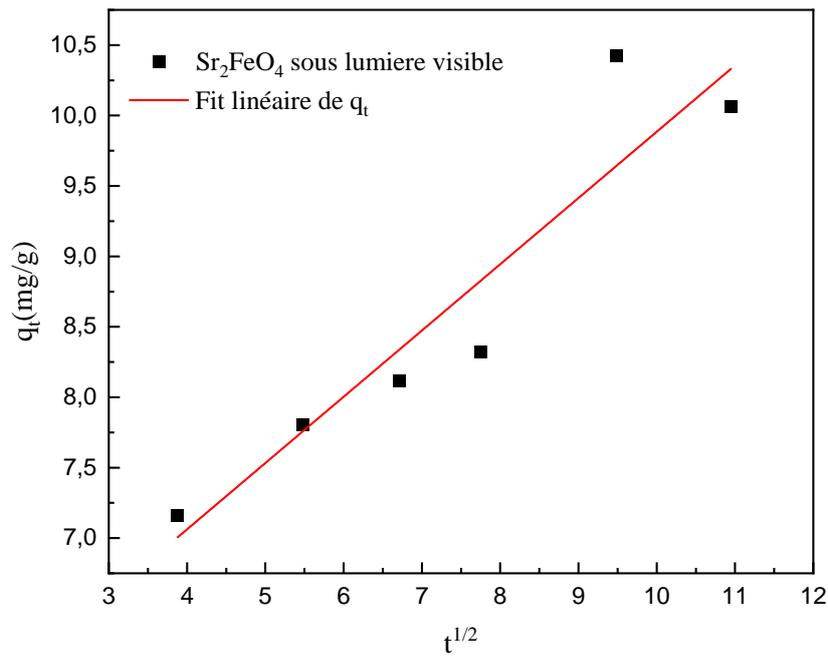


Figure V.44 : Courbe de diffusion intra-particulaire pour la dégradation du bleu de méthylène sur l'oxyde  $Sr_2FeO_4$  sous lumière

**Tableau V.4 : Les paramètres de modèle de diffusion intra-particule.**

	qe	Ki	R <sup>2</sup>	SSE	MSE	RMSE	Inter	Erreur
<b>Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>1000°C (lumière)</b>	6.22	0.47048	0.88134	1.0049	0.2512	1.00491	5.18023	0.6686
<b>Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>1000°C (sombre)</b>	6.22	0.64697	0.90093	1.5520	0.3880	1.55209	-0.2911	0.83092

Le modèle optimal pour analyser la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur  $Sr_2FeO_4$  est le pseudo-second ordre. Parce que ce modèle montre un meilleur ajustement aux données expérimentales ( $R^2 > 0,96$ ) de la photocatalyse par rapport à la cinétique de premier ordre et basé sur une période de temps plus longue, il en résulte une adsorption proche ou totale du matériau absorbant. En constatant une association expérimentale entre la quantité d'adsorbant et les périodes.

## V.7. Conclusion

Dans cette partie de thèse, nous avons examiné en détail l'activité photocatalytique des matériaux perovskites et ses dérivées type Ruddlesden-Popper, avec une attention particulière portée à la structure cristalline, au gap d'énergie, aux configurations électroniques, et aux rayons ioniques des composés étudiés.

Enfin la comparaison des matériaux montre que la structure cristalline joue un rôle crucial dans la performance photocatalytique. Les pérovskites  $AFeO_3$  ( $A=Sr$  et  $La$ ) et ses dérivées non dopées ( $Sr_2FeO_4$ ) et dopées offre des rendements de dégradation du bleu de méthylène important, démontrant l'importance de différents paramètres à l'optimisation des propriétés photocatalytiques à savoir : la structure cristalline, le gap d'énergie, la configuration et le rayon ionique et d'autres paramètres de catalyseur élaboré. Le tableau V.6 regroupe ces paramètres afin de comparer les performances photocatalytiques des différents oxydes synthétisés.

**Tableau IV.6: Performances Photocatalytiques des Matériaux Elaborés par voie citrate.**

Matériau	Structure Cristalline	Groupe d'Espace	Taille des cristallites	Gap d'Énergie (eV)	Rendement de Dégradation (%)
<b>LaFeO<sub>3</sub></b>	Orthorhombique	Pnma	95.23	2.773	80
<b>SrFeO<sub>3</sub></b>	Cubique	Pm-3m	35.2	2.98	95
<b>Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub></b>	Tétraédrique	I4/mmm	34.48	2.792	99.78

## V.8. Références Bibliographiques

- [1] C. Klobucista and K. Robinson, “Water Stress: A Global Problem That’s Getting Worse,” Council on Foreign Relations. <https://www.cfr.org/backgrounder/water-stress-global-problem-thats-getting-worse> (accessed Jul. 16, 2022).
- [2] A. James, “Water Pollution,” in *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (Third Edition), R. A. Meyers, Ed., New York: Academic Press, 2003, pp. 699–719. doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00820-6.
- [3] M. Naz, Qureshi, M. Zahid; Shahbaz, A. Haider, A. Ikram, M. Nafees, M. Shahzadi, A. Bashir, T. Ali, S. Blackburn, A. C. Chen, “Bio-Inspired Synthesis of Silver Nanoparticles: Anticancer Drug Carrier, Catalytic and Bactericidal Potential,” *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, vol. 10, no. 7, pp. 889–899, Jul. 2018, doi: 10.1166/nnl.2018.2711.
- [4] R. Wijaya, G. Andersan, S. Permatasari Santoso, and W. Irawaty, “Green Reduction of Graphene Oxide using Kaffir Lime Peel Extract (*Citrus hystrix*) and Its Application as Adsorbent for Methylene Blue,” *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-57433-9.
- [5] C. Wang, T. C. A. Ng, and H. Y. Ng, “Vibrating MBR with Settling Zone for High-Flux Domestic Wastewater Treatment: Enhanced Nitrogen Removal and Fouling Mitigation,” *ACS EST Water*, vol. 2, no. 6, pp. 1013–1021, Jun. 2022, doi: 10.1021/acsestwater.2c00001.
- [6] X.-Y. Ma, T.-T. Fan, G. Wang, Z.-H. Li, J.-H. Lin, and Y.-Z. Long, “High performance GO/MXene/PPS composite filtration membrane for dye wastewater treatment under harsh environmental conditions,” *Compos. Commun.*, vol. 29, p. 101017, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.coco.2021.101017.
- [7] J. Rubio, M. L. Souza, and R. W. Smith, “Overview of flotation as a wastewater treatment technique,” *Miner. Eng.*, vol. 15, no. 3, pp. 139–155, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0892-6875(01)00216-3.
- [8] S. Nimesha, C. Hewawasam, D. J. Jayasanka, Y. Murakami, N. Araki, and N. Maharjan, “Effectiveness of natural coagulants in water and wastewater treatment,” *Glob. J. Environ. Sci. Manag.*, vol. 8, no. 1, pp. 101–116, Jan. 2022, doi: 10.22034/GJESM.2022.01.08.
- [9] S. S. Chan, K. S. Khoo, K. W. Chew, T. C. Ling, and P. L. Show, “Recent advances biodegradation and biosorption of organic compounds from wastewater: Microalgae-bacteria

consortium - A review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 344, p. 126159, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126159.

[10] W. McCance, A. Surapaneni, J. Hampton, S. Wang, and M. Currell, “Decoupling anthropogenic vs. natural impacts at a wastewater treatment plant situated on acid sulfate soils,” *Sci. Total Environ.*, vol. 821, p. 153357, May 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153357.

[11] H. Pereira Neves et al., “Liquid-liquid extraction of rare earth elements using systems that are more environmentally friendly: Advances, challenges and perspectives,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 282, p. 120064, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2021.120064.

[12] S. O. Ganiyu, S. Sable, and M. Gamal El-Din, “Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway,” *Chem. Eng. J.*, vol. 429, p. 132492, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132492.

[13] T. Nargawe, A. Rai, R. Ameta, and S. Ameta, “Adsorption Study for Removal of Crystal Violet Dye using MMT-MWCNTs Composite from Aqueous Solution,” *Sep.* 2018.

[14] M. Ghaffari, H. Huang, P. Y. Tan, and O. K. Tan, “Synthesis and visible light photocatalytic properties of  $SrTi_{(1-x)}FexO_{(3-\delta)}$  powder for indoor decontamination,” *Powder Technol.*, vol. 225, pp. 221–226, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.powtec.2012.04.017.

[15] C. Srilakshmi, R. Saraf, and C. Shivakumara, “Effective Degradation of Aqueous Nitrobenzene Using the  $SrFeO_{3-\delta}$  Photocatalyst under UV Illumination and Its Kinetics and Mechanistic Studies,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 32, pp. 7800–7810, Aug. 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b01474.

[16] P. Saint-Grégoire, *Perovskites and Other Framework Structure Crystalline Materials: (2D - Perovskites, Aurivillius, Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson Phases, Tungsten Bronzes, Clays, and Others)*. Independently Published, 2021.

[17] P. Saint-Gregoire and M. Smirnov, "Perovskites and other Framework Structure crystalline materials; new trends and perspectives", P. Saint-Gregoire and M. Smirnov (editors), Collaborating Academics, 2021, Paperback, Black&White printing: ISBN 979-8583096497, Hardcover, Color printing, part A: ISBN 978-1008906402; Hardcover, Color printing, part B: ISBN 978-1105836985 (see <http://perovskitesandotherfws.co-ac.com>).

[18] A. K. BERA and S. M. YUSUF, “Functional Perovskites: Structure-Properties Correlations, *OAJ Materials and Devices* vol 5(1),” p. 39, 2021, doi: 10.23647/ca.md20202105.

- [19] J. Halpin and L. Keeney, “Naturally Layered Aurivillius Phases, OAJ Materials and Devices vol 5(1) (2021)– chap7 in Perovskites and other Framework Structure crystalline materials,” p. 233, doi: 10.23647/ca.md20202905.
- [20] Y. Takeda, K. Imayoshi, N. Imanishi, O. Yamamoto, and M. Takano, “Preparation and characterization of  $Sr_{2-x}La_xFeO_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),” J. Mater. Chem., vol. 4, no. 1, pp. 19–22, Jan. 1994, doi: 10.1039/JM9940400019.
- [21] Samira Foudi, Khadoudj Guessoum, Sonia Ramdani, Melia Hamici, Pierre Saint-Grégoire “Synthesis and structural, morphological, and chimico-optical properties of  $Sr_2FeO_4$  Ruddlesden-Popper oxide,” The European Physical Journal Applied Physics section 4-Nanomaterials and Nanotechnologies.
- [22] R. Lysy, G. Landresse, and G. Duyckaerts, “Étude quantitative d’équilibres chimiques en solution dans les sels fondus par spectrophotométrie d’absorption: Application au neptunium,” Anal. Chim. Acta, vol. 72, no. 2, pp. 307–314, Oct. 1974, doi: 10.1016/S0003-2670(01)95860-X.
- [23] R. Bayard, “Etude de l’adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols : Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques,” These de doctorat, Lyon, INSA, 1997.
- [24] T. Mahmood, M. T. Saddique, A. Naem, P. Westerhoff, S. Mustafa, and A. Alum, “Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO,” ACS Publications, Aug. 16, 2011. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie200271d>.
- [25] E. P. Kuncoro, D. R. M. Isnadina, H. Darmokoesoemo, O. R. Fauziah, and H. S. Kusuma, “Characterization, kinetic, and isotherm data for adsorption of  $Pb^{2+}$  from aqueous solution by adsorbent from mixture of bagasse-bentonite,” Data Brief, vol. 16, pp. 622–629, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.dib.2017.11.098.
- [26] Y. A. B. Neolaka et Yosep Lawa, Johnson Naat, Arsel A.P. Riwu, Yeskiel E. Lindu, Handoko Darmokoesoemo, Bernadeta Ayu Widyaningrum, Munawar Iqbal, Heri Septya Kusuma, “Evaluation of magnetic material IIP@GO- $Fe_3O_4$  based on Kesambi wood (*Schleichera oleosa*) as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions,” React. Funct. Polym., vol. 166, p. 105000, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym. 2021. 105000.
- [27] Y. A. B. Neolaka, Yosep Lawa, Johnson N. Naat, Arsel A. Pau Riwu, Handoko Darmokoesoemo, Ganden Supriyanto, Clovia I. Holdsworth<sup>c</sup>, Andrew N. Amenaghawon<sup>d</sup>, Heri Septya Kusuma, “A Cr(VI)-imprinted-poly(4-VP-co-EGDMA) sorbent

prepared using precipitation polymerization and its application for selective adsorptive removal and solid phase extraction of Cr(VI) ions from electroplating industrial wastewater,” *React. Funct. Polym.*, vol. 147, p. 104451, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104451.

[28] J. Wang and X. Guo, “Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 390, p. 122156, May 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.

[29] J. Wang and X. Guo, “Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications,” *Chemosphere*, vol. 309, p. 136732, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136732.

---

## ***CONCLUSION GENERALE***

---

## **CONCLUSION GENERALE**

Dans cette thèse, nous avons synthétisé et caractérisé avec succès divers oxydes mixtes de type pérovskites ( $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ) et Ruddlesden-Popper ( $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  et ses dérivés dopés par Ni, Ce, La) en utilisant la méthode sol-gel. Les analyses approfondies par diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage (MEB), Spectroscopie des Rayons X à Dispersion d'Énergie (EDX), spectroscopie infrarouge (FTIR), UV-visible et thermogravimétrie (TGA) et spectroscopie Raman, ont permis d'élargir notre compréhension des propriétés structurales et optiques de ces matériaux, ainsi que de leurs comportements dans des applications photocatalytiques.

### **Synthèse et caractérisations**

#### **Matériaux de type Pérovskites**

##### **1. $\text{LaFeO}_3$ :**

- Les analyses DRX ont révélé que  $\text{LaFeO}_3$ , synthétisé et recuit à différentes températures ( $650^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ ), conserve une structure orthorhombique stable (Pnma). Cette structure, caractérisée par des distorsions significatives des octaèdres  $\text{FeO}_6$ , influe sur la mobilité des porteurs de charge.
- Avec un gap d'énergie de 2,773 eV,  $\text{LaFeO}_3$  absorbe la lumière visible mais présente une efficacité de dégradation limitée à 80%, due aux effets de recombinaison des charges. L'influence de  $\text{La}^{3+}$  sur la distorsion structurale est notable, affectant les performances photocatalytiques.

##### **2. $\text{SrFeO}_3$ :**

- Une transition de phase a été observée en fonction de la température de recuit. À  $650^\circ\text{C}$ ,  $\text{SrFeO}_3$  présente une structure orthorhombique (Pnma), alors qu'à  $850^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ , il adopte une structure cubique symétrique (Pm-3m). Cette transition est attribuée à la relaxation thermique des distorsions octaédriques, favorisant une configuration cristalline plus stable.
- $\text{SrFeO}_3$  possède un gap d'énergie de 2,98 eV, ce qui le rend adapté à l'absorption de la lumière visible. Son rendement de dégradation de 95% est associé à une meilleure séparation des charges photogénérées.

- Les analyses EDX montrent que la composition atomique varie avec la température de recuit, influençant la stœchiométrie et l'oxygénation du matériau. La température de 850°C offre un bon équilibre en termes de composition stœchiométrique et de rendement photocatalytique.

### **Matériaux de type Ruddlesden-Popper**

- Les analyses DRX ont révélé que  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  possède une structure tétragonale (I4/mmm), avec une organisation cristalline complexe favorisant des propriétés optiques et photocatalytiques remarquables.
- Le gap d'énergie de 2,792 eV permet une absorption efficace de la lumière visible, avec un rendement exceptionnel de 99,78% dans la dégradation du bleu de méthylène (MB). Cette performance est attribuée à une organisation optimisée des octaèdres et une meilleure séparation des charges photogénérées.
- L'effet de la température de recuit sur  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  a révélé une anisotropie influençant ses propriétés physiques et photocatalytiques, notamment en termes de création de sites actifs pour la photocatalyse.

### **Effet du dopage**

- **Lanthane (La), Cérium (Ce) et Nickel (Ni)** ont été utilisés comme dopants pour modifier les propriétés de  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ . Bien que la phase cristalline globale n'ait pas changé, des modifications des paramètres de maille, de la taille des grains et des volumes unitaires ont été observées.
- Le dopage avec  $\text{Ce}^{3+}$  a conduit à une amélioration significative des performances photocatalytiques (rendement de 99%), grâce à une meilleure génération et séparation des charges électron-trou.
- Les dopants  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  ont montré des effets limités ou négatifs sur l'efficacité photocatalytique, soulignant l'importance du choix des dopants pour optimiser les performances.

### **Modèles cinétiques et performances photocatalytiques**

- L'analyse cinétique a montré que l'adsorption du bleu de méthylène sur  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  suit un modèle de pseudo-second ordre, indiquant une interaction chimique forte entre le colorant et le catalyseur.

- $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ , avec sa structure tétragonale  $I4/mmm$ , offre la meilleure performance photocatalytique parmi les matériaux étudiés, confirmant que la configuration cristalline joue un rôle crucial dans l'optimisation des propriétés photocatalytiques.
- La comparaison entre  $\text{LaFeO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  montre que  $\text{SrFeO}_3$ , grâce à sa structure cubique symétrique et à son faible rayon ionique, surpasse  $\text{LaFeO}_3$  en termes de rendement photocatalytique.

En conclusion, la synthèse et l'étude des oxydes mixtes type pérovskites et Ruddlesden-Popper ont démontré leur potentiel comme photocatalyseurs efficaces sous irradiation lumineuse. Cette thèse met en lumière les paramètres clés pour optimiser leur activité et propose des approches pour une exploitation élargie dans le traitement des eaux. À travers ces résultats, ce travail contribue à l'avancement des technologies environnementales tout en offrant une base solide pour le développement de nouveaux matériaux photocatalytiques. Permet ces perspective :

### 1. Optimisation des matériaux par substitution dans les sites A et B

- **Pérovskites  $\text{ABO}_3$**  : Substituer les cations A (Sr, La, etc.) par d'autres terres rares (Nd, Sm, Ce) pour modifier les propriétés électroniques et structurales. De même, la substitution du site B (Fe, Mn, Co) par d'autres métaux de transition pourrait ajuster les propriétés optiques et électroniques, augmentant ainsi l'efficacité photocatalytique. Ces modifications peuvent stabiliser des phases métastables ou introduire de nouveaux états électroniques favorables aux transitions optiques.
- **Structures Ruddlesden-Popper  $\text{A}_2\text{BO}_4$**  : Étendre les substitutions dans les sites A et B pour des terres rares ou des métaux de transition afin d'augmenter la capacité à absorber dans le spectre visible. Par exemple, le remplacement partiel de Sr par Ba ou Ca et de Fe par Cr ou Ni peut générer des propriétés synergétiques, favorisant une meilleure séparation des charges photogénérées.

### 2. Étude approfondie des dopages et des concentrations

- Augmenter la gamme de dopage dans les matériaux de type  $\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{FeO}_4$  (avec M = La, Nd, Ni, Lu, Sm ou autre).
- Évaluer systématiquement l'effet du taux de dopage sur la cristallinité, la taille des grains, le gap d'énergie, et les propriétés optiques et électriques.

- Étudier les effets des co-dopages (par exemple, La et Ce) pour combiner des avantages spécifiques de chaque dopant.

### 3. Dualité photocatalyse-photovoltaïque

- Évaluer le potentiel du  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  et de ses variantes comme matériau hybride jouant un rôle double : **accepteur et donneur d'électrons**.
- Cette capacité pourrait ouvrir des voies pour développer des dispositifs photocatalytiques autonomes fonctionnant grâce à une auto-alimentation photovoltaïque.
- Explorer l'intégration de ces matériaux dans des systèmes combinés, comme des cellules photoélectrochimiques (PEC), pour maximiser leur potentiel dans la dégradation des polluants et la génération d'énergie.

### 4. Études électrochimiques avancées

- Réaliser des études **solide-solide** et **solide-liquide** pour comprendre les mécanismes de transfert de charge à l'interface.
- Évaluer les propriétés capacitatives et la conductivité ionique pour déterminer leur rôle dans des applications telles que le stockage d'énergie (supercondensateurs, batteries).
- Investiguer les processus de réduction-oxydation (redox) sur les surfaces des matériaux dopés et leur relation avec la photocatalyse.

### 5. Applications dans des environnements réels et complexes

- Tester les matériaux dans des environnements complexes simulant des eaux usées industrielles, contenant des mélanges de colorants, métaux lourds et autres polluants organiques.
- Étudier leur stabilité à long terme, leur résistance à la photodégradation et leur capacité à être recyclés efficacement.

### 6. Exploration de nouvelles applications et propriétés

- Étendre l'étude des oxydes à d'autres applications comme la **réduction photocatalytique du CO<sub>2</sub>**, la production d'hydrogène ou l'oxydation de contaminants dans l'air.
- Développer des films minces à base de ces matériaux pour des dispositifs photoniques intégrés.

#### 7. Perspectives théoriques et modélisations

- Utiliser des méthodes de simulation (DFT, dynamique moléculaire) pour prédire les propriétés des matériaux dopés et identifier des compositions optimales avant synthèse.
- Étudier les densités d'états électroniques, les mécanismes de transport de charges et les interactions catalyseur-polluant à l'échelle atomique.

#### 8. Conception durable et synthèse verte

- Développer des méthodes de synthèse éco-responsables, en remplaçant les solvants traditionnels par des solvants verts ou en utilisant des précurseurs biodégradables.
- Rechercher des moyens de réduire les coûts de production tout en augmentant la rentabilité pour une utilisation à grande échelle.

#### 9. Explorations imaginatives et futures

- Envisager des dispositifs hybrides combinant photocatalyse et photovoltaïque pour des solutions autonomes et écologiques en traitement de l'eau.
- Explorer les interfaces multi-matériaux (comme des pérovskites dopées intégrées avec des graphènes ou des oxydes 2D) pour maximiser la synergie des propriétés.
- Développer des protocoles pour adapter ces matériaux à d'autres applications émergentes, comme les biocapteurs ou les catalyseurs pour la chimie verte.

## Résumé

Cette thèse aborde la problématique de la pollution de l'eau par les colorants, en mettant l'accent sur le bleu de méthylène, un polluant courant mais difficile à éliminer. Un procédé sol-gel simple et économique, utilisant du citrate, a été développé pour produire des oxydes mixtes pérovskites ( $AFeO_3$ , avec  $A = La, Sr$ ) et Ruddlesden-Popper ( $Sr_2FeO_4$ ,  $Sr_{2-x}M_xFeO_4$  avec  $M = Ni, Ce, La$  et  $x = 0,2$ ). Ces matériaux ont été évalués comme photocatalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène sous lumière visible, après calcination à  $650^\circ C$ ,  $850^\circ C$  et  $1000^\circ C$ . La structure des poudres a été identifiée par diffraction des rayons X (DRX), montrant que les matériaux résultants présentent une phase Ruddlesden-Popper. Les structures moléculaires et les bandes de vibrations ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et l'énergie de la bande interdite des composés a été mesurée à  $2,7 \pm 0,2$  eV. La morphologie des poudres a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'effet des différents paramètres sur l'efficacité d'élimination du bleu de méthylène a été examiné. Le modèle cinétique de la dégradation photocatalytique suit une cinétique de pseudo-second ordre. Ces résultats soulignent l'efficacité des photocatalyseurs à base de fer, qui sont peu coûteux et facilement accessibles, pour la dégradation des polluants dans l'eau sous lumière naturelle.

## Abstract

This thesis addresses the issue of water pollution caused by dyes, focusing on methylene blue, a common but challenging pollutant to remove. A simple, low-cost sol-gel process using citrate was developed to produce mixed perovskite oxides ( $AFeO_3$ , with  $A = La, Sr$ ) and Ruddlesden-Popper ( $Sr_2FeO_4$ ,  $Sr_{2-x}M_xFeO_4$  with  $M = Ni, Ce, La$  and  $x = 0.2$ ). These materials were evaluated as photocatalysts for the degradation of methylene blue under visible light, following calcination at  $650^\circ C$ ,  $850^\circ C$ , and  $1000^\circ C$ . The powder structure was identified using X-ray diffraction (XRD), revealing that the resulting materials exhibit a Ruddlesden-Popper phase. Molecular structures and vibrational bands were analyzed using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and the band gap energy of the compounds was found to be  $2.7 \pm 0.2$  eV. Powder morphology was examined using scanning electron microscopy (SEM). The effect of various parameters on the efficiency of methylene blue removal was investigated. The photocatalytic degradation kinetics followed a pseudo-second-order model. These results highlight the effectiveness of iron-based photocatalysts, which are cost-effective and readily accessible, for the degradation of water pollutants under natural light.

## ملخص

تتناول هذه الأطروحة مشكلة تلوث المياه الناتج عن الأصباغ، مع التركيز على الميثيلين الأزرق، وهو ملوث شائع ولكنه صعب الإزالة. تم تطوير عملية سول-جل بسيطة ومنخفضة التكلفة باستخدام السترات لإنتاج أكاسيد بيروفسكايت المختلطة (AFeO<sub>3</sub>، حيث A = La، Sr) و Ruddlesden-Popper (Sr<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>FeO<sub>4</sub>، مع M = Ni، Ce، La و x = 0.2). تم تقييم هذه المواد كمواد محفزة ضوئياً لتفكيك الميثيلين الأزرق تحت الضوء المرئي، بعد التكلس عند 650 °C. ، مما كشف أن المواد الناتجة (XRD) تم تحديد هيكل المساحيق باستخدام حيود الأشعة السينية. C. و 1000 °C و 850 °C ، تم تحليل الهياكل الجزيئية والفرق الطيفية باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. Ruddlesden-Popper تعرض مرحلة تم فحص مورفولوجيا eV. ، وتم قياس طاقة فجوة النطاق للمركبات عند 2.7 ± 0.2 eV (FTIR) الحمراء بتحويل فورييه تم التحقيق في تأثير مختلف المعايير على فعالية إزالة الميثيلين الأزرق (SEM) المساحيق باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح الأزرق. توافقت حركية التحلل الضوئي مع نموذج من الدرجة الثانية المزيفة. تسلط هذه النتائج الضوء على فعالية المحفزات الضوئية القائمة على الحديد، التي تتميز بتكلفتها المنخفضة وتوفرها بسهولة، في تحلل ملوثات المياه تحت الضوء الطبيعي.