



Université Mohamed Khider de Biskra
Entrez votre faculté
Entrez votre département

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine Sciences de la Matière
Filière Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Rahem Rabea

Le : 28/06/2022

Étude des matériaux orthoferrites et leurs domaines d'application

Jury :

Mr	Meklid Abdelhek	MCA	Université de Biskra	Président
Mm	Mellaoui Malika	MCB	Université de Biskra	Examinatrice
Mm	Necira Zelikha	MCB	Université de Biskra	Rapporteuse

Année universitaire : 2021-2022



REMERCIEMENTS

On remercie avant tout le Bon Dieu de nous avoir donné le savoir et la faculté de pouvoir pour suivre nos études.

Mes remerciements les plus sincères à Dr. Necira Zelikha maître de conférences de classe B à l'université de Biskra, qui nous fait l'honneur d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Sans ses orientations et ses suggestions ce mémoire n'aurait jamais pu voir la lumière.

Mes vifs remerciements vont au Dr. Mekid Abdelhak maître de conférences de classe A à l'université de Biskra d'avoir accepté la présidence du jury, nous tenons compte à exprimer toute nos reconnaissances au Dr. Mellaoui Malika maître de conférences de classe B à l'université de Biskra qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail, leurs regards critiques ne sauront que rehausser le niveau de notre savoir faire.

Nous exprimons nos sincères gratitude et remerciements pour tout l'ensemble du personnel de l'Enterprise Nationale des Industries des Câbles Biskra (ENICAB) pour son accueil et son aide,

Nous tenons à remercier aussi tous les membres du laboratoire de chimie de l'université de Biskra pour leur disponibilité et leur précieuse aide, ainsi que l'ensemble du personnel du département des Sciences de la Matière de l'Université Mohamed Khider Biskra pour la formation fournie durant les 5 années passées.



Dédicace

Je dédie ce mémoire à....

A mes très chers parents ,

Affables, honorables, aimables la source de tendresse et

l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi ; Votre prière et votre bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Je vous dédie ce travail en témoignage de votre profond amour;

A mes très chers frères et ma sœur

A tous les membres de ma famille

A mes très chers amis et à toute la promotion chimie des matériaux

2021-2022

A tous ceux qui m'ont soutenu et à toutes les personnes pour lesquelles j'ai une place dans leurs cœurs

« Sofia, Ahlem, Leḳḳidar, Amina, Raḳhima, Achouak, Chaima, Farouk, Salah, Hamza, Bachir, Omer , Imen, Zaneb,

Amira ,Asma, Hadil, Maroua, Selma »

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة مركب من عائلة البيروفسكيت أورثوفيريت ذو الصيغة $La_{0.75}Gd_{0.25}FeO_3$ (المعدل بالقادولنيوم (Gd^{3+})) المسمى LGFO ذو الخصائص الهامة في التحفيز الضوئي و الذي قمنا بتصنيعه بطريقة حديثة وهي طريقة الأملاح المنصهرة (SF). النتائج المتحصل عليها من دراسة تأثير هذه الطريقة على الخصائص البنيوية، المورفولوجية والنشاط الضوئي للمركب تمت مقارنتها بالنتائج المتحصل عليها في دراسة سابقة على نفس المركب الذي تم تحضيره بالطريقة الكلاسيكية (MC).

. لتحقيق هذا الهدف، قمنا بتصنيع المركب LGFO بالطريقة SF و تعريضه لعملية تكلس عند اعلي درجة حرارة ($1200^{\circ}C$). المركب (مسحوق) المتحصل عليه تمت دراسته بشكل أساسي بواسطة حيود الأشعة السينية (DRX)، المسح المجهر الإلكتروني (MEB)، الأشعة الحمراء (FTIR) و فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis). قمنا باختبارات التحفيز الضوئي لدراسة النشاط الضوئي للمركب المحضر.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكيت- أورثوفيريت -طريقة الأملاح المنصهرة-الطريقة الكلاسيكية- التحفيز الضوئي.

Abstract

The aim of this work is to study a compound of the family of orthophosphate perovskites of formula $La_{0.75}Gd_{0.25}FeO_3$ (modified by gadolinium (Gd^{3+})) named LGFO, with important properties in photocatalysis, which we synthesized by a new method called, molten salts (MS). The results obtained from the study of the effect of this method on the structural, morphological and photocatalytic properties of the compound were compared with the results obtained in a previous study on the same compound prepared by the classical method (CM). To achieve this goal, we fabricated LGFO by the MS method and subjected it to a sintering process at the highest temperature ($1200^{\circ}C$). The compound (powder) obtained was studied mainly by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared (IRFT) and visible ultraviolet (UV-Vis). We carried out photocatalysis tests to study the photocatalytic activity of the prepared compound.

Keywords: Perovskite - Orthophosphate - Molten salt method - Conventional method- Photocatalysis.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier un composé de la famille des pérovskites orthophosphates de formule $La_{0.75}Gd_{0.25}FeO_3$ (modifié par du gadolinium (Gd^{3+})) nommé LGFO, aux propriétés importantes en photocatalyse, que nous avons synthétisé par une nouvelle méthode dite, des sels fondus (SF). Les résultats obtenus à partir de l'étude de l'effet de cette méthode sur les propriétés structurales, morphologiques et photocatalitiques du composé ont été comparés aux résultats obtenus dans une étude précédente sur le même composé préparé par la méthode conventionnelle (MC).

Pour atteindre cet objectif, nous avons fabriqué le LGFO par la méthode SF et l'avons soumis à un processus de frittage à la température la plus élevée ($1200^{\circ}C$). Le composé (poudre) obtenu a été étudié principalement par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), infrarouge (FTIR) et ultraviolet visible (UV-Vis). Nous avons effectué des essais de photocatalyse pour étudier l'activité photocatalitique du composé préparé.

Mots clés : Pérovskite - Orthophosphate - Méthode des sels fondus - Méthode conventionnelle – Photocatalyse.

Liste des Tableaux	
Liste des Figures	
Liste des abréviations	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale	2
Référence	3

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction	5
I.2. Notions sur les différentes structures cristallines des pérovskites	6
I.2.1. Structure pérovskite idéal	6
I.2.2. Structure pérovskite complexe	7
I.2.3. Types de pérovskites cristallines	7
I.2.3.a. Pérovskite tetragonal	7
I.2.3.b. Pérovskite Rhomboédrique	7
I.2.3.c. Pérovskite Orthorhombique	7
I.2.3.d. Pérovskite monoclinique et triclinique	8
I.2.3.e. Polymorphisme	8
I.2.4. Critères d'ABO ₃	9
➤ L'effet stérique	9
I.2.5. Condition de stabilité d'une structure pérovskite	9
➤ Facteur de tolérance t	9
➤ L'ionicité des liaisons anions –cations	10
I.2.6. Propriétés générales des matériaux pérovskites	11
➤ Propriétés électriques	11
➤ Propriétés photo catalytiques	11
I.3. Les matériaux orthoferrites LaFeO ₃	11
I.3.1. Historique	11
I.3.2. Propriétés physico-chimique de LaFeO ₃	12
I.3.2.a. structurel	13
I.3.2.b. électrique	14
I.3.3. Méthodes de synthèse de la structure solide de LaFeO ₃	14
I.3.3.a. La méthode de Co-précipitation	14

I.3.3.b. La méthode de Combustion	15
I.3.3.c. La méthode de Sol-gel	15
I.3.4. Application de LaFeO ₃	16
Référence	17
CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHES ET TECHNIQUE DE CARACTERISATION	
II.1. Les méthode de synthèse	21
II.2. Choix de la méthode	21
II.3. Synthèse des solutions solides par la méthode MS	22
II.3.1. Les matières premières	23
II.3.2. Mélange et broyage	26
II.3.3. Calcination	27
II.3.4. Re-broyage	28
II.3.5. La Filtration (lavage)	28
II.3.6. La mise en forme	29
II.3.7. Frittage	30
II.4. Les Techniques de caractérisation (Analyses et appareillages)	31
A. Spectrométrie Infrarouge FTIR	31
B. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)	32
C. Masse volumique (ρ) Ou densité (d)	34
D. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	35
E. Spectroscopie d'absorption dans UV-Visible	36
Référence	40
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III.1. Introduction	43
III.2. Résultats et discussions	43
III.2.1. Caractérisation structurale par DRX	43
III.2.2. Caractérisation morphologique : Masse volumique « ρ »	45
III.2.3. Caractérisation microstructurale par MEB	46
III.2.4. Caractérisations spectroscopiques par FTIR	47
III.2.5. Caractérisation photocatalitique	48
Référence	54
Conclusion Générale	56

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de t.	10
---	----

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Composition en matrice, leurs désignations et leurs facteurs de tolérance	22
--	----

(t).

Tableau II.2 : Caractéristiques des produits de départ.	24
---	----

Tableau II.3 : Caractérisations les sels ajouté.	25
--	----

Tableau II.4 : Conditions de calcination de poudre.	28
---	----

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Paramètres structuraux (phase, paramètres et volume de maille)	45
--	----

pour le composé LGFO (SF) comparés à ceux de LGFO (MC).

Tableau III.2 : Valeurs des masses volumiques (expérimentales et théoriques), de la	45
---	----

compacité et de la porosité de l'échantillon fritté à 1200°C, comparées avec celles de la référence.

Tableau III.3 : Solution filles préparées par dilution de la solution mère de BM.	49
---	----

Tableau III.4 : Valeurs de l'absorbance des solutions filles de BM.	50
---	----

Liste des figures

CHAPITRE I

Fig. I-1 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3 .	05
Fig. I-2 : Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale.	06
Fig. I-3 : Pérovskite Orthorhombique selon l'orientation.	08
Fig. I-4 : Représentation schématique des structures déformées de la maille élémentaire de type ABO_3	09
Fig. I-5 : Evolution du nombre de publications par année, avec le mot-clé $LaFeO_3$.	12
Fig. I-6 : P_{bmm} , cellule unitaire orthorhombique de pérovskite. Bleu, jaune, rouge respectivement cations A, cations B, ions oxygène.	13
Fig. I-7 : Cycle de chauffage utilisé pour les calcinations par diverses méthodes.	16

CHAPITRE II

Fig. II-1 : L'organigramme de mode opératoire.	23
Fig. II-2 : Les étapes expérimentales de mélange et broyage.	27
Fig. II-3 : Schéma de cycle de calcination.	28
Fig. II-4 : Nitrate d'argent.	29
Fig. II-5 : Le processus de filtration.	29
Fig. II-6 : La préparation des pastilles.	29
Fig. II-7 : les pastilles après le frittage.	30
Fig. II-8 : Instrumentation de la spectroscopie infrarouge (type Shimadzu).	31
Fig. II-9 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).	33
Fig. II-10 : Diffractomètre à rayons X Empyrean.	33
Fig. II-11 : balance électrique (mesure directe).	35
Fig. II-12 : Appareil MEB de type thermo scientifique.	36
Fig. II-13 : Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance.	37
Fig. II-14 : photoréacteur	38
Fig. II-15 : Spectromètre UV-Visible de type Uviline 9400.	39
Fig. II-16 : Spectromètre UV-Visible de type "PerkinElmer UV Lambda 25".	39

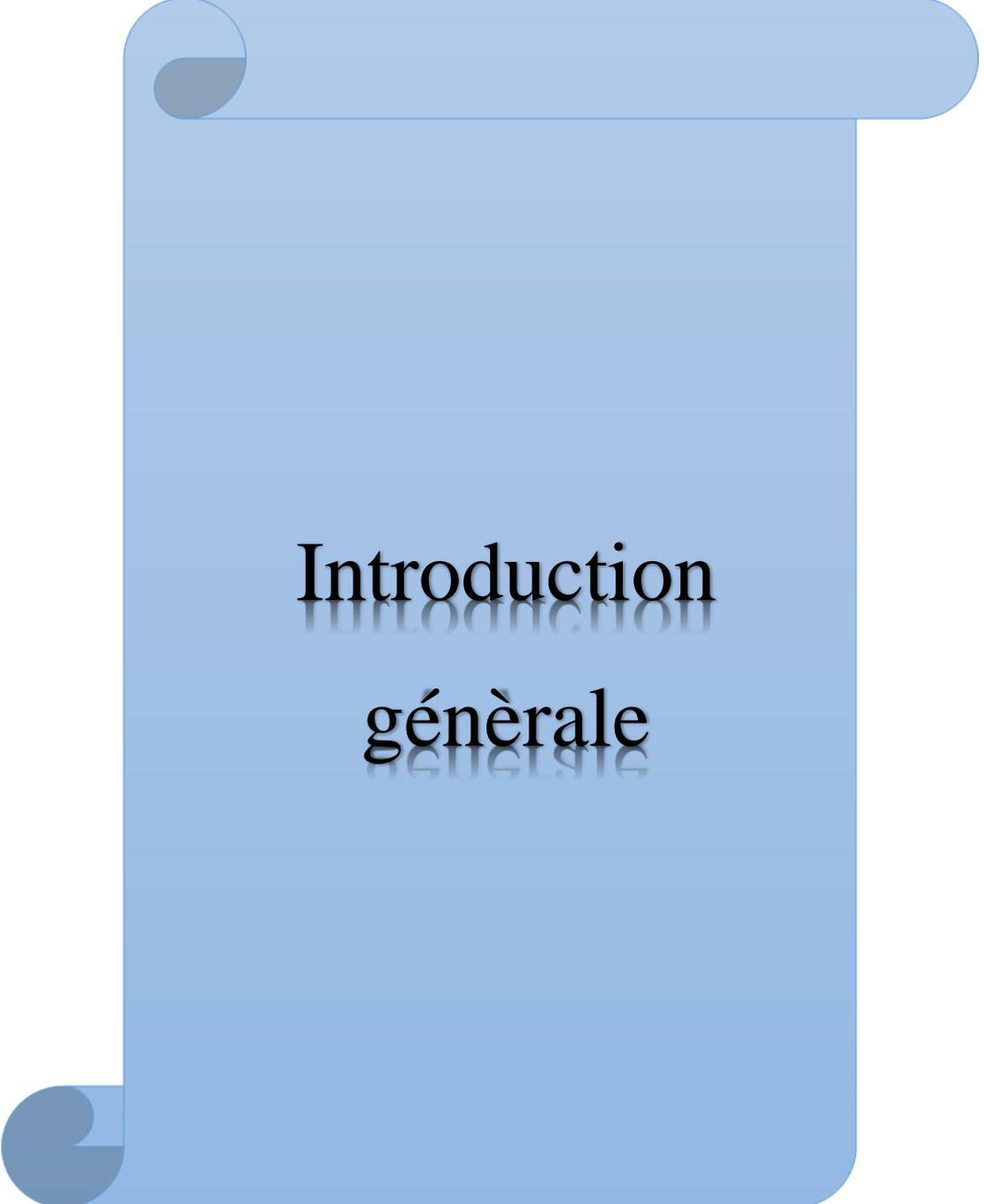
CHAPITRE III

Fig. III-1 : Diffractogramme de la poudre du composé LGFO (SF) comparé au diagramme de LGFO(MC) et à la fiche JCDs de référence.	44
Fig. III-2 : Micrographie de MEB pour le composé LGFO (SF) calciné à 1200°C avec l'histogramme de la taille des particules.	46

Fig.III-3 : Micrographie de MEB pour le composé LGFO (MC) calciné à 1200°C avec l'histogramme de la taille des particules	46
Fig.III-4 : Spectre FTIR du composé LGFO (SF).	47
Fig.III-5 : Spectre FTIR du composé LGFO (MC)	48
Fig.III-6 : Spectre UV-Vis de bleu de méthylène de concentration 20 mg/L.	49
Fig. III-7 : Solution mère et solutions filles de BM préparées pour les testes photocatalitiques.	50
Fig. III-8 : Solutions aqueuses avec catalyseur (LGFO(SF)) après teste de dégradation de BM sous lampe UV.	51
Fig.III-9 : Évolution temporelle du spectre d'absorption de BM utilisant le catalyseur LGFO (SF).	52
Fig. III-10 : Pourcentage temporel de dégradation de BM par le catalyseur : LGFO (SF) et le catalyseur LGFO (MC)	52

Liste des Abréviations

<i>Abréviation</i>	<i>Désignation</i>
LFO	Orthoferrite de lanthane (LaFeO_3)
LGFO	Orthoferrite de lanthane dopée avec Gadolinium ($\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{FeO}_3$)
SF	Sels fundus
BM	Bleu de méthylène
MS	Molten Salt
MC	Méthode conventionnelle
DRX	Diffraction des rayons X
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards (en anglais)
MEB	Microscopie électronique à balayage
IR	Infra rouge
FTIR	Fourier Transformed Infra Red
UV-Vis	Ultra Violé-Visible
A	absorbance
ϵ	ϵ (L/mol.cm) : est le coefficient d'extinction molaire
C	concentration
t	Facteur de tolérance
Θ	Diamètre
e	Épaisseur
ρ	Masse volumique (densité)
λ	Longueur d'onde.
C	Compacité
D_r	Densité relative



Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La majorité des cas dans de nombreux domaines de l'industrie chimique moderne (par exemple, les catalyseurs, les capteurs chimiques, les matériaux magnétiques, les matériaux d'électrode et les piles à combustible) sont basés sur le métal mélangé oxydes, y compris les oxydes de pérovskite ABO_3 , dans lesquels le site A (avec un rayon ionique supérieur à 1,0) est un métal de terre rare et le site B (ayant un rayon ionique de l'ordre de 0,6-0,8) est un métal de transition 3D qui reste proéminent [1]. En tant qu'isolant ferromagnétique, $LaFeO_3$ avec une structure de pérovskite de type ABO_3 typique a attiré une grande attention parmi les chercheurs en raison de ses larges applications dans diverses activités catalytiques, comme matériau d'électrode dans les piles à combustible à oxyde solide, matériaux électroniques et magnétiques, capteurs de gaz et comme électrodes dans des environnements à haute température [2,3].

L'objectif de notre étude est la préparation d'une série pérovskite massique $La_{1-x}M_xFeO_3$ (M : Gd) ($x=0.25$); par la procédure Molten Salt et l'étude structurale, texturale de ces pérovskites; et la comparaison de notre résultats avec les résultats obtenues par la méthode conventionnelle.

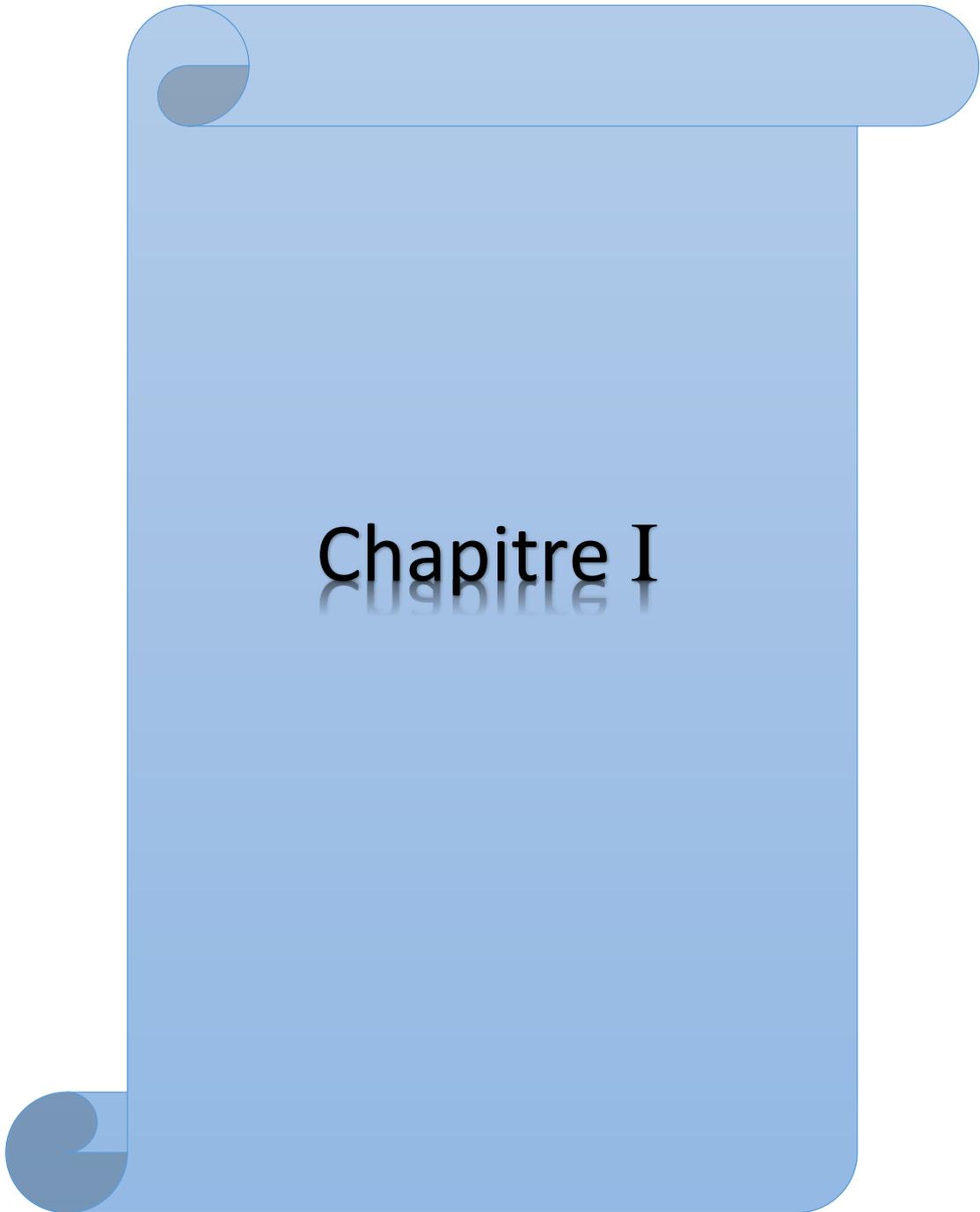
Le manuscrit se divise en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part des connaissances aux oxydes de type pérovskite et quelques notions sur les orthoferrites à base de lanthane et leurs propriétés et leurs applications.
- Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales : méthode de préparation de notre solide qui est $La_{0.75}Gd_{0.25}FeO_3$ par la procédure (Molten Salt), les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques (MEB, FT-IR, UV-vis, DRX). Ainsi la description du montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques.
- Le troisième chapitre comporte les différents résultats et leur interprétation. Finalement, la conclusion générale.

Références

- [1] M.A. Peña, J.L.G. Fierro (2001), Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chem. Rev.* 101 1981–2017.
- [2] K. Poplawski, J. Lichtenberger, F.J. Keil, K. Schnitzlein, M.D. Amiridis, Catalytic oxidation.
- [3] N.Q. Mih, Ceramic fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 563–588.





Chapitre I

I.1.Introduction

La structure cristalline de type pérovskite est l'une des structures dont les propriétés sont les plus exploitées dans la technologie moderne. Plusieurs d'entre eux mènent à des applications relevant de tous les domaines de la recherche.

La minérale pérovskite a été découverte par le géologue Gustav Rose en 1830 à partir des échantillons obtenus dans les montagnes de l'Oural. Il a pris son nom du minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Von Pérovskite [1, 2].

On distingue deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés par un seul type cations : ABO_3 ($LaFeO_3$, $BaFeO_3$) ;

Les pérovskites complexes dont l'un (ou les deux sites A ou B) est occupés par deux types d'atomes : $AA'BO_3$ ($La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$), $ABB'O_3$ ($SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_3$), $AA'BB'O_3$ ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$) [3,4].

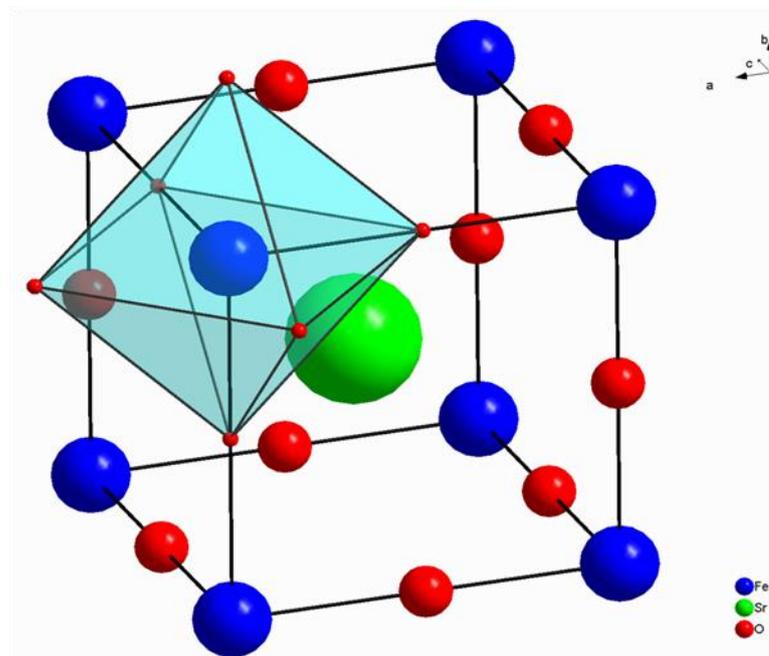


Fig. I-1 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3 [1].

I.2. Notions sur les différentes structures cristallines des pérovskites

I.2.1. Structure pérovskite idéal

La structure pérovskite idéale est une structure cubique de formule chimique ABO_3 , où la somme des états de valence des cations A et B doit être égale à +6 pour maintenir la neutralité électrique : $A^{1+}B^{5+}O^{3-}$ ($KNbO_3$), $A^{2+}B^{4+}O^{3-}$ ($BaTiO_3$) ou $A^{3+}B^{3+}O^{3-}$ ($LaTiO_3$), notez que peu de composés pérovskites présentent une structure cubique idéale. Par conséquent, les pérovskites peuvent être considérées comme une combinaison de deux oxydes : les oxydes d'éléments à caractère ionique (cation A) et les oxydes d'éléments de transition à caractère plus covalent (cation B). La structure pérovskite lui permet d'accueillir la plupart des cations métalliques du tableau périodique dans sa position A ou B, et souvent même plusieurs cations différents dans la même position [5].

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique simple, Centro symétrique, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. C'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions interstitielles.

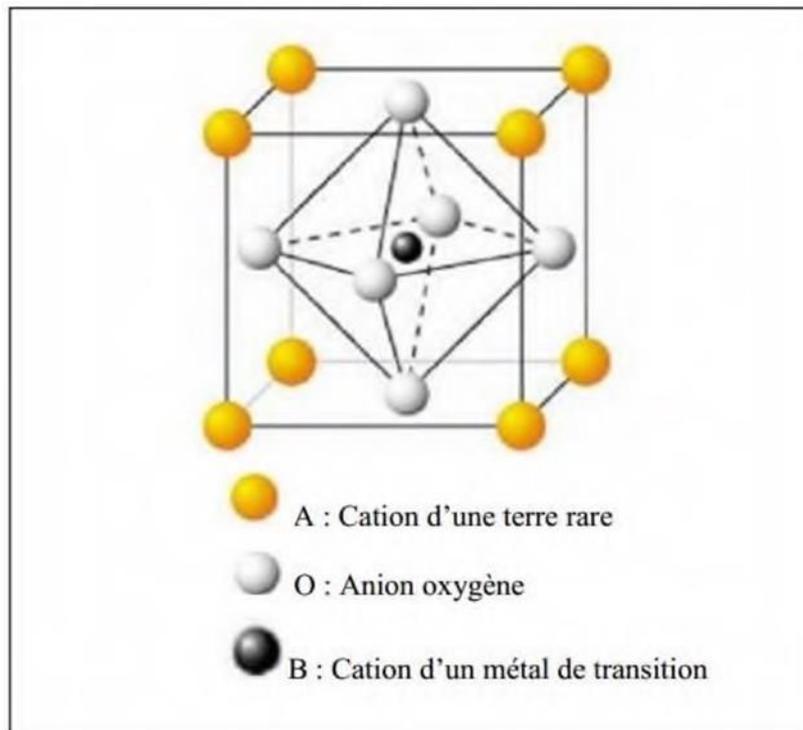


Fig.I-2 : Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale [6].

I.2.2. Structure pérovskite complexe

La structure pérovskite se comporte comme une série d'octaèdres BX_6 dans les trois dimensions de l'espace. Le site anionique X peut être occupé par de l'oxygène ou un élément halogène tel que le fluor, le chlore, le brome ou l'iode. Il existe deux principaux types de pérovskites, qui diffèrent par leur chimie anionique : les pérovskites oxydes et les pérovskites halogénures [7].

Ce sont des structures ABO_3 , dont l'un des sites A ou B est tenu par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ [8]).

I.2.3. Types de pérovskites cristallines

I.2.3.a. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu de pérovskite tétragonale est peut-être la forme ferroélectrique $BaTiO_3$ à température ambiante avec $a = 3,994 \text{ \AA}$, $c = 4,038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres de TiO_6 sont légèrement déformés (une liaison Ti-O à $1,86 \text{ \AA}$, 4 à $2,00 \text{ \AA}$ et une plus longue à $2,17 \text{ \AA}$). Le baryum est coordonné par quatre oxygènes à $2,80 \text{ \AA}$, quatre oxygènes à $2,83 \text{ \AA}$ et quatre autres oxygènes à $2,88 \text{ \AA}$. Dans l'isoforme $PbTiO_3$, les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que $BaTiO_3$, ce qui peut être lié à la plus grande puissance de polarisation et au rayon ionique de Pb(II), qui est souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [9].

I.2.3.b. Pérovskite Rhomboédrique

Dans plusieurs matériaux, les mailles cubiques présentent peu de déformations en symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'agrandit pas la cellule unitaire, elle peut être indexée sur une cellule unitaire contenant une ou deux formules unitaires avec des angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$, respectivement. Cependant, les anions sont généralement déplacés en fonction des besoins des cellules unitaires plus grandes de $\alpha \sim 60^\circ$.

Des exemples de pérovskites rhomboédriques sont $LaAlO_3$, $LaNiO_3$ et $BiFeO_3$ [10].

I.2.3.c. Pérovskite Orthorhombique

La structure $GdFeO_3$ est probablement la plus révélatrice de toutes les pérovskites orthorhombiques torsadées. Son groupe d'espace est P_{bnm} et les paramètres de réseau sont : $a = 5,346 \text{ \AA}$, $b = 5,616 \text{ \AA}$ et $c = 7,666 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au réseau pseudo cubique a : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a$ [10].

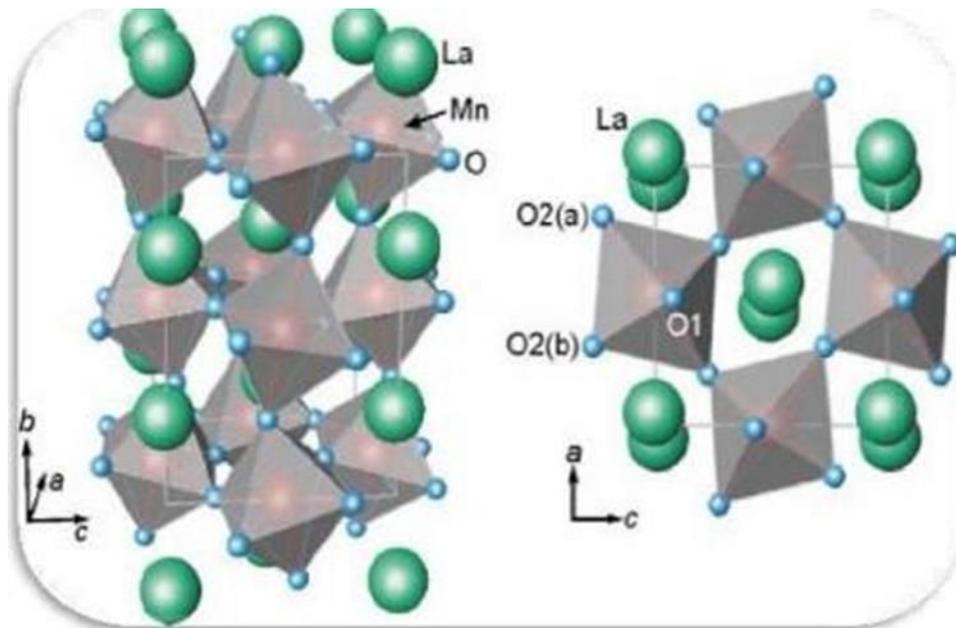


Fig.I-3 : Pérovskite Orthorhombique selon l'orientation [11].

I.2.3.d. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les monocristaux (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques sont mentionnés dans plusieurs cas. Cependant, dans de nombreux cas, ces maillages se sont avérés être des pseudo-maillages de véritables multi grilles. Par exemple, les phases de type GdFeO_3 sont souvent classées selon des pseudo-réseaux monocliniques avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [12].

I.2.3.e. Polymorphisme

Comme mentionné précédemment, un grand nombre de matériaux de type pérovskite présentent de multiples modifications polymorphes. Certains d'entre eux sont très importants pour les propriétés physiques et leurs applications.

Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 , les transitions suivantes sont observées avec l'augmentation de la température :

$$\text{Rhomboèdre} \leftrightarrow \text{losange} \leftrightarrow \text{tétraèdre} \leftrightarrow \text{cube}$$

Ces transitions de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes ont des cellules unitaires pseudo cubiques de $a \sim 4 \text{ \AA}$. Il est important de noter que les trois formes sont ferroélectriques à des températures plus basses [13].

I.2.4. Critères d'ABO₃

➤ L'effet stérique

La nature des cations aux positions A et/ou B peut déformer cette structure. Elle devient alors quadratique (ex. BaTiO₃), orthorhombique (ex. LaCrO₃), hexagonale voire monoclinique (ex. BaBiO₃). Ces déformations sont illustrées (Fig. I.4) Peu de composés ont la structure pérovskite cubique idéale car les conditions requises sont très limitées. Le rayon r_A du site A doit être proche de celui de l'oxygène, $r_O = 0,140$ nm. et le rayon ionique r_B du site B doit être égal à $(-1) r_O$ [12], donc la norme de stabilité est établie.

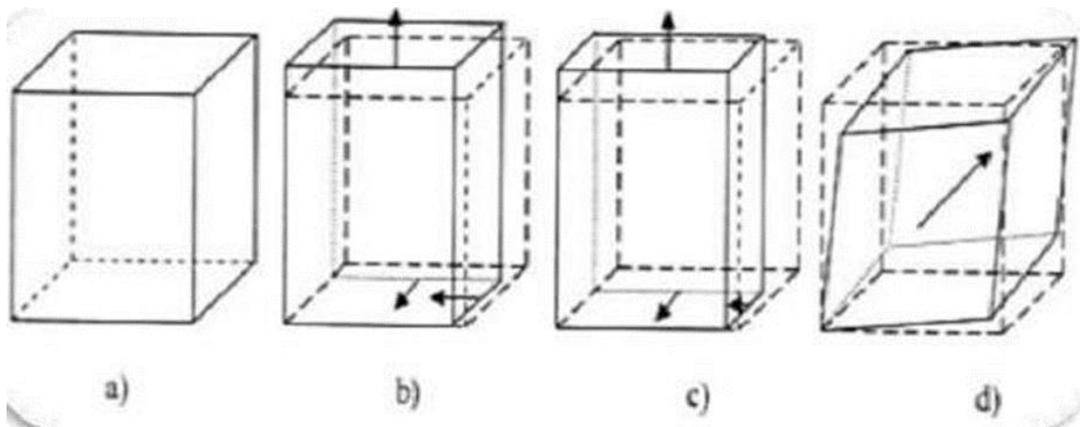


Fig.I-4 : Représentation schématique des structures déformées de la maille élémentaire de type ABO₃ [14].

- a) Structure cubique idéale, pérovskite non déformée.
- b) Déformation quadratique.
- c) Déformation orthorhombique.
- d) Déformation rhomboédrique.

I.2.5. Condition de stabilité d'une structure pérovskite

➤ Facteur de tolérance t

Gold Schmidt [15] a défini un critère de taille, appelé facteur de tolérance, qui prend en compte la taille des ions pour caractériser différentes structures dérivées de la structure pérovskite :

La symétrie cubique de la structure idéale de la pérovskite peut être réduite en fonction des propriétés chimiques des cations A et B. La stabilité de cette structure est régie par l'inégalité :

$0,75 \leq t \leq 1$ où le facteur de tolérance de Goldschmidt t est défini comme

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

Pour le facteur de tolérance t , utilisez les rayons ioniques donnés par Shannon. où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des cations A, B et oxygène, respectivement, et $d(A-O)$ et $d(B-O)$ sont les distances cation-oxygène. Selon ce critère, on observe une structure cubique à t très proche de 1, et la limite de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins torsadée) est définie par t compris entre 0,75 et 1,06. Par exemple, le calcul du facteur de tolérance pour le composé $LaFeO_3$, qui cristallise dans la structure orthorhombique, donne $t = 0,95$, les rayons ioniques de La^{3+} (coordination 12), Fe^{3+} (coordination 6) et O^{2-} étant respectivement de $1,36\text{Å}$, $0,64\text{Å}$ et $1,40\text{Å}$. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de t

[16].

$t < 0,75$ ilménite	$0,75 < t < 1,06$ pérovskite			$t > 1,06$ hexagonal
	$0,75 < t < 0,9$ Distorsion Orthorhombique	$0,96 < t < 0,99$ Distorsion rhomboédrique	$0,99 < t < 1,06$ cubique	

➤ **L'iconicité des liaisons anions –cations**

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle clé dans la stabilité de la structure pérovskite. Les propriétés ioniques de cette structure peuvent être déterminées à partir de la différence d'électronégativité moyenne selon l'échelle de Pauling [17] :

$$\delta = \chi_{A-O} + \chi_{B-O} / 2 \tag{I.1}$$

Où : χ_{A-O} et χ_{B-O} représentent les différences d'électronégativité entre A et O, d'une part, et B et O, d'autre part.

I.2.6. Propriétés générales des matériaux pérovskites

➤ Propriétés électriques

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Ils sont utilisés dans la mémoire, les condensateurs, les dispositifs à micro-ondes, les manomètres et l'électronique à grande vitesse ; (trains Maglev).

Ce sont des supraconducteurs à des températures relativement élevées, et ils convertissent la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique (magnétorésistance) lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique [18].

➤ Propriétés photo catalytiques

Les oxydes pérovskites parmi les nombreux matériaux photo catalytiques qui se sont révélés très prometteurs et efficaces comme photo catalyseurs sous irradiation de la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influe fortement sur la séparation des porteurs de charge photo générés. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur les matériaux de pérovskites tels que les titanates [19], les tantalates [20], les pérovskites à base de vanadium et de niobium [21], et les ferrites [22], ont montré une excellente activité photo catalytique sous irradiation UV-Vis.

I.3. Les matériaux orthoferrites LaFeO₃

I.3.1. Historique

Les ferrites de Terres Rares sont étudiées depuis longtemps, et les dernières années ont confirmé un intérêt certain pour leur étude (Fig.I-5). Les premiers articles traitant de LaFeO₃ datent des années, avec l'étude des propriétés électriques et magnétiques par G. Jonker [23, 24,25]. Il a attendu les années 1970 avec la découverte des mémoires à bulles par Bobeck [26] pour voir apparaître un certain engouement pour les orthoferrites grâce à leurs propriétés magnétiques particulières (existence de domaines magnétiques permettant un stockage de données en l'absence d'alimentation électrique).

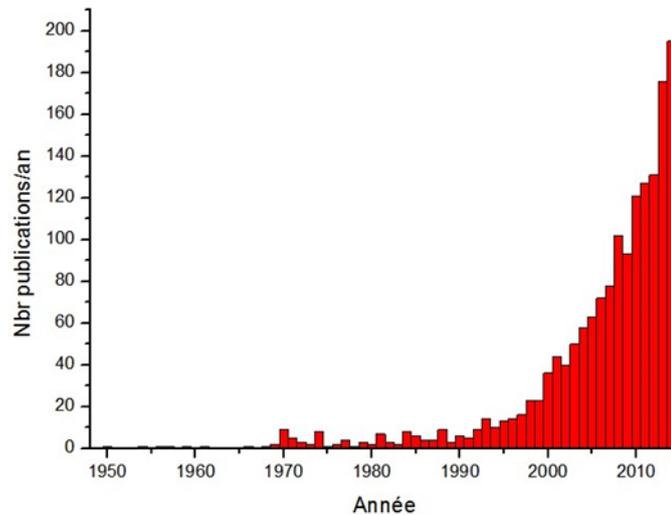
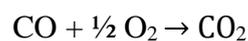


Fig.I-5 : Evolution du nombre de publications par année, avec le mot-clé LaFeO₃.

A partir des années 1990, le nombre de publications augmente avec les recherches orientées sur les propriétés d'activité catalytique pour la réduction de gaz (NO_x, CO) [27,28,29,30,31], et d'électrodes pour pile à combustible solide [32,33,34,35]. En effet, grâce aux propriétés d'adsorption de l'oxygène en augmentant la température, il est par exemple possible de réaliser l'oxydation catalytique de CO, suivant la réaction suivante :



I.3.2. Propriétés physico-chimique de LaFeO₃

I.3.2.a. Structurel

LaFeO₃ d'abord dans la série des orthoferrites de terres rares, expose comme tous ses membres, une structure pérovskite orthorhombique déformée avec le groupe spatial P_{bnm} [36,37]. Les positions atomiques dans la cellule unitaire ont été déterminées par diffraction des rayons X sur de petits monocristaux jumelés [38]. Dans cette structure, les ions Fe³⁺ sont situés au centre de l'O²⁻ octaèdre légèrement déformé. Les ions Fe³⁺ sont couplés antiferromagnétique ment à six Fe³⁺ plus proches voisins via le super échange Fe-O-Fe et présentent un ordre antiferromagnétique de type G comme tous les autres pérovskites des terres rares [39,40]. On a supposé que les moments magnétiques pointent le long de la direction a cristallographique parce que c'est le cas avec tous les autres membres de la série à des températures élevées.

La ferrite de lanthane LaFeO_3 , cristallise dans le groupe d'espaces orthorhombiques P_{bnm} à des températures inférieures à ~ 1273 K [36]. À des températures supérieures à 1273 K, elle a une structure rhomboédrique avec le groupe d'espaces $R3c$ [41]. La structure cristalline de LaFeO_3 est illustrée à la (Fig.I-6).

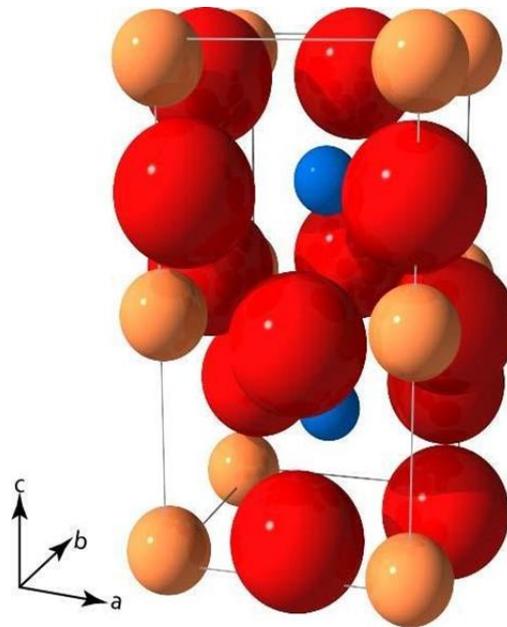


Fig.I-6 : P_{bnm} , cellule unitaire orthorhombique de pérovskite. Bleu, jaune, rouge respectivement cations A, cations B, ions oxygène

I.3.2.b.Électrique

LaFeO_3 est un conducteur mixte présentant une conductivité électronique et ionique due au mouvement des lacunes d'oxygène à haute température. Les mécanismes de conduction sont thermiquement activés, mais les mécanismes d'activation sont différents selon la gamme de température : à haute température, les mécanismes de saut sont essentiellement assurés par les phonons, et la conduction suit une loi d'Arrhenius. A plus faible température, par contre, il semblerait que les mécanismes de saut de polarons sont plus majoritaires [42,43]. Notons également que les lacunes d'oxygène jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes de conduction électronique en plus de la conduction ionique : Warhnus et al [44] ont en effet montré que la conduction sur des échantillons poly cristallins était affectée par la durée du recuit. Un recuit long et à forte température ($> 1000^\circ\text{C}$) entraîne une augmentation de la conductivité, expliquée par la formation de défauts de Schottky, agissant comme des accepteurs d'électrons.

I.3.3.Méthodes de synthèse de la structure solide de LaFeO₃

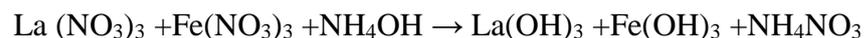
Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser les orthoferrites à base de lanthane ; qui sont :

- La méthode de Co-précipitation.
- La méthode de Combustion.
- La méthode de Sol-gel.
- La méthode céramique.

I.3.3.a. La méthode de Co-précipitation

Dans la méthode de Co précipitation, des solutions aqueuses de nitrate de lanthane et de nitrate ferrique ont été préparées séparément et mélangées dans un rapport molaire de 1:1. Déposez lentement la solution préparée dans une solution d'ammoniac à 50 % (c'est-à-dire une concentration d'ammoniac de 0,08 mol L) pour former un précipité. Après précipitation complète, le précipité brun résultant a été vieilli 24h Le précipité a ensuite été séché à 120°C pendant 12 heures. Pour préparer des pérovskites LaFeO₃ cristallines, les précurseurs séchés ont été calcinés en utilisant des cycles de chauffage prédéterminés, comme le montre la Fig.I-7. Avoir des vitesses de chauffage relativement lentes et des températures de maintien longues est important pour la formation de phases de pérovskite avec un pouvoir de maintien de surface élevé.

Les réactions pour la méthode de Co précipitation peuvent être décrites comme ci-dessous :



Selon les réactions données ci-dessus, les nitrates sont précipités sous forme d'hydroxydes, les hydroxydes respectifs subissent une réaction et les rendements en pérovskite requis.

I.3.3.b. La méthode de Combustion

Dans cette technique, des quantités stœchiométriques de La(NO₃)₃ 6[H₂O] et Fe(NO₃)₃ 9[H₂O] sont mélangées avec une solution de glycine (H₂NCH₂COOH) dans un milieu aqueux. Le rapport de concentration molaire de la glycine aux ions totaux était de 2. La solution s'enflamme lorsqu'elle est chauffée rapidement à 200°C ; lors de l'inflammation, de fortes vapeurs de CO₂ et d'azote se forment. L'inflammation augmente la température locale, ce qui contribue à la formation de pérovskite, même à des

températures plus basses. Le produit résultant consiste en une phase d'oxydes mixtes qui nécessite une calcination supplémentaire pour synthétiser le produit cible [45].

La calcination de l'oxyde produit résultant a été effectuée en utilisant un cycle de chauffage défini comme dans Fig.I-7. La réaction pour la méthode de combustion est la suivante [46] :



I.3.3.c. La méthode de Sol-gel

Les pérovskites LaFeO_3 en phase pure ont été préparées par la méthode sol-gel (Pechini). Dissoudre le nitrate de lanthane hexa hydraté et le nitrate ferrique non hydraté dans de l'eau distillée. Les ions métalliques présents dans la solution aqueuse résultante ont été complexés en ajoutant 1 mole d'acide citrique par mole d'ion métallique. Le sol résultant a été chauffé à 70-80°C (en utilisant une vitesse de chauffage de 2°C/min) pour induire la formation de gel. Les gels préparés sont constitués de complexes de citrate métallique calcinés [47].

Les calcinations de citrate précurseur ont été effectuées en utilisant un cycle qui consiste à élever la température de la température ambiante à 600°C en 2 h de suite pendant 2 h. De plus, la température a été portée à 800°C et maintenue pendant 4 h.

La réaction pour la méthode sol-gel est la suivante [48] :

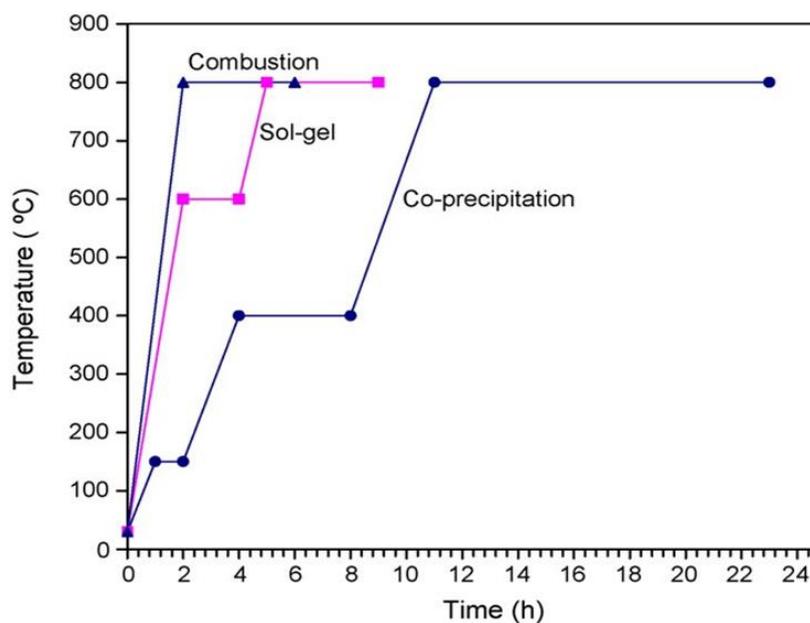


Fig.I-7 : Cycle de chauffage utilisé pour les calcinations par diverses méthodes.

I.3.4. Application de LaFeO_3

Les oxydes métalliques et les pérovskites sont utilisés comme catalyseurs pour diverses applications [49]. LaFeO_3 est l'une des pérovskites importantes largement rapportées pour diverses applications, notamment :

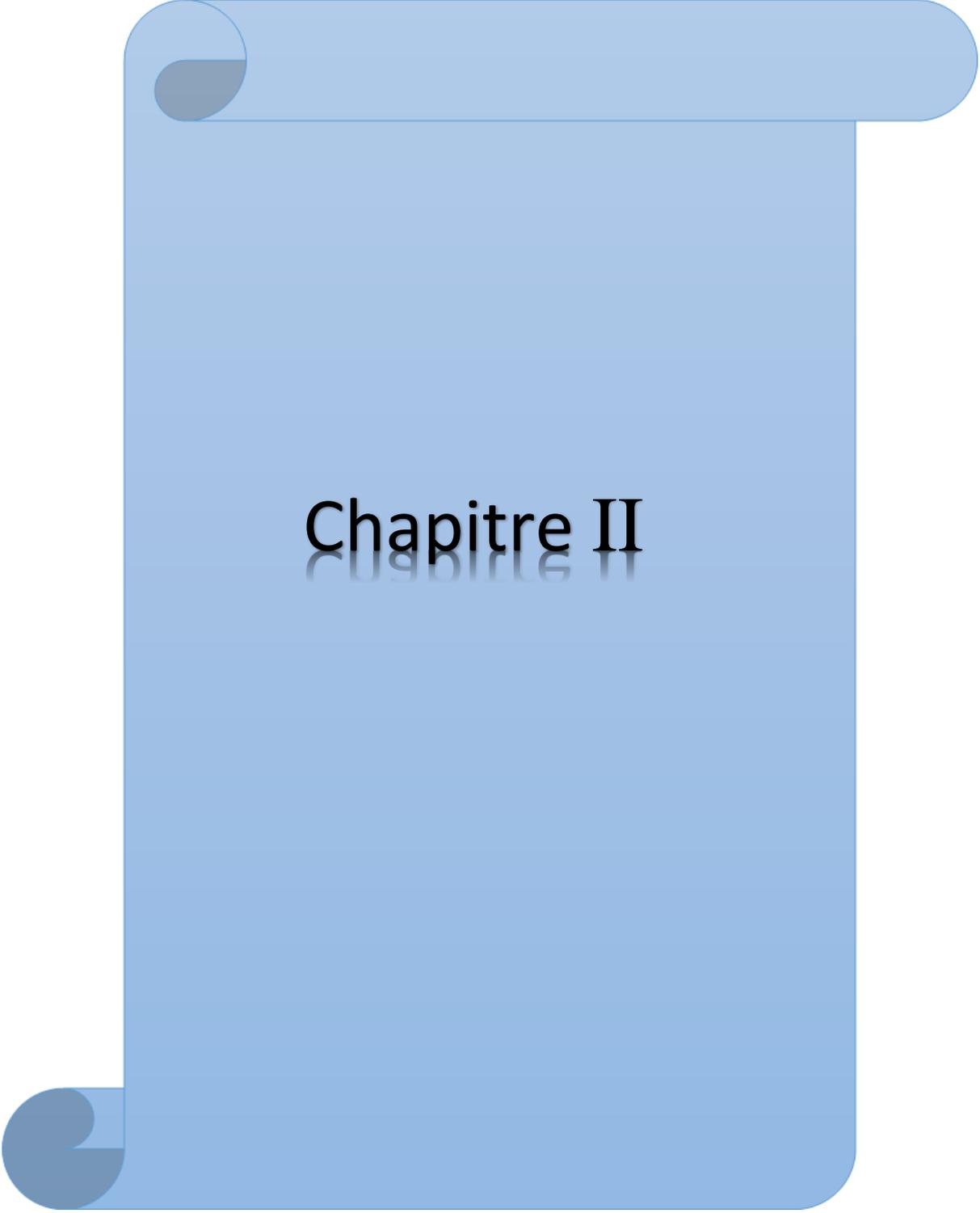
1. Piles à combustible à oxyde solide.
2. Capteurs.
3. Membrane perméable à l'oxygène.
4. En tant que catalyseur environnemental.

Référence

- [1] Mohammed sadok mahboub (2012) . synthèse, caractérisation par diffraction x et spectroscopie raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-x}$ ($x=0, 0.5$) .Thèse de doctorat. Université mentouri-constantine.
- [2] Mitchell, R. H. (2002). Pérovskites: modern and ancient (Vol. 7, pp. 100-101). Thunder Bay: Almaz Press.
- [3] R.S .Amin,R.M.A. Hameed, K.M. El Khatib (2015), Applied Catal. B, Environ. 148 557-567.
- [4] Z.Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J.Tong, G. Xiong (2000), Journal of Membrane science, 172 177-188.
- [5] C. Lecat-Tillier et al (1980). Européen Polymer Journal, 5, 437.
- [6] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori (2000), Electronic conduction un oxides. Springer-Verlag, Berlin.
- [7] Z. Marcos, L. David (2000), chem.Mater.12, 2763.
- [8] A. Aydi (2005), Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M= \text{Ba}, \text{Ca}$), Thèse de Doctorat en physique, Univ. SFAX (Tunisie).
- [9] E.J.Baran , P.J.Aymonino, An.Asoc.Quim.Argent. (1968). 56,11.
- [10] J. Park, S. Lee and Park, (2000) J-G Phys. Rev. B 62 13848.
- [11] O. MDller , R. Roy(1974). The Major Ternary Structural Families, Springer, NewYork.
- [12] D. Malika (2013).Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra.
- [13] J. Deisenhofer, D. Braak, H-K A. rug von Nidda, J . Hemberger, RM .Eremina, V A. Ivanshin, AM. Balbashov, G. Jug, A .Loidl, Kimura T and Tokura Y (2005). Phys. Rev. Lett. 95 . 257202
- [14] M. Petitjean (2003). Thèse LRRS Dijon, France.
- [15] E.J.Baran , P.J.Aymonino(1968). An.Asoc.Quim.Argent. 56 ,11.
- [16] Mahmoud Lebid (2016). Thèse de doctorat, Université Biskra.
- [17] Pauling, L. (1960) The Nature of the Chemical Bond—An Introduction to Modern Structural Chemistry. 3rd Edition, Cornell University Press, Ithaca, New York, 10-13.
- [18] Lioz Etgar (2016), Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology.
- [19] L. Ni, M. Tanabe, and H. Irie (2013), Chem. Commun. 49 10094.

- [20] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, *Int. J. Hydrog* (2007). *Energy* 32 2269.
- [21] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, *Int. J. Hydrog* (2010). *Energy* 35 12161.
- [22] D. Q. Fei, T. Hudaya, and A. A. Adesina, *Catal. Commun.* 6 (2005) 253.
- [23] G.H. Jonker and J.H. Van Santen, *Physica*, (1950), 16, 337.
- [24] G.H. Jonker, *Physica* 20, 1118 (1954).
- [25] G.H. Jonker, *Physica* 22, 707 (1956).
- [26] A.H. Bobeck, *Bell Syst. Tech. J.* 46, 1901 (1967).
- [27] A. Lindstedt, D. Strömberg, and M.A. Milh, *Appl. Catal. Gen.* 116, 109 (1994).
- [28] V. Mathieu-Deremince, J.B. Nagy, and J.J. Verbist, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, edited by A.F. and J.-M. Bastin (Elsevier, 1995), pp. 393–404.
- [29] E. Traversa, S. Matsushima, G. Okada, Y. Sadaoka, Y. Sakai, and K. Watanabe, *Sens. Actuators B Chem.* 25, 661 (1995).
- [30] M. Mitsuoka, A. Otofujii, and T. Arakawa, *Sens. Actuators B Chem.* 9, 205 (1992).
- [31] T. Arakawa, H. Kurachi, and J. Shiokawa, *J. Mater. Sci.* 20, 1207 (1985).
- [32] E. Maguire, B. Gharbage, F.M.B. Marques, and J.A. Labrincha, *Solid State Ion.* 127, 329 (2000).
- [33] R. Chiba, F. Yoshimura, and Y. Sakurai, *Solid State Ion.* 124, 281 (1999).
- [34] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* (Springer Science & Business Media, 2009).
- [35] Z. Jing-Li, L. Yue-Dong, W. Guo-Biao, and L. Biao-Rong, *Sens. Actuators Phys.* 29, 43 (1991).
- [36] S. Geller and F.E. Wood, *Acta C'ryat.* 9 (1956) 563.
- [37] F. Bertaut and F. Forrat. *J. de Phya.* 17 (1956) 129.
- [38] M. Marezio and P.J. Dernier. *Miter. Res. Bull.* 6 (1071) 23.
- [39] W.C. Koehler and E.O. Wollan. *J. Phys. C'hem. Sohda* 2 (1957) 100.
- [40] R.L. White. *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 1061.
- [41] Fossdal, A.; Menon, M.; Wærnhus, I.; Wiik, K.; Einarsrud, M.-A.; Grande, T.J.
- [42] G.V. Subba Rao, B.M. Wanklyn, and C.N.R. Rao, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 345 (1971).

- [43] S.M. Khetre, H.V. Jadhav, P.N. Jagadale, S.R. Kulal, and S.R. Bamane, *Adv. Appl. Sci. Res.* 2, 503 (2011).
- [44] I. Warnhus, T. Grande, and K. Wiik, *Solid State Ion.* 176, 2609 (2005).
- [45] Z.-Q. Tian, H.-T. Yu, Z.-L. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 126.
- [46] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today* 137 (2–4) (2008) 306.
- [47] J. Shu, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) L303.
- [48] X. Qi, J. Zhou, Z. Yue, Z. Gui, L. Li, *Ceram. Int.* 29 (2003) 347.
- [49] Y. Wang, J. Zhu, L. Zhang, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1767.



Chapitre II

Ce chapitre expose en premier lieu les techniques de synthèse et de mise en forme employées lors de la préparation des céramiques de structure pérovskite. Il décrit ensuite les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés chimiques, structurales, microstructurales. Les techniques sont présentées dans l'ordre suivant : la diffraction des rayons X et la technique complémentaire la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**), analyse par microscopie électrique à balayage (**MEB**), **UV-Visible**.

II.1. Les méthodes de synthèse

Il existe différentes techniques d'élaboration des poudres qui peuvent être classées en deux catégories :

- La synthèse par la méthode solide (méthode céramique).
- La synthèse par la méthode liquide (méthode sol-gel).

Dans notre travail on utilise la synthèse par la méthode solide [1].

II.2. Choix de la méthode

La méthode céramique est la méthode classique la plus utilisée en chimie du solide. Elle est basée sur la réaction entre deux ou plusieurs substances sous forme solide, qui sont initialement mélangées par traitement thermique. Les réactifs, oxydes et/ou carbonates sous forme de poudre sont pesés stoechiométriquement et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.

L'obtention d'un mélange homogène composé de particules de petite taille facilitera la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à un traitement thermique continu jusqu'à l'obtention d'une phase unique, généralement à une température d'environ **1000°C**. Bien que largement utilisée, cette technique a l'avantage d'être très simple et rapide à mettre en œuvre car elle ne nécessite aucune préparation préalable de précurseur, mais elle présente plusieurs inconvénients [2].

Dans ce travail, le composé **La_{0.75}Gd_{0.25}FeO₃** a été choisi sur la base des résultats estimables obtenus antérieurement [3]. On a cherché une nouvelle méthode de synthèse, appelé MS dans l'objectif est d'optimiser quelques caractéristiques physico-chimiques. Le tableau II.1, présente la composition en matrice choisie pour cette étude, sa désignation et son facteur de tolérance.

Tableau II.1 : Composition en matrice, leurs désignations et leurs facteurs de tolérance (t).

Composition	Formule chimique	Designation	Facteur de tolérance
Composition 1	La _{0,75} Gd _{0,25} FeO ₃	LGFO	0,96124108

II.3.Synthèse des solutions solides par la méthode MS

Les solutions solides étudiées ici ont été synthétisées par réaction chimique à l'état solide Molten Salt. Elles sont pesées dans les proportions stœchiométriques correspondant à la composition (cationique et anionique) nominale désirée.

Molten Salt (MS) : la synthèse des sels fondus, est l'une des méthodes de préparation des poudres céramiques, l'utilisation d'un sel fondu comme milieu de préparation d'oxydes complexes à partir de leurs matériaux constitutifs (oxydes et/ou carbonates). La synthèse des sels fondus est une modification de la méthode métallurgique des poudres à voie solide. Le sel à bas point de fusion est ajouté aux réactifs et chauffé au-dessus du point de fusion du sel. Le sel fondu agit comme solvant.

Le rôle des sels fondus est :

- (1) Augmentez la vitesse de réaction et abaissez la température de réaction.
- (2) Augmenter l'uniformité (répartition des éléments constitutifs en solution solide).
- (3) Contrôler la taille des particules.
- (4) Contrôler la forme des particules.
- (5) Contrôler l'état d'agrégation.

L'objectif principal de l'utilisation de la synthèse des sels fondus :

- (1) préparer des poudres pour le frittage.
- (2) préparer des particules anisométriques.

Les réactifs interagissent en présence des sels fondus sont mélangés et broyés soigneusement. Après, une étape de chauffage prédéterminée, est réalisée. La masse de produit est refroidie et lavée avec un solvant (principalement de l'eau distillée) pour éliminer les sels. La poudre de produit est obtenue après séchage [4].

Les étapes principales de préparation (mode opératoire) par la méthode MS sont illustrées dans l'organigramme suivant :

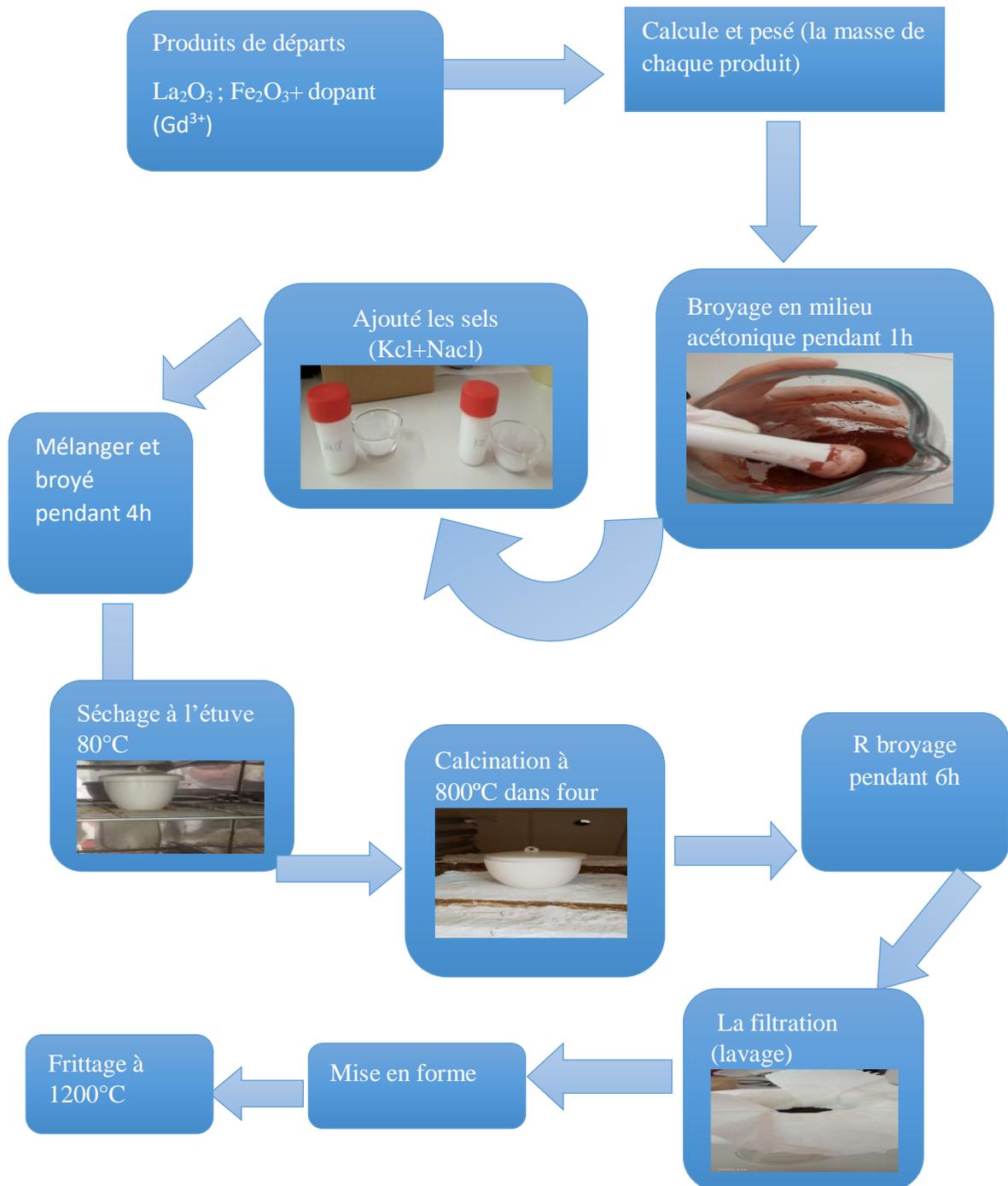


Fig.II-1 : L'organigramme de mode opératoire.

II.3.1. Les matières premières

Ils sont composés d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. La poudre idéale peut être décrite comme des petites particules ($\sim 1 \mu\text{m}$), de forme régulière, avec distribution de taille très étroite. La vérification de la pureté que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés.

Les tableaux ci-dessous présentent les oxydes de base et l'oxyde dopant et les sels utilisés dans la synthèse.

Tableau II.2 : Caractéristiques des produits de départ.

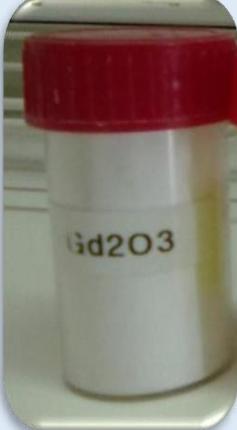
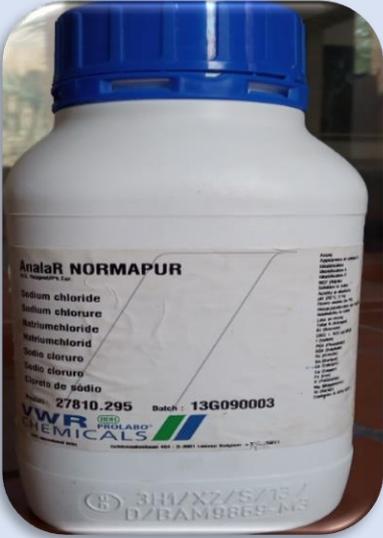
Nom de produit (les oxydes)	La pureté (%)	La masse molaire (g /mol)	
↪ Oxyde de lanthane La_2O_3	99,99	325,81	
↪ Oxyde de Fer Fe_2O_3 (III)	> 98	159,68	
↪ Oxyde de gadolinium (III) oxyde de dopant Gd_2O_3 (en site A)	99,99	362,50	

Tableau II.3 : Caractérisations les sels ajouté.

Nom de produit (sels)	La pureté (%)	La masse molaire (g /mol)	
Chlore de sodium (Na Cl)	Haut	58,44	
Chlorure de potassium (K Cl)	99	74,56	

↪ **Oxyde de lanthane La_2O_3**

L'oxyde de lanthane est un composé chimique de formule La_2O_3 . C'est le sesquioxyde du lanthane, une terre rare. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche cristallisée dans le système trigonal et le groupe d'espace $P3m1$.

↪ **Oxyde de fer Fe_2O_3**

L'oxyde de fer(III), également appelé oxyde ferrique et sesquioxyde de fer, est le composé chimique de formule Fe_2O_3 , où le fer a le nombre d'oxydation +III. C'est l'un des trois oxydes principaux du fer, les deux autres étant l'oxyde de fer(II).

↪ **L'oxyde de gadolinium(III) Gd_2O_3**

L'oxyde de gadolinium (III) anciennement appelé gadolina, est un composé inorganique, l'oxyde de gadolinium métallique Gd, de formule Gd_2O_3 c'est sous cette forme que l'on trouve le plus couramment le gadolinium dans la nature celui-ci faisant partie de la famille des terres rares.

II.3.2. Mélange et broyage

C'est l'une des étapes importantes du cycle de fabrication des solides à structures pérovskites. Une répartition homogène du précurseur est également obtenue lors de cette opération. La poudre est pesée selon la stœchiométrie fournie par l'équation de réaction. Le mélange est ensuite séché pendant 24 heures à 80°C dans l'étuve (température suffisante à dégagée l'acétone) [5].



Produit de départ.



Les sels (KCl et NaCl).

Broyage les produit avec les sels au milieu a cétonique pendant 5h dans mortier en verre.



Séchage dans l'étuve 24h à 80°C.

Fig.II-2 : Les étapes expérimentales de mélange et broyage.

II.3.3. Calcination

Le but de cette étape est de transformer le mélange de poudres en un matériau avec une composition et une phase cristalline bien définies. Pour faire, des échantillons de poudre placés dans un creuset en porcelaine ou en alumine soumis à un cyclage

thermique, au cours duquel ils vont réagir par le phénomène de diffusion en phase solide et former la phase pérovskite souhaitée.

La calcination de nos poudres est réalisée dans un four à air (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremenau) avec réglage programmable qui permet de régler les principaux paramètres du traitement thermique, qui affectent directement la formation des phases recherchées e : Vitesse de rampe (**2°/min**), température de calcination (**800°C, 1000°C et 1200°C**), durée plateau thermique (6h) et rampe de refroidissement [6].

Tableau II.4 : Conditions de calcination de poudre.

Température (°C)	Vitesse de chauffage (°C/min)	Temps de maintien (h)
800°C	2	6
1000°C	2	6
1200°C	2	6

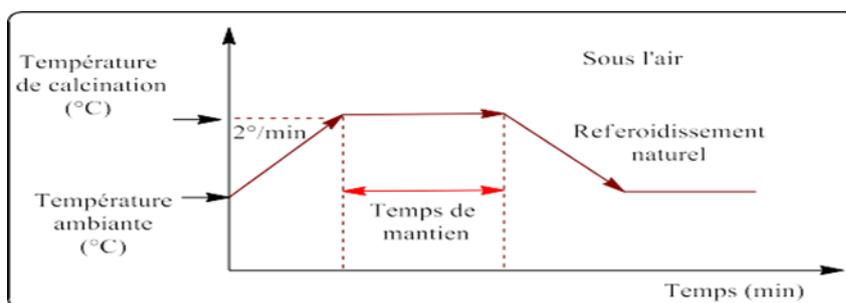


Fig. II-3 : schéma de cycle de calcination.

II.3.4. Re-broyage

Après traitement thermique, la poudre calcinée est re-broyée pour réduire la taille et l'uniformité des particules.

II.3.5. La Filtration (lavage)

De l'eau distillée chaude est utilisée pour séparer les sels ajoutés au matériau de départ, cette étape doit être testée en ajoutant du nitrate d'argent à l'eau filtrée.



Fig. II-4 : Nitrate d'argent.



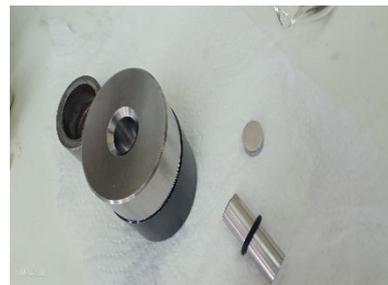
Fig.II-5 : Le processus de filtration.

II.3.6. La mise en forme

Après filtration, le produit filtré est placé dans une étuve pour sécher pendant quelques jours. L'échantillon a été granulé à l'aide d'une presse hydraulique.



Mesure de masse



Ajouté poudre dans molle



Forme des pastilles



Presse hydrostatique

Fig. II-6 : La préparation des pastilles.

II.3.7.Frittage

Le frittage est l'ultime étape du cycle d'élaboration du matériau céramique. Il peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants .

Ces transferts de la matière auront donc tendance à faire converger les surfaces entre les grains qui sont en tension, soit depuis la surface des grains, soit depuis le joint de grains.

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules favorisées par des contraintes internes en présence d'une phase liquide qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement. A plus haute température, il y a densification et élimination des porosités inter-granulaires. Par la suite, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints de grain [7].

Finalement concernant cette phase de frittage dans la préparation de la céramique, les différents paramètres influençant la qualité de la céramique doivent être optimisés. Ces paramètres sont la granulométrie de la poudre de départ, les additifs, l'état d'agglomération, la pression de compactage, le cycle de température (vitesse de montée, température et durée du palier), et l'atmosphère du frittage [8].

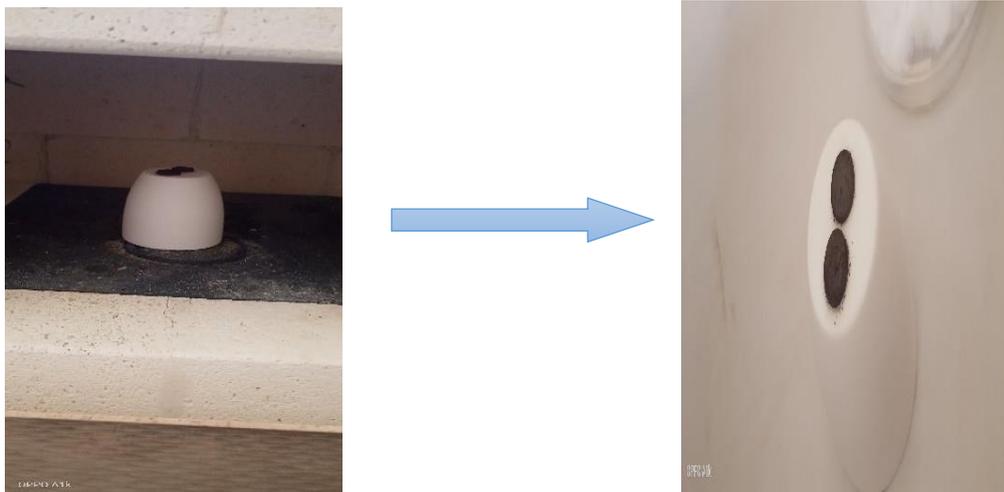


Fig.II-7 : les pastilles après le frittage.

II.4. Les Techniques de caractérisation (Analyses et appareillages)

A. Spectrométrie Infrarouge FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui peut révéler la nature des liaisons entre les atomes d'une molécule. Le principe de la méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par le matériau en fonction de la longueur d'onde lors de l'interaction entre le matériau et le rayonnement électromagnétique [9].

En science des matériaux, outre l'analyse de caractérisation, la spectroscopie infrarouge est utilisée pour comprendre les liaisons entre atomes, ou pour comprendre les substitutions qui s'y produisent. L'infrarouge peut également déduire l'évolution de ces matériaux par rapport à leur environnement, c'est-à-dire caractériser des composés qui ont été introduits dans le matériau, comme l'eau liée à des molécules ; dans ce cas, il s'agit de la forme -OH, qui culmine à 3000 cm^{-1} à proximité [10]. Ainsi, les vibrations fondamentales des molécules étudiées se situent dans le moyen infrarouge (4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}).

La méthode utilisée pour préparer la poudre est les pilules. Elle consiste à mélanger 0,001 g de l'échantillon à étudier avec 0,2 g de bromure de potassium (KBr) puis à comprimer le mélange sous haute pression pour former des granulés. L'analyse a ensuite été effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier. Certains modes de vibration et propriétés de liaison chimique peuvent être affectés par le rayonnement infrarouge [11].

Les composés à l'étude peuvent être identifiés en comparant les bandes spectrales infrarouges observées [12,13].

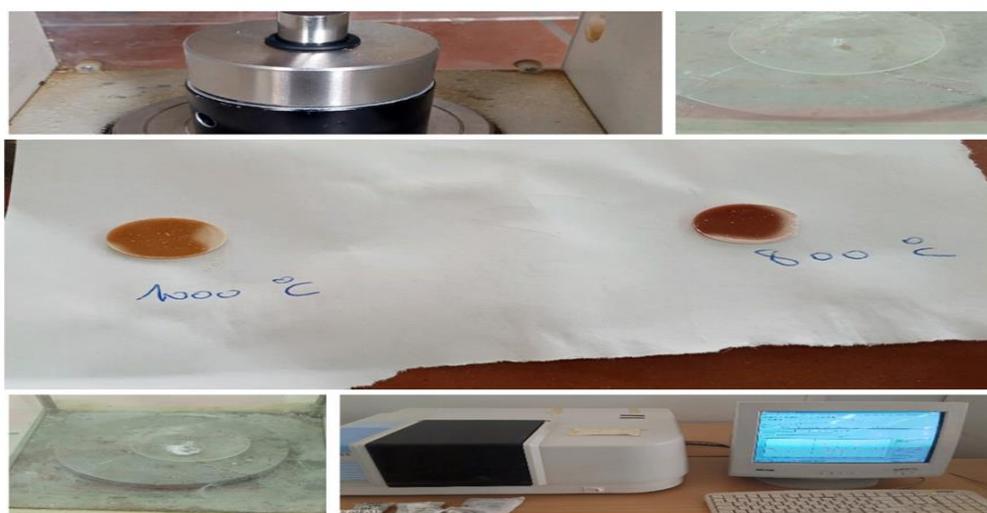


Fig. II-8 : Instrumentation de la spectroscopie infrarouge (type Shimadzu).

B. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X par des échantillons poly cristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou poly cristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline [14].

Principe :

L'analyse par diffraction des rayons X permet de connaître la structure du matériau, d'estimer la qualité de sa cristallisation et de déterminer la taille moyenne des cristallites.

En outre, elle permet l'identification des phases présentes dans le composé par comparaison avec les diagrammes répertoriés dans les fichiers J.C.P.D.F.

Son principe consiste à l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans de l'indice de Miller hkl) parallèle au support, en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon (Fig. II-8). Un faisceau de rayons est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de BRAGG [15] :

$$2 \cdot (hkl) \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Avec :

(hkl) : distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille.

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

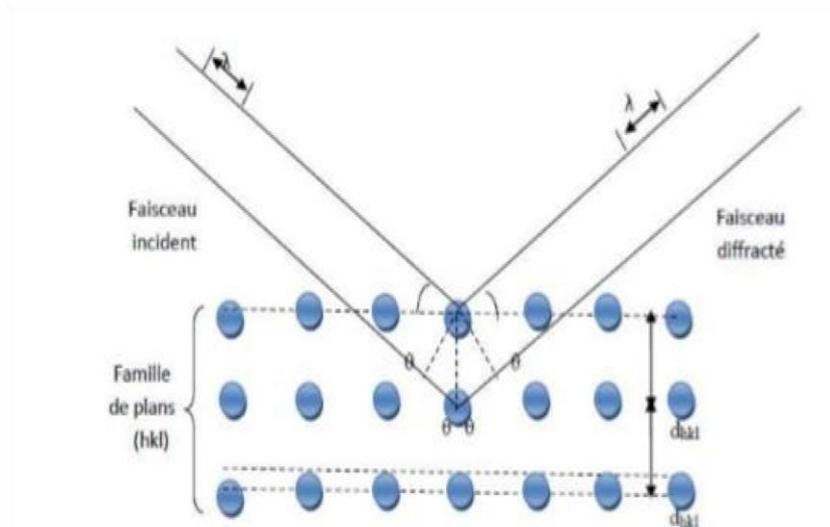


Fig.II-9 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

Dans ce travail, la technique de diffraction des RX est employée pour identifier la phase formée et déterminer sa structure cristalline sur une poudre frittée pour la composition $\text{La}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{FeO}_3$ ($x=25\%$ Gd) à l'aide d'un diffractomètre des RX (type **EMPYREAN 600**) en configuration Bragg /Brentano équipé d'un monochromateur arrière utilisant le rayonnement d'une anticathode de Cu avec une tension d'accélération de 45kV et un courant de 40mA, dans l'intervalle (20.0077 -79.9637) avec un pas de 0.0260 [°2 θ] au sein de l'unité de recherche **CRAPC** du laboratoire « PTAPC » de l'université de Laghouat (Fig.II-9).



Fig.II-10 : Diffractomètre à rayons X Empyrean.

C. Masse volumique (ρ) Ou densité (d)

La masse volumique est une grandeur physique généralement, représentée par la lettre rho « ρ ». On utilise aussi fréquemment la lettre latine « d ».

La masse volumique d'une céramique est un critère de qualité très important, compte tenu de l'impact direct de ce critère sur toutes les propriétés de la céramique. Elle dépend fortement de cycle de frittage.

Différentes techniques et instruments permettent de déterminer la masse volumique d'une pièce céramique par des méthodes directe ; comme le pycnomètre à Hélium et la technique de poussée d'Archimède [16].

La densité relative « D » ou compacité « C », définie par la relation (1)

$$d = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}} \quad (\text{eq.II. 1})$$

ρ_{th} : la densité théorique calculée à partir de la composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon, obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille, donc le volume théorique de celle-ci :

$$\rho_{\text{th}} = \frac{ZM}{VN_{\text{a}}} \quad (\text{eq.II.2})$$

Où : Z : le nombre de motifs par maille élémentaire.

M : la masse molaire du composé.

V : le volume de la maille élémentaire.

N_{a} : le nombre d'Avogadro.

En ce qui concerne la porosité, elle peut être calculée par la relation :

$$\text{Porosité (\%)} = 1 - \frac{\rho_{\text{corps}}}{\rho_{\text{ref}}} \times 100 \quad \dots\dots (\text{eq.II.3})$$



Fig.II-11 : balance électrique (mesure directe).

D. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse non destructive.

Le principe de la microscopie électronique à balayage s'appuie sur les interactions électron - matière. Le faisceau d'électrons émis par le canon du microscope, provoque lors de son impact un ensemble d'événements dans l'échantillon, tels que l'émission des électrons secondaires (rétrodiffusés et Auger), l'émission des rayons X, ...etc.

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour déterminer la morphologie des particules ainsi que leurs tailles. Le microscope électronique à balayage utilisé un microscope de type thermo scientifique. au sein de l'unité de recherche CRAPC de l'université de Biskra (**Fig.II-11**).



Fig.II-12 : Appareil MEB de type thermo scientific.

E. Spectroscopie d'absorption dans UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le Visible est une méthode de caractérisation très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [17].

Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité [18].

Le domaine spectral UV-Visible s'étend environ de 800 à 100 nm, Il est divisé en trois parties :

- Le visible : 800 nm - 400 nm.
- L'UV-proche : 400 nm - 200 nm.
- L'UV-lointain : 200 nm - 100 nm.

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .

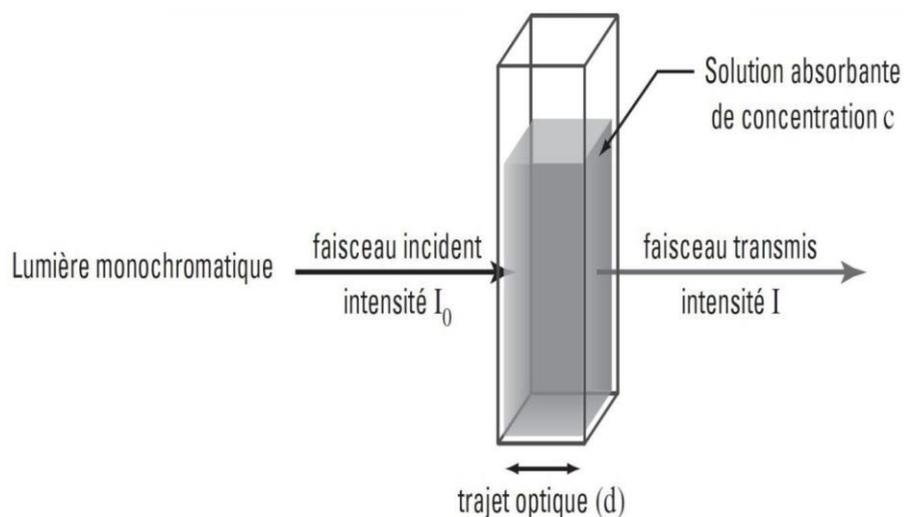


Fig.II-13 : Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance.

L'absorbance est définie comme suit : $A = \log (I_0/I) = -\log T$

T : est la transmittance définie par la relation suivante : $T = (I/I_0)$

Avec :

I_0 : Intensité lumineuse incidente.

I : Intensité lumineuse transmise.

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversée par la lumière).

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot \ell \cdot c$$

Avec :

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ϵ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité (**L/mol/cm**).

ℓ : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (**cm**).

C : Concentration de la substance absorbante (**mol/L**) [18].

La photocatalyse :

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui

des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement, il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur [20].

Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes :

- + Absorption de la lumière
- + Séparation de la paire électron-trou (migration vers la surface du matériau).
- + Réaction redox à la surface.
- + Désorption des produits intermédiaires et/ou finals de la surface catalytique.
- + Transfert des produits quittant le catalyseur.

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

Enfin, on ne peut parler des applications de la photocatalyse sans évoquer le cas de la dégradation des polluants de l'air et de l'eau [21]. Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent.

Je vais vous présenter quelques photos sur l'étude photocatalytique.

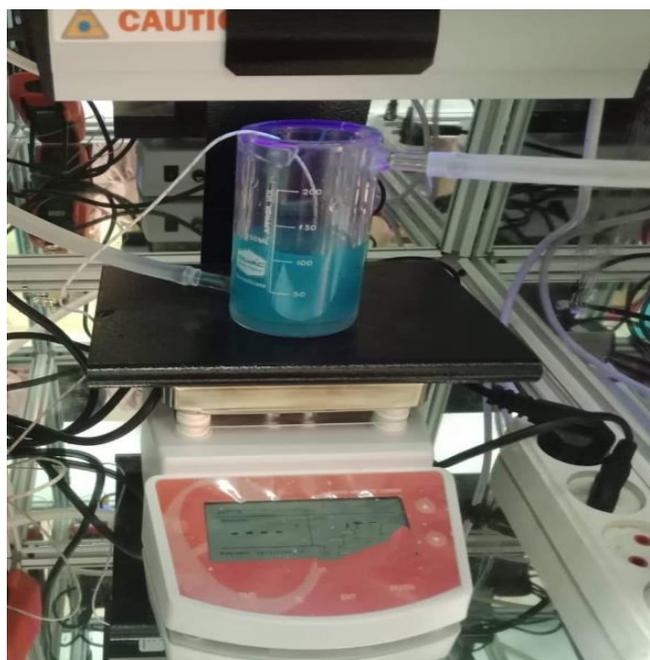


Fig.II-14 : photoréacteur.

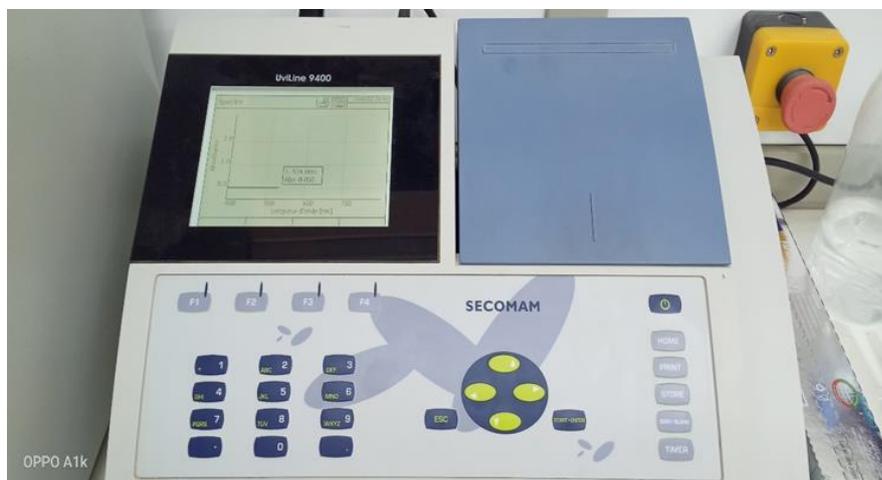


Fig.II-15 : Spectromètre UV-Visible de type UviLine 9400.



Fig.II-16 : Spectromètre UV-Visible de type "PerkinElmer UV Lambda 25".

Références

- [1] Cristian PERCA (2005), Structure cristalline et magnétique de pérovskites RBaMn_2O_6 - δ (où $\delta = 0$ et 0,5), thèse doctorat, Université Paris XI.
- [2] Cristian PERCA (2005), Structure cristalline et magnétique de pérovskites RBaMn_2O_6 - δ (où $\delta = 0$ et 0,5), thèse doctorat, Université Paris XI.
- [3] Z.NECIRA (2018). Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotrope de phase(FPM), Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux, Université de Biskra, Algérie.
- [4] T.KIMURA (2011). Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders. Keio University, Japan . Costas Sikalidis
- [5] A.Aydi (2005), Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO_3 - NaNbO_3 ($M = \text{Ba}, \text{Ca}$), thèse doctorat, Université Bordeaux 1.
- [6] A. Rousset (2000). Chimie douce et science des matériaux, Actualité chimique, 4,p.27-37.
- [7] B.Guiffard (1999), Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doctorat, INSA de Lyon.
- [8] J. Vasalek (1921), Phys. Rev, Vol 17, p. 475.
- [9] D. Skoog,(1989), Analisis Instrumental, Mc Graw Hill, México.
- [10] K.Ahlem, K.Sonia (2020), synthèse et caractérisation physico chimique des oxydes $\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, Mémoire de master, université de Biskra.
- [11] Bouchel W (2018), Synthèse et caractérisation et propriétés photo catalytiques des oxydes BaFe_2O_4 et CeO_2 , Mémoire de master, université de Biskra.
- [12] L. J. Bellamy (1960), The Infra-red Spectra of Complex Molecules, John Wiley, New York.
- [13] G. Socrates (1980), Infrared Characteristic Group Frequencies, Table and Charts. John Wiley, New York.

- [14] Kamel (2008), R. I. D. A. "Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M=Sr et Ce)." Diss. Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [15] S. Menakh (2010), Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine.
- [16] Burt, R. J. (1996). Leigh et CJ Pickett. J. Chem. Soc. Chem. Comm, 940.
- [17] Yarik S. Moussous L (2016), Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite/ TiO_2 , Mémoire de master, université de Bejaïa.
- [18] Kh Fardjallah (2017), Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes à base de Sr Sr (Fe, Ni, Al) O_3 , Mémoire de Master, Université de Biskra.
- [20] N FESSI (2018), Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering, Thèse de Doctorat, l'Université Claude Bernard Lyon 1.
- [21] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak (2009). Décontamination and disinfection of water by Solar photocatalysis : Récent overview and trends. Catalysis Today, 147 1-59.



Chapitre III

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude détaillée de l'influence de la méthode de synthèse par voie solide dit méthode des sels fondus (SF) sur les propriétés : morphologique, structurale et photocatalitique du composé orthoferrite dopé par gadolinium $\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{FeO}_3$. Nous exposons les différents résultats, obtenus principalement par MEB, DRX, UV-Visible, et leurs discussions et nous les comparons avec ceux du même composé synthétisé ultérieurement par la méthode classique conventionnelle (MC) [1].

Rappelons ici, que le composé orthoferrite, qui a été synthétisé et fritté à 1200°C suivant le protocole expérimental et les conditions opératoires détaillées dans le **chap. II** est nommé : LGFO (SF) et ce de la référence nommé **LGFO (MC)**.

III.2. Résultats et discussions

III.2.1. Caractérisation structurale par DRX

La pérovskite orthoferrite $\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{FeO}_3$ est la phase du matériau qui résulte du processus de calcination et de frittage de la poudre obtenue après réaction. L'identification de phase du matériau nécessite principalement une analyse de diffraction des rayons X (DRX). Ainsi, l'échantillon obtenu après traitement thermique, et qui a été soigneusement broyé, est caractérisé par son diffractogramme qui est enregistré dans le domaine angulaire $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ qui semble être suffisant pour l'identification de la phase orthoferrite recherchée.

La pérovskite orthoferrite $\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{FeO}_3$ est la phase du matériau qui résulte du processus de calcination et de frittage de la poudre obtenue après réaction. L'identification de phase du matériau nécessite principalement une analyse de diffraction des rayons X (DRX). Ainsi, l'échantillon obtenu après traitement thermique, et qui a été soigneusement broyé, est caractérisé par son diffractogramme qui est enregistré dans le domaine angulaire $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ qui semble être suffisant pour l'identification de la phase orthoferrite recherchée.

La figure.III-1, montre le diffractogramme de **LGFO (SF)** comparé au composé **LGFO (MC)** [1]. Il a été traité à l'aide du programme X'Pert HighScorePlus. L'indexation des raies est faite par comparaison avec les valeurs présentées dans le fichier JCPDS-PDF-2 du programme Search/Match relative à la composition : LaFeO_3 (JCPDS N° 98-015-3536) (conf. annexe).

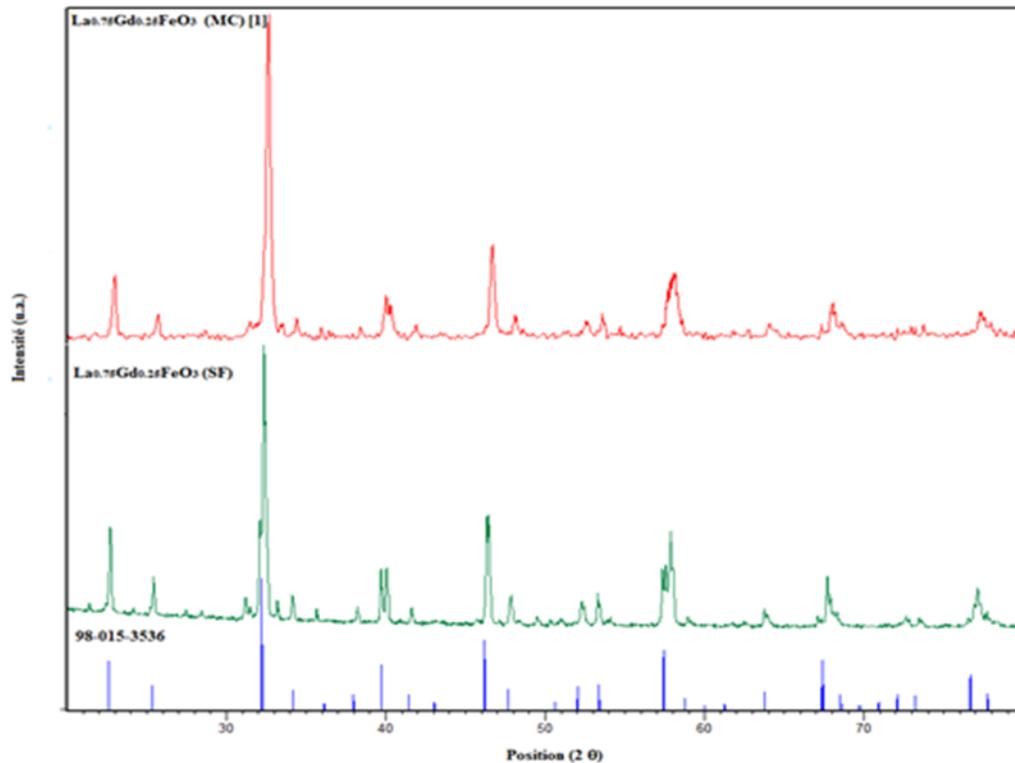


Fig.III-1 : Diffractogramme de la poudre du composé LGFO (SF) comparé au diagramme du LGFO(MC) [1] et à la fiche JCDS de référence.

Le résultat de DRX obtenu pour le composé $\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{FeO}_3$ (SF) comparé au $\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{FeO}_3$ (MC) nous a indiqué la formation de la phase pérovskite d'orthoferrite. Ceci confirme que notre méthode de préparation par les sels fondus nous a permis d'obtenir le composé désiré.

Il est important de noter que, quelques pics supplémentaires dans le domaine angulaire $[31^\circ\text{-}33^\circ]$ ont été observés pour les deux composés, préparés par SF ou MC, et qui sont peut-être dû au processus de frittage qui nécessite des températures plus élevés ($>1200^\circ\text{C}$) pour ce type de matériau [1].

Les pics de diffraction des poudres calcinés à 1200°C pourraient être indexés sur une structure orthorhombique avec le groupe spatial P_{bnm} . Les paramètres structuraux ont été affinés à l'aide du logiciel cerlef et sont récapitulés dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1 : Paramètres structuraux (phase, paramètres et volume de maille) pour le composé LGFO (SF) comparés à ceux de LGFO (MC).

Composition	Phase	a	b	c	Volume de la maille (Å) ³
LGFO(SF)	P _{bnm}	5,5756	7,8162	5,5355	241,24
LGFO(MC)[1]	P _{bnm}	5,3984	5,6253	7,6824	233,2962

D'après ce tableau on peut conclure que, la méthode de synthèse à voie solide par les sels fondus peut engendrée des changements microstructurales du matériau.

III.2.2. Caractérisation morphologique : Masse volumique « ρ »

Les résultats des mesures des masses volumiques expérimentales et théoriques, la compacité et la porosité du composé **LGFO** sont récapitulés dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2 : Valeurs des masses volumiques (expérimentales et théoriques), de la compacité et de la porosité de l'échantillon fritté à 1200°C, comparées avec celles de la référence [1].

Composition	Masse volumique Exp. $\rho_{\text{exp}} (\text{g/cm}^3)$	Masse volumique Thé. $\rho_{\text{th}}^* (\text{g/cm}^3)$	Compacité (densité relative) C = D _r (%)	Porosité (%)
LGFO (SF)	5,872~6	6,80913~7	~ 86,23	~ 0,1375
LGFO (MC) [1]	6,2353	7,0576	~ 88,34	~ 0,1165

De ce tableau, le premier constat concernant les résultats morphologiques obtenus pour le composé **LGFO** synthétisé par la méthode **SF** nous révèle qu'ils sont proches de ceux obtenus pour **LGFO** synthétisé par la méthode **MC** [1]. En fait, les deux méthodes peuvent être adaptées pour la synthèse par voie solide ce type de matériau.

III.2.3. Caractérisation microstructurale par MEB

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la distribution granulométrique dans le composé fritté (la forme et la taille des grains). Elle permet aussi d'évaluer qualitativement la présence de la porosité et les phases secondaires.

La figure III.2 présente le cliché correspond à notre composition comparée à celle de la référence [1] dans la figure III.3.

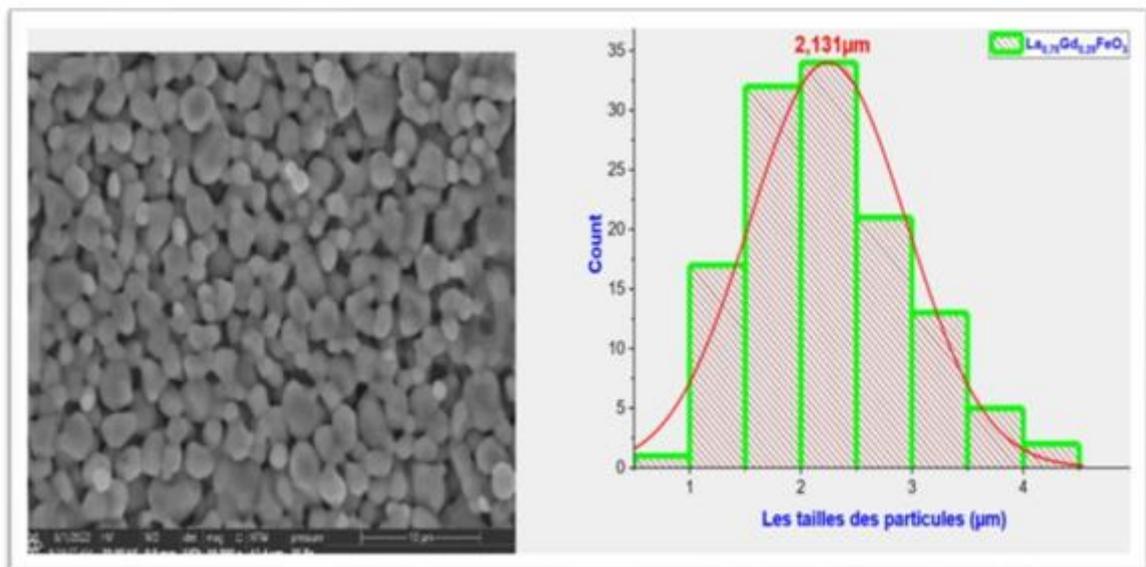


Fig.III-2 : Micrographie de MEB pour le composé LGFO (SF) calciné à 1200°C avec l'histogramme de la taille des particules.

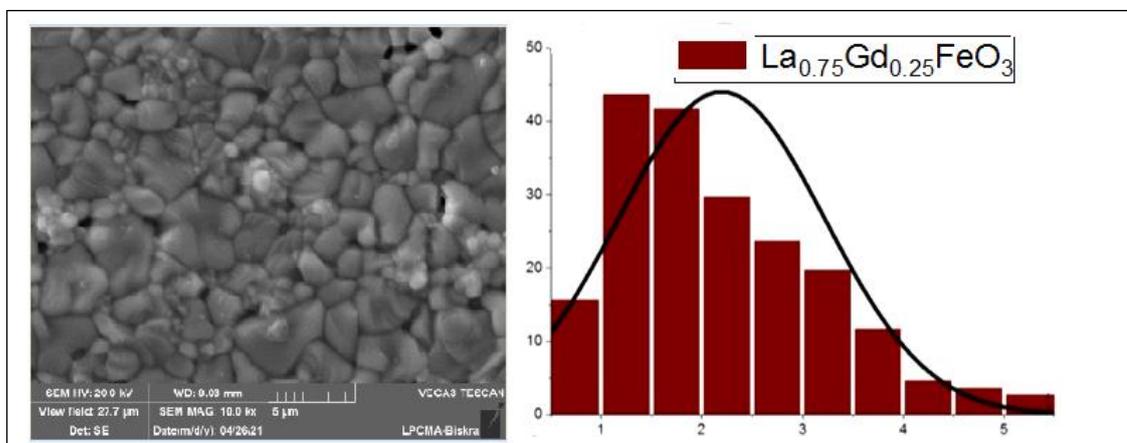


Fig.III-3 : Micrographie de MEB pour le composé LGFO (MC) calciné à 1200°C avec l'histogramme de la taille des particules [1].

À partir de la figure III.2, qui affiche l'histogramme de la taille des particules de $\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{FeO}_3$ (LGFO (SF)), nous concluons que, ce composé est constituée de grains avec des tailles moyennes différentes mais de forme plus ou moins sphérique montrant ainsi, une similarité et homogénéité dans la distribution granulométrique.

Les tailles moyennes des grains de LGFO (SF), calculées par un logiciel d'analyse de distribution granulométrique (logiciel ImageJ)[2] , sont comprises entre $0,78\mu\text{m}$ - $4,149\mu\text{m}$, comparant à celles de LGFO (MC) qui sont entre $0,694\mu\text{m}$ - $5,134\mu\text{m}$. Ceci nous laisse dire, que la synthèse de LGFO par la méthode des sels fondus, peut améliorer la microstructure de l'orthoferrite et ce dont nous avons besoin pour améliorer la surface spécifique du composé qui fait augmenté la réactivité photocatalitique du matériau. Cette tendance, qui est en bon accord avec des études précédentes [3], va être confirmé dans la suite par les résultats de teste phothocatalitique.

III.2.4.Caractérisations spectroscopiques par FTIR

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge (FTIR) n'est qu'une analyse complémentaire qui nous renseigne une autre fois sur la formation de la phase LGFO.

La figure III.4 illustre le résultat de cette analyse dans l'intervalle comprise entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ de LGFO (SF) comparé à ce de LSFO (MC) [1] dans la figure III.5, utilisant le spectromètre FTIR et on traitant l'échantillon avec KBr.

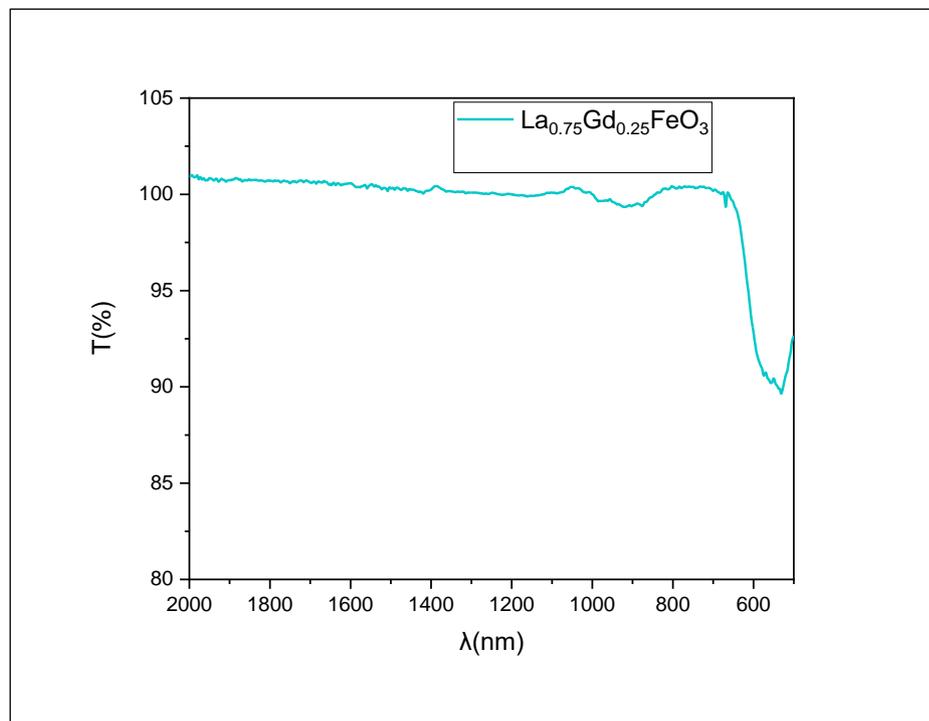


Fig.III-4 : Spectre FTIR du composé LGFO (SF).

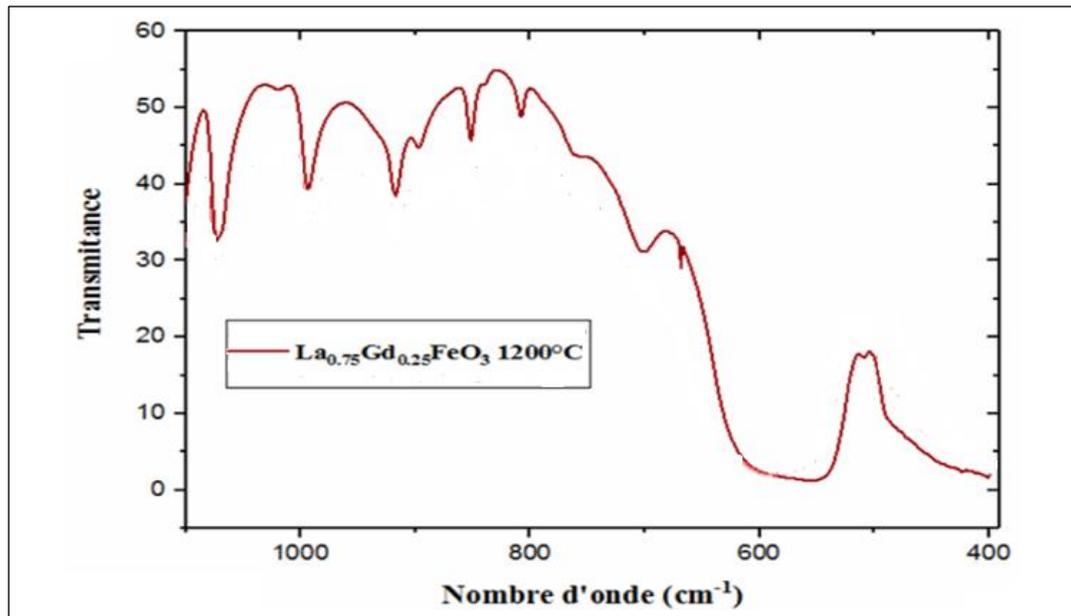


Fig.III-5 : Spectre FTIR du composé LGFO (MC) [1].

Le premier constat sur la figure au-dessous (Fig.III-4) correspond au spectre IR de **LGFO (SF)**, montre les bandes les plus importantes qui s'étendent de **700 cm^{-1} à 400 cm^{-1}** . Ces bandes d'absorption ont été attribuées et assignées aux vibrations d'étirement antisymétrique dans la liaison **Fe–O–Fe** de **FeO₆**, un octaèdre régulier qui assignent la phase pérovskite (**ABO₃**) des orthoferrites de lanthane. Ces données **FTIR** de **LGFO (SF)** sont cohérentes avec les valeurs de la littérature [4,5]

Le deuxième constat sur le spectre **IR** de **LGFO (SF)** comparé au spectre de **LGFO (MC)**, nous laisse dire que le pic correspondant à l'échantillon synthétisé par la méthode des sels fondus, est estimable et bien localisé que ce de l'échantillon synthétisé par la méthode classique.

III.2.5. Caractérisation photocatalitique

Dans cette partie, on a essayé d'évaluer l'activité photocatalitique du composé **LGFO (SF)**, sur la dégradation d'un des colorants organiques choisie ; le bleu de méthylène (**BM : C₁₆H₁₈ClN₃S**), sous l'effet de la lumière d'une **lampe UV (LAMPE UV 6W, 365nm, 220v)** et la comparée par celle du composé **LGFO (MC)** étudiée sous l'effet de la lumière solaire (**UV-soleil**).

* Préparation des solutions

Avant d'entamer les testes potocatalitiques de notre catalyseur (**LGFO (SF)**) sur le colorant organique **BM** choisie, une solution mère de ce dernier doit être préparée de **20**

mg/l. Elle est préparée par dissolution de sel dans l'eau distillée puis analysée par spectroscopie **UV-Vis** dans le domaine de visible (**400nm-800nm**). Le spectre d'absorption du **BM** est présenté sur la figure III-6.

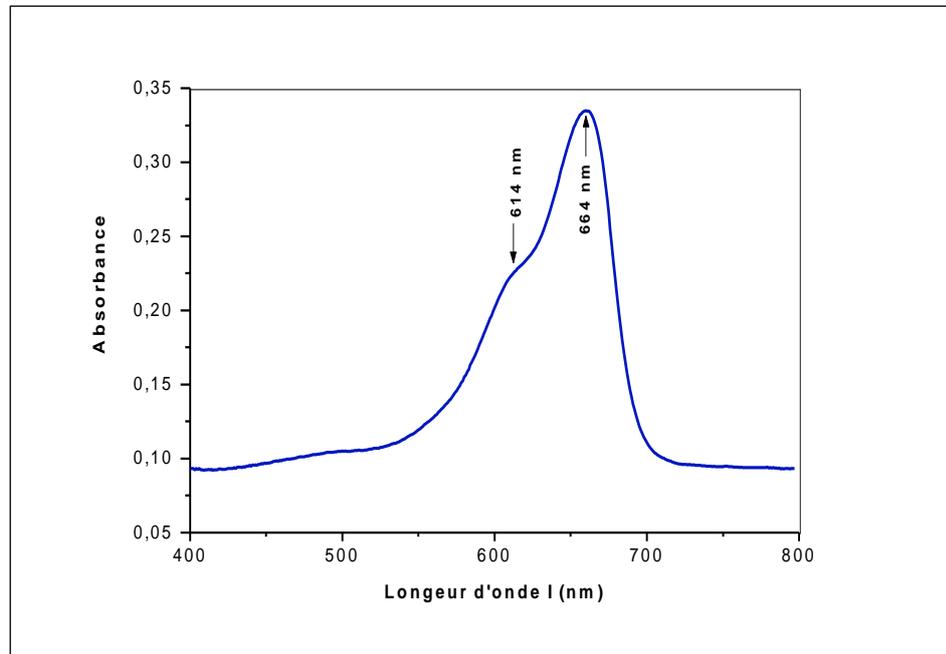


Fig.III-6 : Spectre UV-Vis de bleu de méthylène de concentration 20 mg/L.

De la figure au-dessus, on a approximativement localisé les deux principaux pics d'absorption de **BM** : à **614 nm** et **664nm**.

Par la suite, pour les testes photocatalitiques, des solutions filles (**cinq solutions**) ont été préparées par dilution de la solution mère de **BM** (tableau III.3 et figure III-7).

Tableau III.3 : Solution filles préparées par dilution de la solution mère de BM.

V (ml)	2	3	4	5	6
C (mg/l)	0,8	1,2	1,6	2	2,4



Fig. III-7 : Solution mère et solutions filles de BM préparées pour les testes photocatalitiques.

Pour choisir la solution fille qui va être dégradée par notre catalyseur, les cinq solutions filles ont été testées par l'appareil UV-Visible afin de déterminer leurs absorbances. Le tableau III.4 présente les résultats de ce test.

Tableau III.4 : Valeurs de l'absorbance des solutions filles de BM.

C (mg/L)	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
Absorbance	0,2236	0,257	0,3635	0,4395	0,561

* Testes photocatalitiques

Afin de tester l'efficacité de notre composé synthétisé par (SF) sur la dégradation de BM sous l'effet de la lampe UV, on a suivi le protocole expérimental suivant :

- ↪ Dispersion de **105,3mg** de catalyseur **LGFO (SF)** dans **50 ml** de la solution aqueuse de **BM** (de **2,4 mg.L⁻¹**, conf. Tab.III.4).
- ↪ Agitation manuelle du mélange pendant **10min**.
- ↪ Réaction de dégradation sous lumière de la cellule photoréacteur (conf. chap II) pendant **90 min**.
- ↪ Prélèvement de **5 ml** de la solution mélangée tous les **15 min**.

- ↪ Centrifugation (**3000 tours par minute**) pendant **15 min** .
- ↪ Déposition des six tubes de prélèvement dans un b cher contenant l'eau froide.
- ↪ Analyse **UV-Vis** de tous les solutions afin de déterminer les spectres d'absorption de **BM**.

Rappelons que, l'efficacité photocatalitique du composé est estimée par le pourcentage de dégradation qui est calculé par la relation [9] :

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

Où, A_0 : absorbance normalisée initiale du colorant BM.

A_t : absorbance normalisée finale du colorant BM avec photocatalyseur après irradiation UV.

La figure III-9, illustre les solutions aqueuses avec catalyseur (**LGFO(SF)**) après teste de dégradation de **BM** sous **lampe UV**.



Fig. III-9 : Solutions aqueuses avec catalyseur (LGFO(SF)) après teste de dégradation de BM sous lampe UV.

La figure III.10, montre l'évolution temporelle du spectre d'absorption de BM et de notre composé **LGFO (SF)** en tant que photocatalyseur.

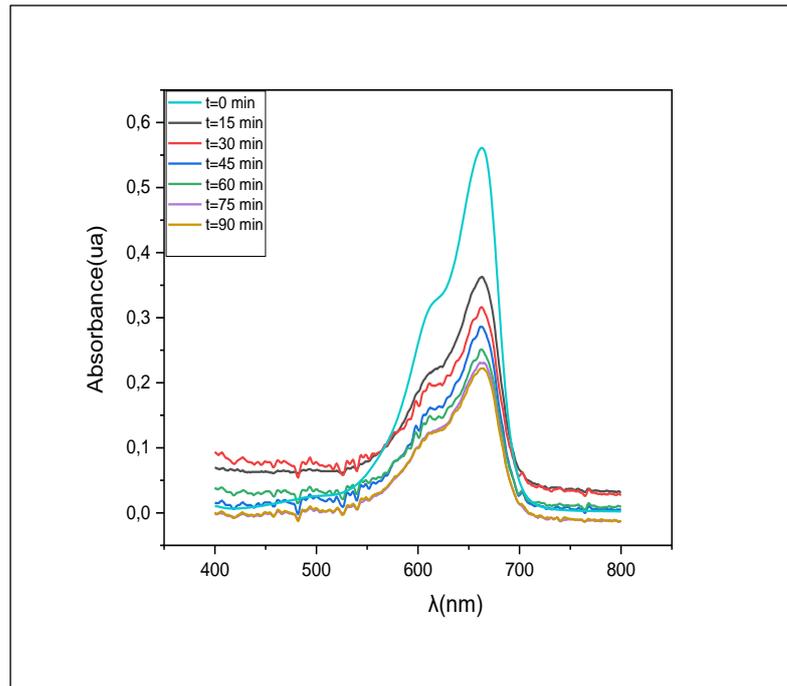


Fig.III-10 : Évolution temporelle du spectre d'absorption de BM utilisant le catalyseur LGFO (SF).

La figure III.11, montre le pourcentage temporel de dégradation de **BM** par le photocatalyseur (**LGFO(SF)**) comparant à celle du **LGFO(MC)**.

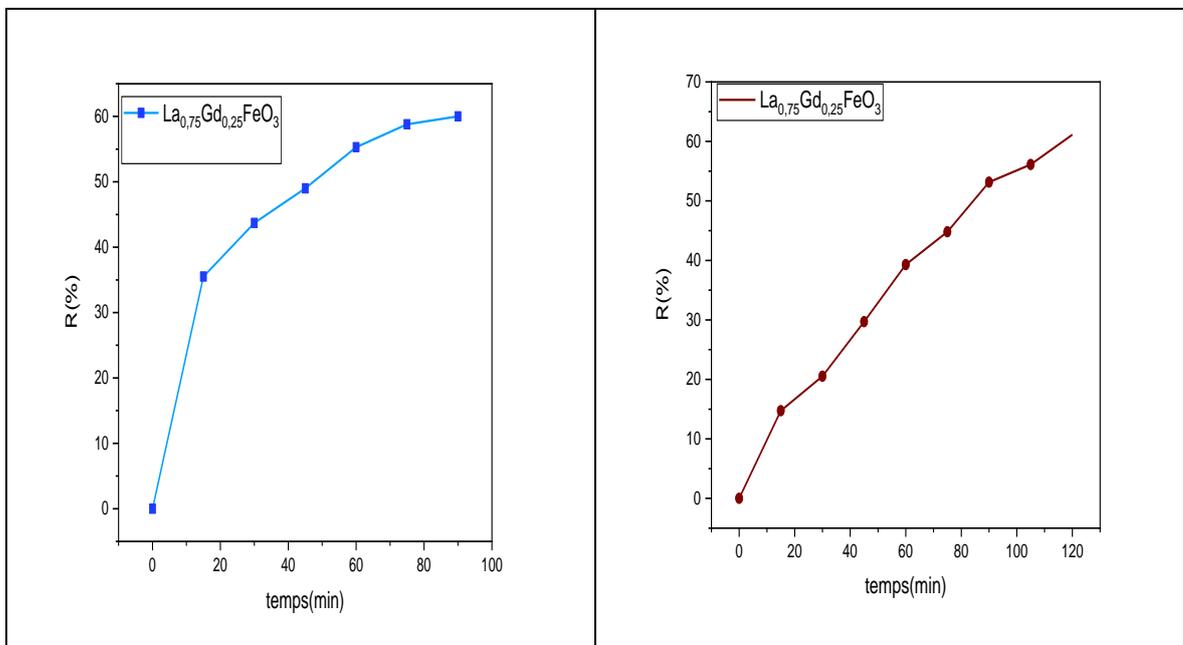


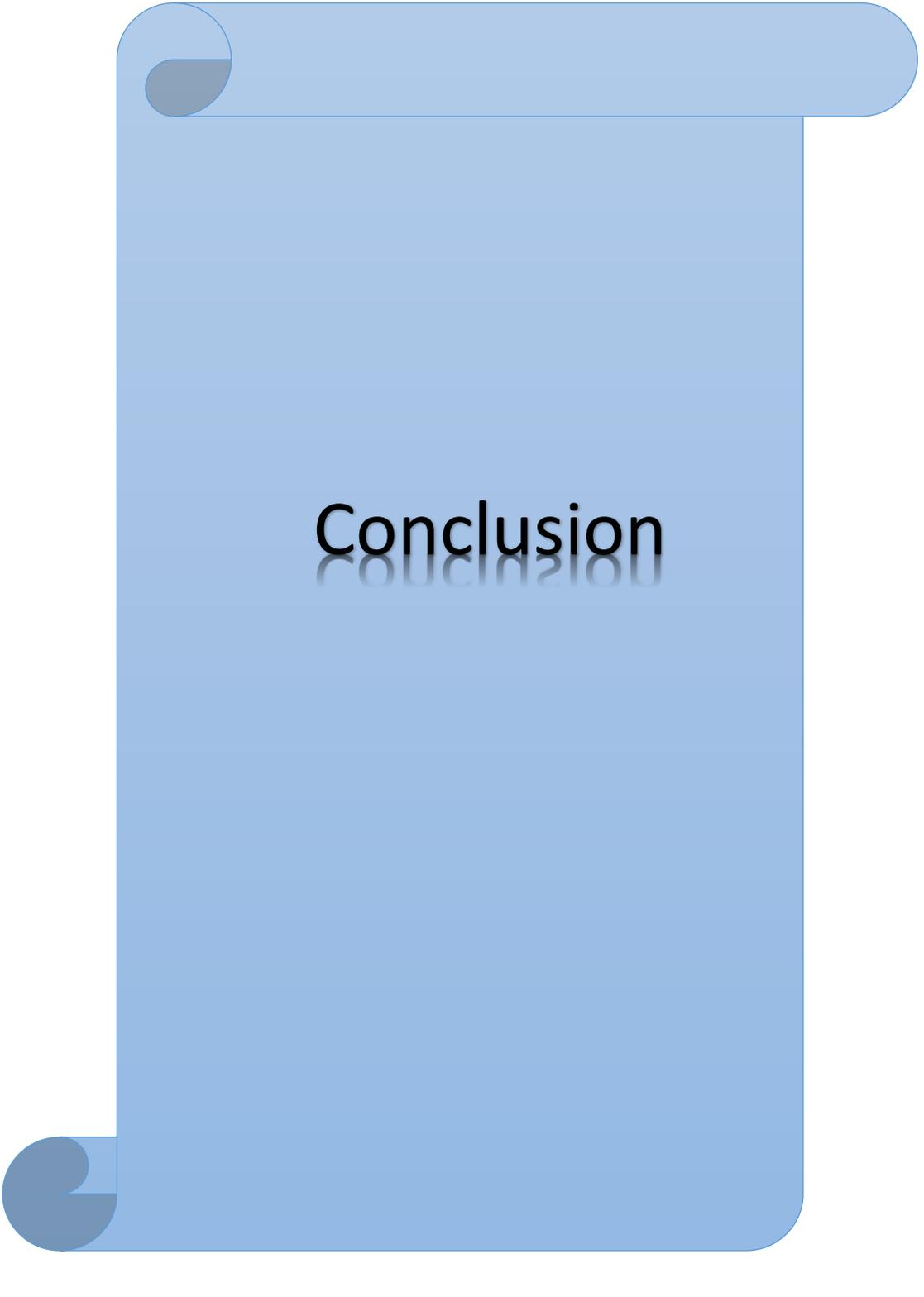
Fig. III-11 : Pourcentage temporel de dégradation de BM par le catalyseur : LGFO (SF) et le catalyseur LGFO (MC)[1].

On constate que, le pourcentage de dégradation est plus élevé par le catalyseur **LGFO (SF)** que par le catalyseur **LGFO (MC)**. Le catalyseur **LGFO (SF)** a pu dégrader le colorant **BM** seulement pendant **90min** comparant à **LGFO (MC)** qui l'a dégradé dans **135min**.

De cet effet, on peut conclure que, l'orthoferrite **LGFO(SF)** synthétisé par la méthode à voie solide des sels fondus a montré une efficacité photocatalytique supérieure à celle de l'orthoferrite **LGFO** synthétisé par la méthode conventionnelle [1] dans la photodégradation de **BM**. Ceci nous laisse penser qu'il pourrait être utilisé comme photocatalyseur visible pour dégrader divers polluants organiques.

Références

- [1] D.chaima,S.hassina (2021) , Étude de pérovskites semi-conductrices et leur application dans le domaine de capteurs de gaz : le composé $\text{La}_{1-x}\text{MxFeO}_3$ dopé, mémoire de master, Université de Biskra,Algéria.
- [2] Qing Lin, Jianmei Xu, Fang Yang, Xingxing Yang and Yun He.(2018).The influence of Ca substitution on LaFeO_3 nanoparticles in terms of structural and magnetic properties, *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, Vol. 16(1S) 17–25.
DOI: 10.1177/2280800017753948
- [3] Francesca Bortolani, Robert A. Dorey (2010), Molten salt synthesis of PZT powder for direct write inks, *Journal of the European Ceramic Society*.
- [4] Li J, Kou X, Qin Y (2002). Microstructure and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ nanoparticles. *Phys Status Solidi* ; 191: 255–259.
- [5] Abdel-Khalek EK and Mohamed HM (2013). Synthesis, structural and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ prepared by the co-precipitation method; 222: S57-S6
- [6] Abdel-Khalek EK and Mohamed HM (2013). Synthesis, structural and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ prepared by the co-precipitation method; 222: S57-S6
- [7] Nakamoto, K. (1970). Infrared spectra of inorganic and coordination compounds.New York: 2nd Edition, Wiley Interscience Publication, 436-445.
- [8] Liu, Q., You, Z., Zeng, S. J., & Guo, H. (2016). Infrared properties of Mg-doped LaFeO_3 prepared by sol–gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80(3), 860–866. doi:10.1007/s10971-016-4141-x.
- [9] Vishwajit M. Gaikwad, Javed R. Sheikh, SmitaA. Acharya (2015).Investigation of photocatalytic and dielectric behavior of LaFeO_3 nanoparticles prepared by microwave-assisted sol–gel combustion route, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* · DOI 10.1007/s10971-015-3746-9.

A blue scroll graphic with a white background. The scroll is unrolled, showing a white rectangular area in the center. The word "Conclusion" is written in a bold, black, sans-serif font in the center of the white area. The scroll has rounded corners and a slight shadow effect, giving it a three-dimensional appearance.

Conclusion

Conclusion générale

À travers le temps, les oxydes orthoferrites de lanthane LaFeO_3 (LFO) ont attirés l'attention de plusieurs chercheurs pour leurs propriétés physico-chimiques et photocatalitiques particulières. Ils sont potentiellement utilisés dans de nombreux domaines tels que, les capteurs de gaz, les électrodes de piles à combustible à oxyde solide, les catalyseurs, etc.. Leurs propriétés découlent de leur microstructure qui, elle-même, est entièrement déterminée par le procédé d'élaboration. Ainsi le bon choix du processus de formation du matériau recherché est un objectif primordial.

Pour atteindre cet objectif, nous avons opté d'élaborer la pérovskite orthoferrite dopée au gadolinium de formule générale: $\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{FeO}_3$, nommée LGFO par un nouveau procédé à voie solide dit des sels fondus (SF) et de faire une étude comparative avec les résultats trouvés antérieurement sur le même composé synthétisé par le procédé à voie solide dit conventionnelle (MC).

L'influence du nouveau procédé (SF) sur les différentes caractéristiques : morphologique, structurale et photocatalitique de LGFO a été systématiquement étudiée par différentes méthodes d'analyses telles que, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie par FTIR et UV-Visible et les tests photocatalitiques.

Les résultats ainsi obtenus, nous ont révélés que;

- ✓ par la méthode de synthèse des sels fondus (SF), comme par la méthode de synthèse conventionnelle (MC), on peut aboutir à la phase pérovskite orthoferrite bien cristallisée mais à des températures très élevées ($\geq 1200^\circ\text{C}$). Le composé LGFO cristallise dans la structure pérovskite de symétrie orthorhombique avec une microstructure homogène et uniforme comprise entre $0,78\mu\text{m}$ - $4,149\mu\text{m}$, comparant à celles de LGFO (MC) qui sont entre $0,694\mu\text{m}$ - $5,134\mu\text{m}$. Ceci nous laisse dire, que la synthèse de LGFO par la méthode SF, peut améliorer la microstructure de l'orthoferrite et ce dont nous avons besoin pour améliorer la surface spécifique du composé qui fait augmenter la réactivité photocatalitique du matériau.
- ✓ l'étude de l'activité photocatalytique de notre composé concernant la dégradation d'un colorant organique (BM) nous a révélée que, l'orthoferrite LGFO, synthétisée par

la méthode des sels fondus a montré une efficacité photocatalytique supérieure à ce synthétisé par la méthode conventionnelle. Ceci nous laisse près dire qu'il pourrait être utilisé efficacement pour dégrader divers polluants organiques.

En perspective, ce travail de fin d'étude, qui à été suivie par un stage de courte durée au niveau de l'entreprise des industries du câble de Biskra (ENICAB), vise à faire une étude sur les déchets organiques polluants de cette entreprise et trouver des solutions radicales pour s'en débarrasser. L'activité de recherche sur ce thème reste toujours aussi importante en privilégiant plusieurs axes.

Date: 19/06/2022 Time: 11:22:44

File: La0.75Gd0.25FeO3

User: NewUser

Name and formula

Reference code: 98-015-3536
Compound name: Lanthanum Ferrate(III)
Common name: Lanthanum Ferrate(III)
Chemical formula: $\text{Fe}_1\text{La}_1\text{O}_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: P n m a
Space group number: 62
a (Å): 5,5600
b (Å): 7,8500
c (Å): 5,5510
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 6,66
Volume of cell (10⁶ pm³): 242,28
Z: 4,00
RIR: 8,33

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/10/2006
Modification Date: 30/12/1899
Original ICSD space group: PNMA. X-ray diffraction (powder)
Structure type: GdFeO3. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied
Structure type: GdFeO3
Recording date: 10/1/2006
ANX formula: ABX3
Z: 4
Calculated density: 6.66
R value: 0.0137
Pearson code: oP20
Wyckoff code: d c2 b
Structure TIDY: TRANS Origin 1/2 1/2 0
Publication title: Synthesis of perovskite-type (La_{1-x}Cax) Fe O3 (0 ≤ x ≤ 0.2) at low temperature
ICSD collection code: 153536
Structure: GdFeO3
Chemical Name: Lanthanum Ferrate(III)
Second Chemical Formula: La (Fe O3)

References

Date: 19/06/2022 Time: 11:22:44

File: La0.75Gd0.25FeO3

User: NewUser

Structure: Yamaguchi, O.;Hirota, K.;Masunaga, Y.;Taguchi, H., *Materials Research Bulletin*, **40**, 773 - 780, (2005)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	4,53231	19,571	0,2
2	1	0	1	3,92833	22,617	13,8
3	0	2	0	3,92500	22,636	7,4
4	1	1	1	3,51301	25,332	3,3
5	2	0	0	2,78000	32,173	24,3
6	1	2	1	2,77657	32,214	100,0
7	0	0	2	2,77550	32,226	24,7
8	2	1	0	2,62053	34,189	2,3
9	2	0	1	2,48570	36,106	0,2
10	1	0	2	2,48329	36,142	0,2
11	2	1	1	2,36974	37,938	0,1
12	1	1	2	2,36764	37,973	1,3
13	0	3	1	2,36688	37,986	0,5
14	2	2	0	2,26860	39,699	11,2
15	0	2	2	2,26616	39,743	11,8
16	1	3	1	2,17777	41,429	1,3
17	2	2	1	2,10000	43,038	0,4
18	1	2	2	2,09854	43,069	0,2
19	2	0	2	1,96416	46,180	27,9
20	0	4	0	1,96250	46,221	15,0
21	2	1	2	1,90542	47,690	2,4
22	2	3	1	1,80218	50,609	0,2
23	1	3	2	1,80126	50,637	0,4
24	0	1	3	1,80098	50,645	0,0
25	3	0	1	1,75794	51,976	0,7
26	2	2	2	1,75650	52,022	2,6
27	1	4	1	1,75561	52,050	3,2
28	3	1	1	1,71545	53,364	3,8
29	1	1	3	1,71334	53,435	0,6
30	3	2	1	1,60437	57,387	15,8
31	2	4	0	1,60326	57,431	9,6
32	1	2	3	1,60264	57,455	20,4
33	0	4	2	1,60239	57,465	9,9
34	2	3	2	1,57085	58,730	0,8
35	3	0	2	1,54130	59,970	0,0
36	2	0	3	1,54034	60,011	0,1
37	1	4	2	1,53973	60,038	0,0
38	3	1	2	1,51242	61,237	0,2
39	2	1	3	1,51151	61,277	0,0
40	0	5	1	1,51074	61,312	0,1
41	3	3	1	1,45921	63,726	1,9
42	1	5	1	1,45788	63,791	0,2
43	3	2	2	1,43465	64,949	0,0
44	2	2	3	1,43387	64,989	0,0
45	4	0	0	1,39000	67,307	3,0
46	2	4	2	1,38828	67,402	14,4
47	0	0	4	1,38775	67,431	3,6
48	4	1	0	1,36871	68,498	1,3
49	2	5	0	1,36706	68,593	0,2
50	4	0	1	1,34837	69,679	0,1
51	1	0	4	1,34644	69,794	0,1
52	4	1	1	1,32891	70,852	0,0
53	3	3	2	1,32803	70,905	0,2

Date: 19/06/2022 Time: 11:22:44

File: La0.75Gd0.25FeO3

User: NewUser

54	2	5	1	1,32740	70,944	0,1
55	1	1	4	1,32706	70,965	0,4
56	4	2	0	1,31026	72,016	0,3
57	3	4	1	1,30942	72,069	0,7
58	1	4	3	1,30848	72,129	1,4
59	0	2	4	1,30838	72,136	0,6
60	3	1	3	1,29160	73,224	1,2
61	4	2	1	1,27522	74,321	0,0
62	1	2	4	1,27359	74,433	0,0
63	4	0	2	1,24285	76,601	2,7
64	3	2	3	1,24214	76,653	5,9
65	2	0	4	1,24164	76,689	3,2
66	1	6	1	1,24130	76,714	7,3
67	4	1	2	1,22756	77,733	1,5
68	2	5	2	1,22637	77,822	0,7
69	3	4	2	1,21215	78,912	0,0
70	2	4	3	1,21168	78,948	0,0
71	4	3	1	1,19859	79,982	0,0
72	1	3	4	1,19724	80,091	0,3
73	0	5	3	1,19713	80,100	0,0
74	4	2	2	1,18487	81,101	0,9
75	2	2	4	1,18382	81,187	1,4
76	0	6	2	1,18344	81,219	0,9
77	3	3	3	1,17100	82,267	1,1
78	1	5	3	1,17031	82,325	0,2
79	2	6	1	1,15775	83,417	0,0
80	1	6	2	1,15751	83,438	0,0
81	4	4	0	1,13430	85,546	2,7
82	0	4	4	1,13308	85,661	3,4
83	4	3	2	1,12265	86,651	1,6
84	2	3	4	1,12176	86,737	0,4
85	4	4	1	1,11134	87,757	0,0
86	3	0	4	1,11085	87,805	0,0
87	1	4	4	1,11026	87,864	0,0
88	4	1	3	1,10038	88,859	0,0
89	3	1	4	1,09989	88,909	0,2
90	2	5	3	1,09952	88,947	0,1
91	0	1	5	1,09926	88,973	0,0
92	5	0	1	1,09034	89,898	0,1

Structure

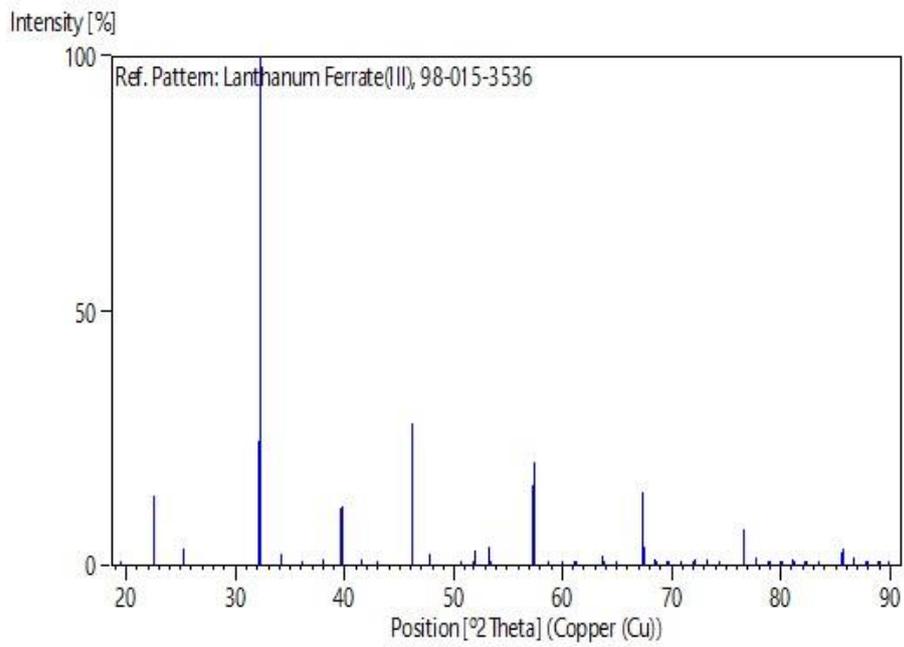
No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,21300	0,03500	0,28400	0,5500	1,0000	8d
2	O2	O	0,51200	0,25000	0,56600	0,6000	1,0000	4c
3	FE1	Fe	0,00000	0,00000	0,00000	0,2600	1,0000	4a
4	LA1	La	0,47200	0,25000	0,00700	0,5000	1,0000	4c

Stick Pattern

Date: 19/06/2022 Time: 11:22:44

File: La0.75Gd0.25FeO3

User: NewUser



Application de CELREF Version 3. 19/06/2022 12:47:47

 Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

----- :

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	5.5756	7.8162	5.5355	90.00	90.00	90.00	241.24
0	0	1	1	1	0	0	0	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	2	0	22.7274	22.7274	22.7547	-0.0273
1	1	1	25.4440	25.4440	25.3767	0.0673
2	0	0	32.1037	32.1037	32.1081	-0.0044
0	0	2	32.3637	32.3637	32.3471	0.0166
2	1	0	34.1624	34.1624	34.1481	0.0143
0	3	1	38.2215	38.2215	38.1787	0.0428
2	2	0	39.7409	39.7409	39.7165	0.0244
1	3	1	41.6189	41.6189	41.5957	0.0232
2	3	0	47.8254	47.8254	47.7840	0.0414
3	1	1	53.2950	53.2950	53.3016	-0.0066
3	2	1	57.3560	57.3560	57.3688	-0.0128
2	4	0	57.5587	57.5587	57.6070	-0.0483
3	3	1	63.7529	63.7529	63.7722	-0.0193
0	0	4	67.6905	67.6905	67.7103	-0.0198
1	6	1	77.1355	77.1355	77.1446	-0.0091

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0340

$\sqrt{\text{Sum}(2\text{Th O-C})^2/\text{Nref}}$: 0.0304

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	5.5756	7.8162	5.5355	90.00	90.00	90.00	241.24
0.0000	0.00000	0.0020	0.0025	0.0022	0.000	0.000	0.000	0.151

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
---	---	---	----------	---------------	-----------	-------

0	2	0	22.7274	22.7274	22.7546	-0.0272
---	---	---	---------	---------	---------	---------

1	1	1	25.4440	25.4440	25.3766	0.0674
---	---	---	---------	---------	---------	--------

2	0	0	32.1037	32.1037	32.1081	-0.0044
---	---	---	---------	---------	---------	---------

0	0	2	32.3637	32.3637	32.3469	0.0168
---	---	---	---------	---------	---------	--------

2	1	0	34.1624	34.1624	34.1481	0.0143
---	---	---	---------	---------	---------	--------

0	3	1	38.2215	38.2215	38.1786	0.0429
---	---	---	---------	---------	---------	--------

2	2	0	39.7409	39.7409	39.7164	0.0245
---	---	---	---------	---------	---------	--------

1	3	1	41.6189	41.6189	41.5955	0.0234
---	---	---	---------	---------	---------	--------

2	3	0	47.8254	47.8254	47.7839	0.0415
---	---	---	---------	---------	---------	--------

3	1	1	53.2950	53.2950	53.3015	-0.0065
---	---	---	---------	---------	---------	---------

3	2	1	57.3560	57.3560	57.3687	-0.0127
---	---	---	---------	---------	---------	---------

2	4	0	57.5587	57.5587	57.6069	-0.0482
---	---	---	---------	---------	---------	---------

3	3	1	63.7529	63.7529	63.7721	-0.0192
---	---	---	---------	---------	---------	---------

0	0	4	67.6905	67.6905	67.7098	-0.0193
---	---	---	---------	---------	---------	---------

1	6	1	77.1355	77.1355	77.1444	-0.0089
---	---	---	---------	---------	---------	---------

$\sqrt{\text{Sum}(2\text{Th O-C})^2/(\text{Nref}-\text{Npar})}$: 0.0340

$\sqrt{\text{Sum}(2\text{Th O-C})^2/\text{Nref}}$: 0.0304