



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté Des Sciences Exactes Et Des Science De La Nature et de la Vie
Département Des Science De La Nature

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

DJEZZAR DOUNIA

Le : 02/06/2025

Étude des propriétés photocatalytiques d'un oxyde mixte

Jury :

Mme Malika abba	MCA	Université Med Khider Biskra	Présidente
Mme Ouarda Tebermacine	MCB	Université Med Khider Biskra	Examinatrice
Mme Ilham CHADLI	MCB	Université Med Khider Biskra	Promotrice

Année universitaire : 2024-2025

REMERCIEMENTS

*Au début et avant tout, je rends grâce à Dieu **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour achever ce travail.*

*Mes remerciements les plus sincères à mon encadrant **Dr. Ilham CHADLI**, qui me fait l'honneur d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils.*

*Mes remerciements vont également aux membres de jury d'avoir accepté de juger mon travail : **Dr. Abba malika** et **Dr. Tebermacine ouarda***

*À celle qui m'a donné son temps et ses connaissances, et qui n'a jamais refusé son soutien et ses précieux conseils **Dr. Chaima Ben Brika**.*

Pour conclure, je souhaite adresser mes remerciements à tout l'ensemble du personnel du département de Science de la matière de la faculté des sciences exactes et science de la nature et de vie, aussi tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Je dédie mes efforts pour faire ce modeste travail :

À ma raison d'être, mes chers parents :

*À la personne qu'il me pousse vers l'avant et qui me donne l'espoir
à vous **mon père**.*

*À la lumière de mon coeur et l'éclairage de mes yeux, à la source de
La tendresse, à **ma mère**.*

*À mes chères sœurs **SARA, RITA** pour leurs encouragements
permanents, et leur soutien moral,*

*À mes chers frères : **ISLAM, MOHAMED** pour leur appui et leur
encouragement.*

*À toute ma famille et À mes très chères amies et tous ceux qui
sèment le bonheur sur mon chemin*

DJEZZAR DOUNIA

Liste des figures

N° page

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1: Représentation d'une structure pérovskite ABO_3 .	06
Figure I.2: Représentation de la structure cubique idéale de la pérovskite ABO_3	07
Figure I.3: Maille de la structure pérovskite simple ABO_3 cubique	08
Figure I.4: Pérovskite Tétragonal $BaTiO_3$.	10
Figure I.5 : représentation de la structure rhomboédrique	11
Figure I.6 : Représentation de la structure orthorhombique.	11
Figure I.7 : Présentation de la maille monoclinique de cristal $GdFeO_3$.	12
Figure I.8: Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.	14
Figure.I.9 : Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX.	15
Figure.I.10 : Les bandes d'énergie dans un isolant et un semi-conducteur intrinsèque, à $0^\circ K$ et à une température $> 0^\circ K$	16
Figure.I.11 : Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur.	19

CHAPITRE II : METHODE DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Figure II.1: Présentation principe de la méthode sol-gel.	29
Figure II.2: Evolution d'une substance selon les méthodes de séchage	30
Figure II.3: Gel polymérique	31
Figure II.4: Gel colloïdal	31
Figure II.5 : Appareil de diffraction des rayons X (DRX)	32
Figure II.6: Illustration de la Loi de Bragg.	33
Figure II.7: Schéma représente une raie de diffraction	35
Figure II.8 : Schéma description du dispositif expérimental utilisé dans la mesure des spectres UV-visible.	37
Figure II.9: Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée	37

Figure II.10: Structure de bande d'un semi-conducteur à Gap : a) direct, b) indirect	38
Figure II.11: Détermination du l'énergie de gap.	39

CHAPITRE III : Synthèse et Caractérisation de $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Figure III.1 : Les étapes de la synthèse de CeNiO_3 par la méthode citrate	48
Figure III.2 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration de poudre des oxydes de composition $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) par la méthode sol gel.	49
Figure III.3 : Diffractogrammes des oxydes pérovskite $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$), Synthétisés par voie solgel « Citrate »	50
Figure III.4 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR- Shimadzu FTIR-8400	51
Figure III.5: Spectres IRTF de l'oxyde $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)	52
Figure III.6: Courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les compositions $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)	53
Figure III.7: Courbe d'étalonnage du BM ($\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$)	54
Figure III.8: Courbe d'étalonnage du GV ($\lambda_{\text{max}} = 583 \text{ nm}$)	55
Figure III.9: Dégradation photocatalytique du Violet de Gentiane (GV) sous irradiation solaire en présence des catalyseurs $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ à 0.3)	57
Figure III.10: Dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène (BM) sous irradiation solaire en présence des catalyseurs $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ à 0.3).	58
Figure III.11: Cinétique de dégradation de colorant GV en présence des catalyseurs $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ à 0.3) sous l'irradiation soleil.	60
Figure III.12: Cinétique de dégradation de colorant BM en présence des catalyseurs $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.3$) sous l'irradiation soleil.	60
Figure III.13 : La constante de vitesse pseudo première ordre k (min^{-1}) des catalyseurs $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ à 0.3) du GV et BM sous l'irradiation soleil.	61

Liste des tableaux

N°	Tableau	Page
Tableau I.1	Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	09
Tableau I.2	Les propriétés physico-chimiques et la structure du bleu de méthylène	20
Tableau I.3	Les propriétés physico-chimiques et la structure du violet de gentiane	22
Tableau III.1	Caractéristiques des réactifs de départ.	45
Tableau III.2	Facteurs de tolérance pour les différents composants étudiés.	46
Tableau III.3	Quantités des produits de départs et volumes d'éthanol pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique.	47

Liste des Abréviations

Abréviation	Désignation
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
E _g	Energie de gap
DRX	Diffraction des rayons X
IRTF	Infrarouge à transformation de fourrier
UV-Visible	Ultraviolet-Visible
é	Electron
H ⁺	trou

Sommaire

Liste des figures

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

Introduction générale..... 01

Références bibliographiques

CHAPITRE I Etude bibliographique

I.1.Introduction 05

I.2.Généralités sur les oxydes mixtes..... 05

I.3.Description de la structure pérovskite..... 05

I.4.Structure pérovskite idéale..... 06

I.5.Conditions de stabilité d'une structure pérovskite..... 07

I.5.1.Facteur de tolérance t..... 07

I.5.2.L'ionicité des liaisons anions-cations..... 09

I.6.Types des Pérovskites..... 10

I.6.1.Pérovskite tétragonale..... 10

I.6.2.Pérovskite rhomboédrique..... 10

I.6.3.Pérovskite Orthorhombique..... 11

I.6.4.Pérovskite monoclinique et triclinique..... 12

I.6.5.Polymorphisme..... 12

I.7.Défaut dans les structures pérovskite..... 13

I.7.1.Description des défauts dans les cristaux 13

I.7.2.Défauts ponctuels 13

I.7.3.Type des défauts ponctuels..... 14

I.7.3.1.Défauts intrinsèques..... 14

I.7.3.1.1.Défaut de Schottky..... 14

I.7.3.1.2.Défaut de Frenkel..... 14

I.7.3.2.Défauts extrinsèques..... 15

I.8.Les Semi-Conducteurs..... 15

I.8.1. Généralités sur les Semi-conducteurs..... 15

I.9.Propriétés physico-chimiques et applications technologiques des structurespérovskites..... 16

I.9.1.Propriétés électriques 16

I.9.2.Propriétés diélectriques..... 17

I.9.3.Propriétés catalytiques 17

I.9.4.Propriétés photo-catalytiques..... 17

I.10. Photocatalyse.....	18
I.10.1. Définition.....	18
I.10.2. Principe et mécanisme de la photocatalyse.....	18
I.10.3. Paramètres influençant la réaction photo catalytique.....	19
I.11. LES COLORANTS	20
I.11.1. Définition.....	20
I.11.2. Bleu de méthylène.....	20
I.11.3. Le violet de gentiane (GV)	21
REFERENCES	24

CHAPITRE II Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Introduction	28
II.2. Méthode de synthèse sol gel	28
II.2.1. Historique.....	28
II.2.2. Définition.....	28
II.2.3. Principe	29
II.2.4 Terminologie.....	29
II.2.4.1. Le sol.....	29
II.2.4.2. Le gel.....	30
II.2.5. Catégories de la méthode sol-gel	30
II.2.5.1. Sol-gel polymérique.....	31
II.2.5.2. Sol-gel colloïdal.....	31
II.2.6. Les avantages et les inconvénients.....	31
II.2.6.1. Les avantages.....	31
II.2.6.2. Inconvénients.....	32
II.3.1. La diffraction de rayon X	32
II.3.1.1. Définition.....	32
II.3.1.2. Principe.....	33
II.3.1.3. Analyse des spectres de diffraction de rayons X.....	34
II.3.1.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	34
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	35
II.3.2.1. Définition	35
II.3.2.2. Principe.....	35
II.3.3. Spectroscopie UV-Visible.....	36
II.3.3.1 Absorption optique UV-visible.....	37
II.3.3.1.1. Principe.....	37
II.3.3.1.2. Mesure du Gap optique.....	38

REFERENCES.....	40
CHAPITRE III Synthèse et Caractérisation de $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	
III.1.Introduction.....	44
III.2.Choix de matière première.....	44
III.3.Facteur de tolérance.....	46
III.4.Elaboration par voie sol-gel des solutions solides $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ avec ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$).....	46
III.5.Etude structurale par diffraction des rayons X.....	50
III.6.Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	51
III.6.1.Préparation des échantillons.....	51
III.6.2.Analyse des spectres infrarouge.....	51
III.7.Etude de la photo dégradation solaire du colorant en catalyse hétérogène.....	52
III.7.1.Détermination de l'énergie de gap (E_g).....	52
III.7.2.Vérification de la loi de Beer-Lambert (courbe d'étalonnage).....	54
III.7.3.L'activité photocatalytique de Bleu de Méthylène et le Violet de Gentiane par irradiation solaire.....	55
III.7.4.Dégradation du Violet de Gentiane (GV) par les catalyseurs $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	56
III.7.5.Dégradation du Bleu de Méthylène (BM) par les catalyseurs $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	57
III.7.6.Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	59
REFERENCES.....	62
Conclusion Générale.....	64
Résumé.....	66

Introduction Générale



Introduction Générale

Les pérovskites, de formule générale ABO_3 , suscitent un grand intérêt en tant que catalyseurs pour les électrodes d'oxygène, en raison de leur forte mobilité ionique. La substitution partielle des cations en position A ou B par des éléments de valence différente peut induire des défauts ioniques ou modifier les états de valence du métal B actif. Ces modifications influencent directement l'activité catalytique ainsi que la conductivité de la pérovskite [1,2].

Parmi les nombreux matériaux photocatalytiques, les oxydes de type pérovskite se sont distingués par leur grande efficacité en tant que photocatalyseurs sous irradiation de la lumière visible. Cette performance est principalement attribuée à leur structure cristalline particulière et à leurs propriétés électroniques favorables. De plus, la distorsion du réseau cristallin dans ces composés joue un rôle essentiel dans l'amélioration de la séparation des porteurs de charge photogénérés. De nombreuses études ont porté sur les pérovskites telles que les titanates, les tantalates, ainsi que celles à base de vanadium, de niobium et de ferrites, démontrant une excellente activité photocatalytique sous irradiation UV-Visible [3].

Il existe plusieurs méthodes pour la synthèse des oxydes de pérovskite, telles que la réaction à l'état solide, la co-précipitation, le séchage par pulvérisation, la cryochimie et la méthode sol-gel. Parmi ces techniques, la méthode sol-gel basée sur la formation de complexes amorphes de citrate s'est révélée particulièrement efficace, car elle permet d'obtenir une surface spécifique élevée et une bonne homogénéité chimique. C'est pourquoi elle a été retenue comme méthode de synthèse privilégiée [4].

L'objectif de cette étude est de synthétiser des d'oxydes mixtes de composition $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ d'où ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) par la voie sol-gel dite citrate, et d'étudier l'effet du dopage par Co au site B sur les propriétés structurales et propriétés photocatalytiques du $CeNiO_3$.

Cette mémoire est divisée en trois chapitres :

- Le première chapitre contient une revue bibliographique des oxydes mixtes de type pérovskite ABO_3 et de leurs propriétés .
- Le deuxième chapitre comprend les procédés expérimentaux utilisés pour la formation des oxydes mixtes ABO_3 au moyen de la technique du sol-gel et comprend également

les méthodes de caractérisation utilisés la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTf) et la spectroscopie UV-visible

- Le troisième chapitre traite du processus de synthèse des oxydes élaborés par la méthode citrate, ainsi que de la caractérisation des échantillons à l'aide de la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV-visible, la diffraction des rayons X (DRX) et études des propriétés photocatalytiques

Les résultats obtenus sont ensuite discutés dans ce même chapitre.

Références bibliographiques

- [1] Haas, O., Holzer, F., Muller, K., et al. (2003). Fundamentals: Technology and applications.
- [2] Jörissen, L. (2006). Bifunctional oxygen/air electrodes. *Journal of Power Sources*, 155(1), 23–32.
- [3] Sayah, Y., & Zeghdoud, N. (2020). Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ ($\text{M} = \text{Na}$).
- [4] Kim, S. D. (1996). Combustion catalytique de CH_4 et CO sur des pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$. Dans 3e Conférence internationale sur la combustion catalytique.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1.Introduction

Les oxydes de pérovskite sont largement synthétisés et étudiés en raison de leurs nombreuses applications dans divers domaines technologiques. Ce chapitre explore les principes de la chimie cristalline liés à cette structure, en mettant en lumière leurs propriétés et leurs avantages.

I.2.Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes qui contiennent divers cations métalliques dans différents états d'oxydation, Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les techniques de préparation. La composition chimique des cations et la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Les cations provoquent des changements dans les caractéristiques physiques telles que la structure cristalline, la conductivité électrique et la surface spécifique, ce qui à son tour provoque des changements importants dans le comportement électrochimique de ces matériaux [1].

Ils existent trois familles des oxydes mixtes qui sont les suivantes :

- ❖ **Les pérovskites** : cette famille contient des composés de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, par exemple : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BiFeO_3$.
- ❖ **Les spinelles** : cette famille contient des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe encore deux formes de spinelles qui sont : spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} cas de $(MgAl_2O_4)$ et spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).
- ❖ **Les pyrochlores** : cette famille contient des composés de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation de degré d'oxydation +3 et B de degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ [2].

I.3.Description de la structure pérovskite

En 1839, Gustave Rose a inventé le mot « pérovskite » en l'honneur du minéralogiste Russe Lev. A. Von Perovski. Le premier minéral, correspondant à la structure spécifique des pérovskites, est l'oxyde mixte de titane et de calcium de formule $CaTiO_3$. La formule de ces oxydes est générale ABX_3 , où A et B sont des cations et X un anion. L'élément X le plus courant est l'oxygène. Cependant, on peut également trouver à cette position un hydruure, un atome d'azote ou un halogène [3].

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

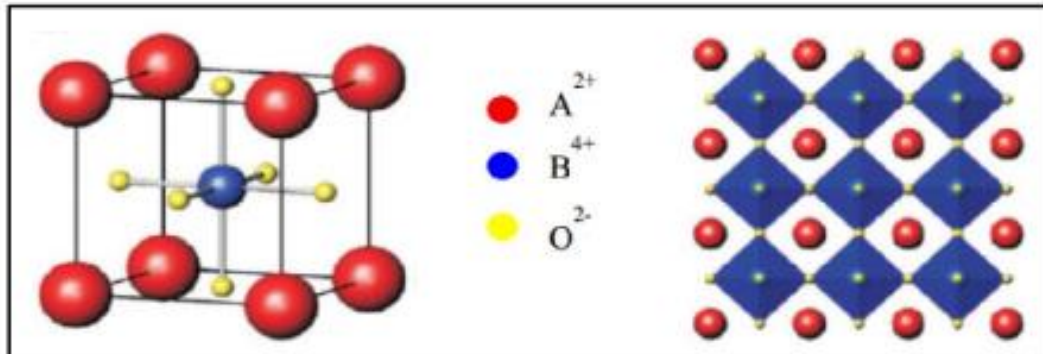


Figure I.1 : Représentation d'une structure pérovskite ABO_3 .

Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- **Les pérovskites simples :** sont des composés dans lesquels les sites A et B de la structure cristalline sont occupés par un seul type de cation. Des exemples de ces pérovskites incluent $PbTiO_3$, $LaFeO_3$ et $LaNiO_3$.
- **Les pérovskites complexes :** sont des composés dans lesquels les sites A et/ou B de la structure cristalline sont simultanément occupés par au moins deux types de cations. Par exemple, dans les formules $(A_{1-x}M_x)(B_{1-y}M'_y)O_3$, on trouve des composés tels que $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ et $La_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

Cette catégorie regroupe les solutions solides issues de la combinaison de plusieurs composés à structure pérovskite, qu'ils soient simples ou complexes [4].

I.4. Structure pérovskite idéale

Il existe plusieurs façons de représenter la structure pérovskite, parmi lesquelles la plus simple est celle de la forme idéale. Sa maille unitaire est constituée d'une seule molécule ABO_3 , où :

A : est un cation de grand rayon et de coordination 12 (par exemple : Ba, Pb, Sr, K...).

B : est un cation de rayon plus petit et de charge plus élevée avec une coordination 6 (par exemple : Ti, Sn, Zr, Ta...).

O : représente l'anion oxygène [5].

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique appartenant au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Les sites A peuvent être occupés par une vingtaine d'éléments chimiques différents (principalement Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} et les terres rares). Près de cinquante éléments peuvent se placer en position B [6].

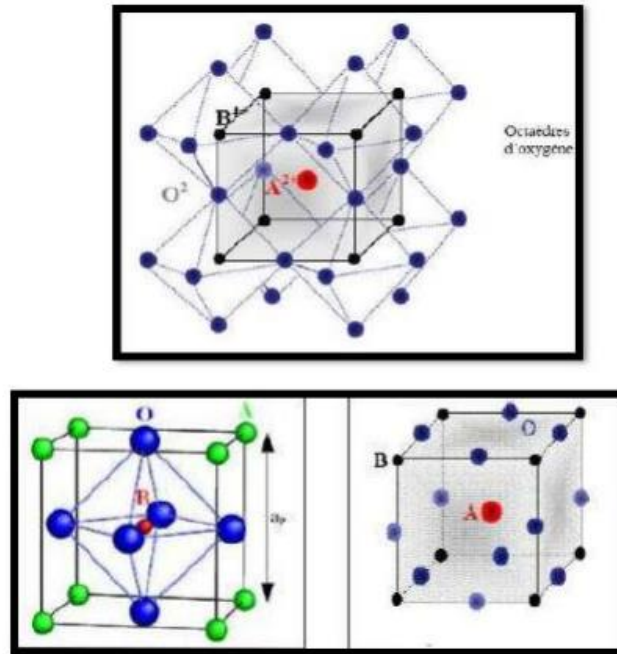


Figure 1.2 : Représentation de la structure cubique idéale de la pérovskite ABO_3

I.5. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite repose principalement sur deux facteurs : Facteur de tolérance t et l'ionicté des liaisons anions-cations.

I.5.1. Facteur de tolérance t

Toutes ces distorsions peuvent être prédites en tenant compte du paramètre de Goldschmidt, également connues sous le nom de facteur de tolérance t .

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

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

Pour une pérovskite idéale, $t = 1.0$; cependant la structure pérovskite existe si $0,75 < t \leq 1$.

La stabilité de la structure dépend aussi de polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite type ionique) [7].

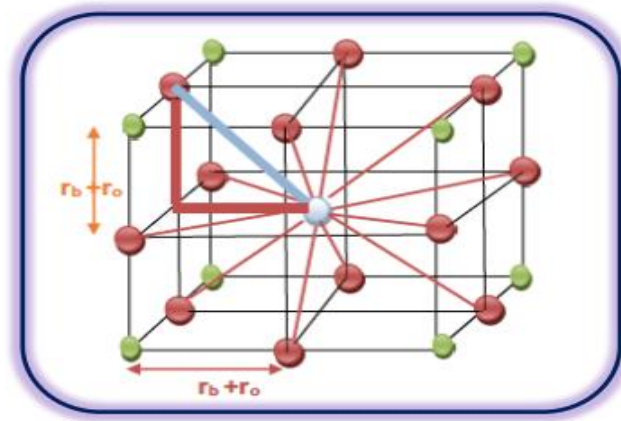


Figure I.3 : Maille de la structure pérovskite simple ABO_3 cubique.

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant [8] :

Tableau I. 1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

t < 0.75 Ilménite	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			t > 1.06 Héxagonale
	0.75 < t < 0.96	0.96 < t < 0.99	0.99 < t < 1.06	
	Distorsion Orthorhombique	Distorsion Rhomboédrique	Cubique	

I.5.2.L'ionicté des liaisons anions-cations

Le deuxième paramètre déterminant un critère de stabilité est l'ionicté de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est évalué en fonction des différences d'électronégativités établies par l'échelle de Pauling.

$$\Delta E = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2} \quad (2)$$

X_{A-O} et X_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.

La stabilité de la structure pérovskite augmente lorsque les liaisons en présence présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme $BaTiO_3$ [9].

I.6.Types des Pérovskites

I.6.1.Pérovskite tétragonale

Lorsque A est plus grand, $t > 1$.donc la liaison octaédrique B-O est déformé et une augmentation le long de l'axe C, se produit. Le composé le plus représentatif de cette catégorie est le BaTiO_3 , qui cristallise dans le groupe d'espace $P4mm$. $Z = 1$, $a_0 = 0,3994 \text{ nm}$ et $c_0 = 0,4038 \text{ nm}$. Le composé PbTiO_3 présente une distorsion plus marquée. Dans ce dernier, l'augmentation du volume du cation A est combinée avec la nature de la monopaire du cation Pb^{2+} conduisant à l'une des plus grandes valeurs de tétragonalité c_0/a_0 de la structure de type pérovskite [10].

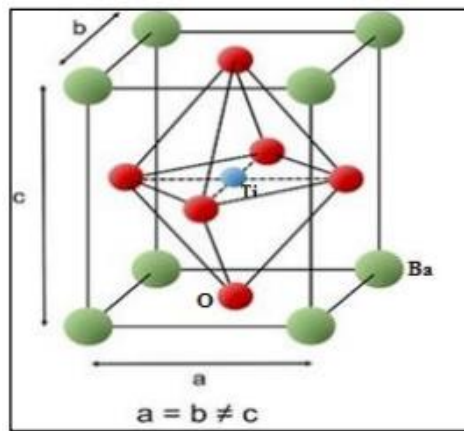


Figure I.4 : Pérovskite Tétragonal BaTiO_3 .

I.6.2.Pérovskite rhomboédrique

Dans de nombreux matériaux, la maille cubique peut subir une petite déformation vers une symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer selon une maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires, respectivement, avec des angles rhomboédriques d'environ 90° ou 60° . Toutefois, les anions sont généralement déplacés pour s'adapter à la maille de plus grande unité avec un angle d'environ 60° .

Parmi les exemples de pérovskites rhomboédriques, on trouve LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 . Ce dernier adopte une structure rhomboédrique à température ambiante, mais subit deux transitions de phase remarquables à des températures plus élevées [11].

Il se transforme en une autre phase rhomboédrique ($R3c \rightarrow R3$), où le cobalt trivalent s'ordonne de manière à ancienne une alternance de plans (111) avec des ions Co^{3+} en configuration haut-spin et bas-spin. Au-dessus de 937°C . Une seconde transition se produit,

maintenant le groupe d'espace $R3$, mais avec un changement brusque de l'angle, passant de $60,4^\circ$ à $60,0^\circ$ [12].

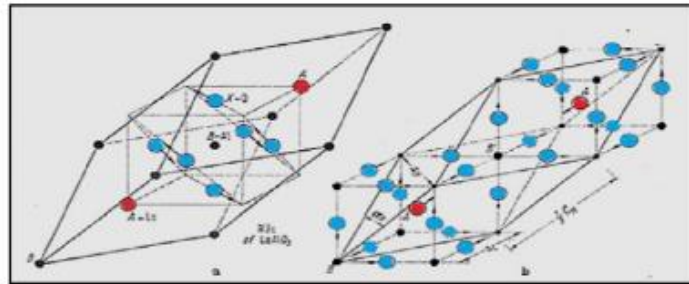


Figure I.5 : représentation de la structure rhomboédrique.

I.6.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est sans doute l'un des exemples les plus représentatifs des distorsions orthorhombiques pérovskites. Son groupe d'espace est Pbnm , avec des paramètres de maille : $a = 5,346 \text{ \AA}$, $b = 5,616 \text{ \AA}$ et $c = 7,666 \text{ \AA}$, et une base contenant $Z = 4$ unités formulaires. Dans cette structure, les octaèdres FeO_6 sont à la fois distordus et inclinés. D'autres matériaux adoptent cette structure orthorhombique distordue, notamment NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 , ainsi qu'un large éventail de composés à base de lanthanides, tels que LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 ...etc [13].

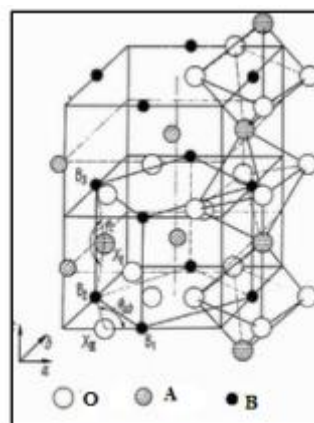


Figure I.6 : Représentation de la structure orthorhombique.

I.6.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires monocliniques (comme BiMn et BiSc) ou triclinique (telles que AgCuF₃, CsPbI₃, PbSn, BiCr , etc.) ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans de nombreuses situations, ces mailles se révèlent être des pseudo-mailles d'une véritable maille multiple. Par exemple, les phases de type GdFeO₃ ont souvent été classées sur la base d'une pseudo-maille monoclinique , caractérisée par $a \approx b \approx a'$ et $\beta \approx 90^\circ$ [14].

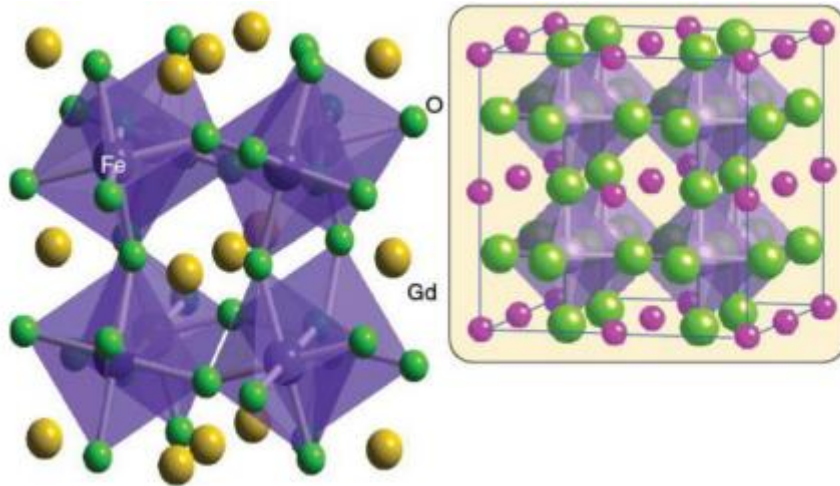


Figure I.7 : Présentation de la maille monoclinique de cristal GdFeO₃.

I.6.5. Polymorphisme

Comme mentionné précédemment, de nombreux matériaux de type pérovskite présentent diverses modifications polymorphes. Certaines de ces modifications sont particulièrement significatives en raison de leurs propriétés physiques et de leurs applications. Par exemple, dans BaTiO₃ et KNbO₃, les transformations de phase suivantes se produisent avec l'augmentation de la température :

Rhomboédrique ↔ Orthorhombique ↔ Tétragonale ↔ Cubique.

Ces transitions de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes partagent une maille unitaire pseudo-cubique avec $a' \approx 4 \text{ \AA}$. Il est important de souligner que les trois premières phases sont ferroélectriques à basse température [5].

I.7. Défaut dans les structures pérovskite

Dans les matériaux pérovskites, des défauts peuvent apparaître en raison d'un déficit de cations aux sites A ou B, ainsi que d'un manque ou d'un excès d'oxygène. Avant d'explorer ce sujet en détail, il est essentiel de présenter un aperçu général des défauts ponctuels dans les cristaux.

I.7.1. Description des défauts dans les cristaux

En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

I.7.2. Défauts ponctuels

Dans le cas d'un cristal ordonné de type AB, plusieurs types de défauts peuvent être observés qui sont montrés sur la figure ci-dessous, (Fig. I.8) :

Lacune : Le défaut ponctuel le plus répandu est la lacune, qui correspond au déficit d'un atome sur un site du réseau idéal [15].

Interstitiel : L'insertion d'un atome étranger entre les atomes du réseau est appelée solution solide interstitielle.

Substitution : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.

Défaut de charge électrique : Un site du cristal peut présenter une charge plus négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) par rapport aux autres sites de même type.

Défauts d'anti site : Dans le cas d'un cristal ordonné, composé de plusieurs types d'atomes disposés selon une alternance chimique stricte, des défauts d'antisite peuvent survenir. Il s'agit d'atomes occupant bien un nœud du réseau cristallin, mais rompant la régularité chimique en se trouvant à un emplacement destiné à un autre type d'atome [5].

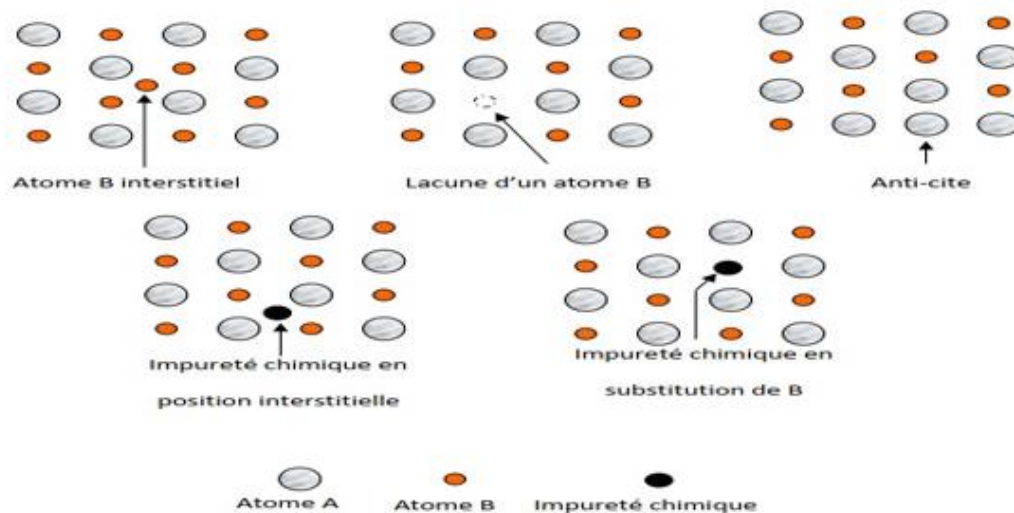


Figure I.8 : Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

I.7.3.Type des défauts ponctuels :

Ils se classent en deux catégories : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques.

I.7.3.1.Défauts intrinsèques

Les défauts intrinsèques surviennent lorsque certains atomes du réseau n'occupent pas leur position prévue. Deux types de défauts intrinsèques associés peuvent se produire : soit la création d'un défaut entraîne un autre, comme lorsqu'un atome se place en auto-substitution en laissant une lacune derrière lui ; soit les défauts s'attirent et s'associent pour former une configuration plus stable, notamment lorsqu'ils génèrent des charges opposées qui se neutralisent mutuellement [16].

Ils sont repartis en deux groupes, sont :

I.7.3.1.1.Défaut de Schottky

Cela se produit lorsqu'un atome quitte sa position normale pour se placer en surface ou s'éliminer du solide. Il en résulte deux lacunes : une cationique et une anionique, garantissant ainsi la neutralité électrique locale du cristal [17].

I.7.3.1.2.Défaut de Frenkel

Lorsqu'un atome quitte sa position normale pour occuper une position interstitielle, une lacune se forme à son emplacement initial. Dans le cas d'un cristal ionique.

seuls les cations peuvent effectuer ce déplacement, car leur taille est plus petite que celle des anions [18].

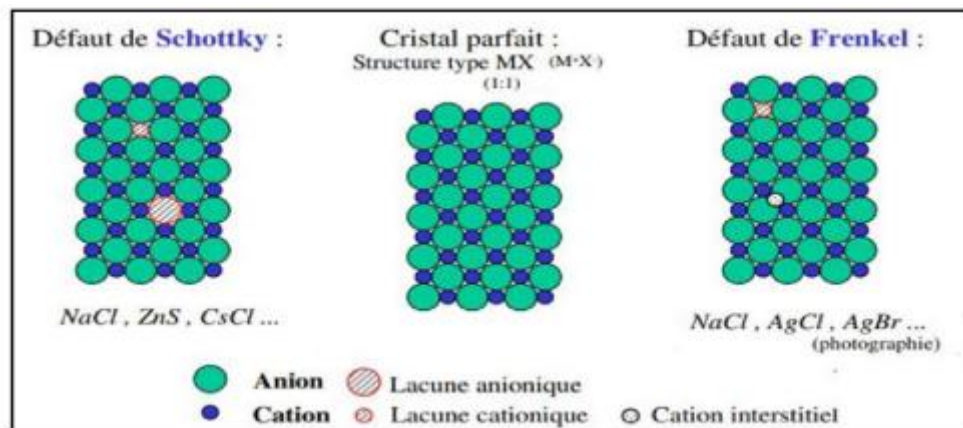


Figure I.9 : Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal
De composition MX.

I.7.3.2. Défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques correspondent à la présence d'impuretés (atomes étrangers) dans le cristal. Ces impuretés peuvent soit remplacer un atome du réseau (comme dans le cas du dopage des semi-conducteurs), soit occuper une position interstitielle dans la structure cristalline [18].

I.8. Les Semi-Conducteurs

I.8.1. Généralités sur les Semi-conducteurs

Selon la théorie des bandes d'énergie, un matériau possède une dernière bande d'énergie entièrement occupée par des électrons, appelée bande de valence (BV), tandis que la bande d'énergie permise suivante est désignée sous le nom de bande de conduction (BC). De manière générale, un matériau est considéré comme conducteur (métal) lorsque ces deux bandes se chevauchent. Les électrons peuvent ainsi passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et se déplacer à travers tout le solide. Dans un semi-conducteur, une bande d'énergie interdite, appelée écart optique et notée (E_g), sépare la bande de valence, entièrement remplie, de la bande de conduction, totalement vide à température absolue. La valeur de cette bande interdite est de l'ordre de quelques électrons-volts (<3 eV), ce qui permet aux porteurs de charge d'accéder à la bande de conduction sous l'effet de l'agitation thermique ou lorsqu'ils reçoivent une énergie suffisante ($\geq E_g$) [19]. Lorsque la bande interdite d'un matériau est suffisamment grande (>5 eV), le transfert des électrons vers la bande de conduction devient difficile, même sous l'effet de l'agitation thermique. Dans ce cas, le matériau est qualifié

d'isolant. La figure I.11 illustre la disposition des bandes d'énergie à 0°K ainsi qu'à d'autres températures.

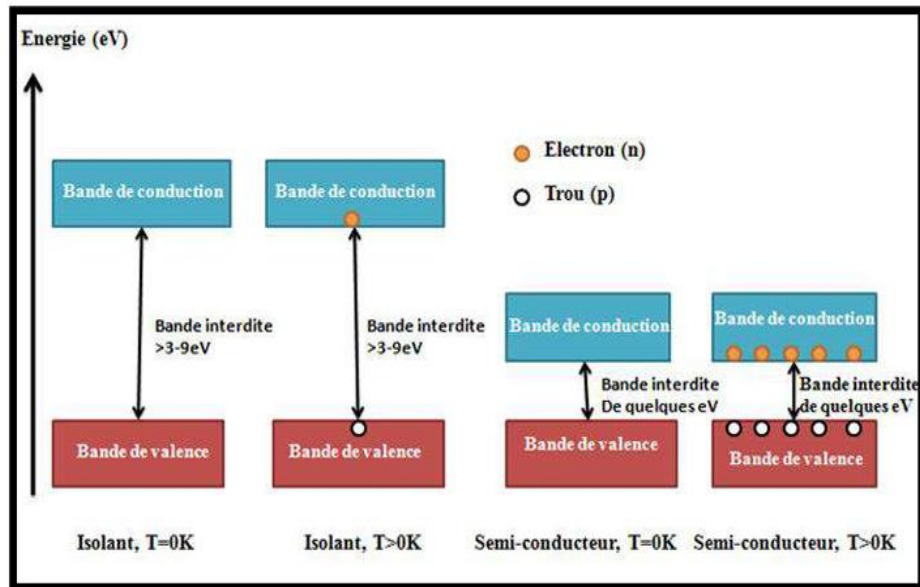


Figure I.10 : Les bandes d'énergie dans un isolant et un semi-conducteur intrinsèque, à 0°K et à une température > 0°K [20].

I.9. Propriétés physico-chimiques et applications technologiques des structures pérovskites.

I.9.1. Propriétés électriques

De nombreux oxydes de pérovskite présentent une conductivité électronique élevée, comparable à celle des métaux tels que le Cu. Parmi les exemples typiques de ces oxydes figurent LaCoO_3 , LaFeO_3 et LaMnO_3 , qui sont aujourd'hui largement utilisés comme cathodes dans les SOFC [21].

On peut distinguer trois types de conducteurs, selon que le transport du courant est principalement assuré.

- **Par des électrons :** ce sont les conducteurs électroniques (métaux, semi-conducteurs, supraconducteurs).
- **Par des atomes chargés :** on parle de conducteurs ioniques.
- **Par des électrons et des atomes chargés :** ce sont les conducteurs mixtes [22].

I.9.2. Propriétés diélectriques

Un diélectrique est un matériau empêche le passage du courant électrique, se distinguant par une résistivité élevée $\rho > 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Ainsi, il s'agit d'un matériau dans lequel les charges électriques sont localisées et ne peuvent effectuer que de légers déplacements autour de leurs positions d'équilibre. Cette aptitude à accepter une faible délocalisation de charges permet de définir la polarisabilité. Ainsi, sous l'action d'un champ électrique extérieur, un moment dipolaire apparaît [23].

I.9.3. Propriétés catalytiques

Un catalyseur est une substance qui intervient dans une réaction sans subir de modification permanente à la fin de celle-ci. Par conséquent, il n'apparaît pas dans l'équation chimique finale. Les catalyseurs peuvent être de nature métallique, oxydique, basique ou saline et sont généralement ajoutés en quantités faibles ou très faibles dans le milieu réactionnel. Il existe deux types de catalyseur :

Catalyse homogène : Le catalyseur et les réactifs sont miscibles et forment un système homogène constitué d'une seule phase, qu'elle soit gazeuse ou liquide.

Catalyse hétérogène : dans laquelle les catalyseurs et les réactifs forment un système hétérogène composé de plusieurs phases [21].

I.9.4. Propriétés photo-catalytiques

Au cours des dernières décennies, une large gamme de photocatalyseurs à base de pérovskites a été développée pour la décomposition de l'eau et la dégradation des polluants organiques sous irradiation de lumière UV ou visible. Parmi les oxydes pérovskites couramment utilisés en photocatalys, on trouve le SrTiO_3 , le BiFeO_3 , le BaTiO_3 , etc. Le choix de l'oxyde pérovskite dépend de divers facteurs, tels que la largeur de la bande interdite, la stabilité et les exigences spécifiques de la réaction photocatalytique [24].

I.10. Photocatalyse

I.10.1. Définition

La photo-catalyse est un processus au cours duquel un catalyseur (souvent un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (lumière). Cette activation produit des agents oxydants capables de décomposer les molécules organiques .

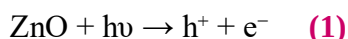
La photocatalyse est dite hétérogène lorsque le photocatalyseur se trouve dans un état physique différent de celui des polluants . Dans ce cas, le photocatalyseur ne doit être ni consommé ni altéré au cours du processus. D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur [25].

I.10.2. Principe et mécanisme de la photocatalyse

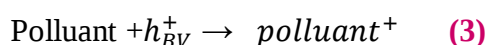
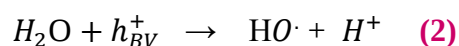
Le principe de la photocatalyse repose sur la génération de photoélectrons (é) dans la bande de conduction et de trous (h^+) dans la bande de valence d'un semi-conducteur lorsqu'il est exposé à une lumière dont la longueur d'onde est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Ce processus électronique se déroule à la surface du catalyseur, où les charges e^-/h^+ migrent et agissent comme des sites redox, facilitant ainsi la dégradation des polluants adsorbés.

Les principales réactions qui ont lieu sont les suivantes :

Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction [26].



Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface de semi conducteur, suivant les réactions:



Les radicaux hydroxyles formés participent également à la dégradation des polluants :



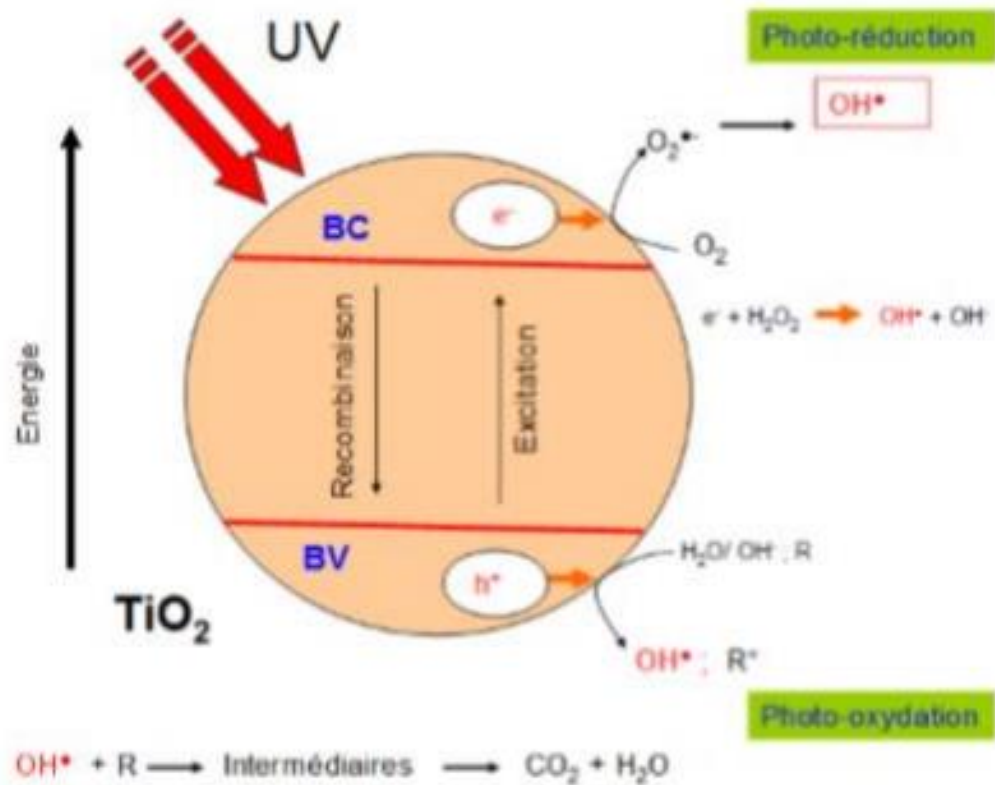


Figure I.11 : Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur.

I.10.3. Paramètres influençant la réaction photo catalytique.

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont les suivants [27] :

- La concentration en catalyseur.
- La concentration initiale du polluant.
- Le pH.
- Le flux lumineux.
- La structure cristalline.
- La taille des particules.
- La composition aqueuse.
- L'oxygène dissous.
- La température.

I.11. LES COLORANTS

I.11.1.Définition

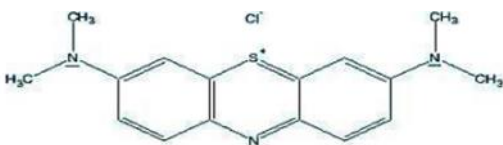
Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, en le colorant par dissolution et/ou dispersion. Cette capacité à teindre résulte d'une affinité spécifique entre le colorant et la fibre, ce qui constitue l'un des principaux défis des procédés de teinture. En fonction de leur application et de leur usage, les colorants synthétiques doivent répondre à plusieurs critères afin d'assurer la durabilité des produits colorés : résistance à l'abrasion, stabilité des couleurs face à la lumière, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux agressions microbiennes.

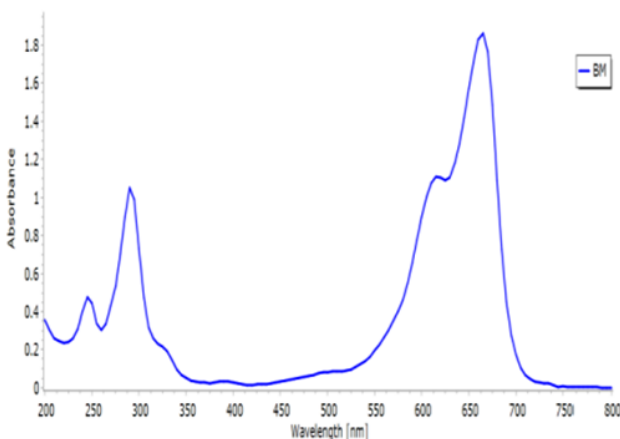
I.11.2.Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à La famille des Xanthines [28]. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoir adsorbants des solides [29,30].

La formule développée et les caractéristiques du bleu de méthylène sont représentées dans le Tableau I.2

Tableau I.2 : Les propriétés physico-chimiques et la structure du bleu de méthylène [31].

Structure chimique du bleu de méthylène	
Nom chimique	Chlorure de méthylthioninium
Nom commercial	52015 ou Basic Blue 9

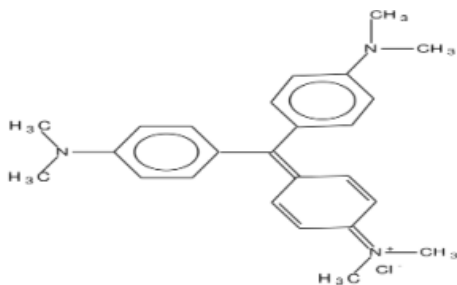
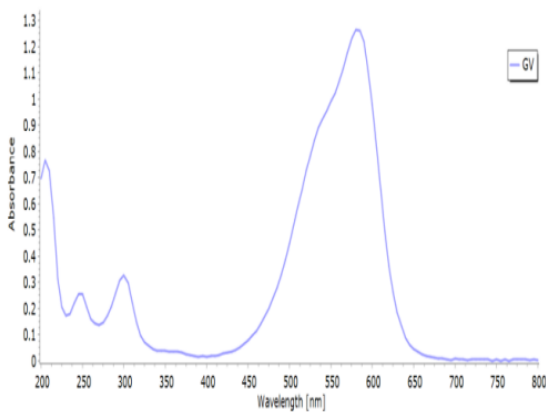
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$, M : 319,85 g/mol
Température de décomposition	$\approx 180\text{ }^{\circ}\text{C}$
Solubilité	50 g.l ⁻¹ dans l'eau à 20 °C 10 g.l ⁻¹ dans l'éthanol à 20 °C
Longueur d'onde d'absorption max	664nm 
Couleur de BM	

I.11.3. Le violet de gentiane (GV) :

Le violet de gentiane (parfois appelé violet de cristal) est un colorant violet de la famille des "violets de méthyle". Il est notamment employé comme outil de diagnostic, lors de l'examen bactériologique connu sous le nom de "coloration de Gram". Le violet de gentiane possède également de grandes vertus antiseptiques [32].

La formule développée et les caractéristiques du violet de gentiane sont représentées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Les propriétés physico-chimiques et la structure du violet de gentiane [31].

Structure chimique du violet de gentiane	
Nom chimique	Chlorure de méthylrosaniline
Nom commercial	42555 ou Basic violet 3
Formule brute	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Température de décomposition	$\approx 215^\circ\text{C}$
Solubilité	4 g/l (eau, 25 °C)
Longueur d'onde d'absorption max	583nm 

Couleur de GV



Références bibliographiques

- [1] Amiri, L., & Boceiri, M. (2020). Étude structurale des oxydes mixtes de type spinelle (Thèse de doctorat, Université Ibn Khaldoun-Tiaret).
- [2] Sayah, Y., & Zeghdoud, N. (2020). Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ ($\text{M} = \text{Na}$).
- [3] Khelifi, T. (2017). Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$. Application : capteur d'humidité (Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou - UMMTO).
- [4] Lelievre, J. (2017). Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(\text{A}, \text{A}')(\text{B})\text{O}_3$ et $(\text{A}, \text{A}')(\text{B}, \text{B}')\text{O}_3$ (Thèse de doctorat, Université de Limoges).
- [5] Mya, O. B. (2015). Synthèse et caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (Thèse de doctorat).
- [6] Kapusta, B. (1990). Thèse de doctorat (Université Paris 7, Mars).
- [7] Abbas, N. (1990). Synthèse et caractérisation de l'oxyde mixte $\text{BiMM}'\text{O}_3$ par la méthode sol-gel.
- [8] Baran, E. J., & Aymonino, P. J. (1968). Some remarks on influence of cations on vibrations of inorganic oxoanions. *Anales de la Asociación Química Argentina*, 56, 11–et suiv. Buenos Aires, Argentina : Asociación Química Argentina.
- [9] Shrout, T. R., & Halliyal, A. (1987). Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors.
- [10] Moure, C., & Peña, O. (2015). Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*, 43(4), 123–148.
- [11] Muller, O., & Roy, R. (1974). The major ternary structural families.
- [12] Pierre, A. C. (2020). Introduction to sol-gel processing. Springer Nature.
- [13] Adaïka, K. (2015). Synthèse et caractérisation physico-chimique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [14] Berkane, W., & Boudherhem, G. (2022). Élaboration et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite.

- [15] Quéré, Y. (1988). Physique des matériaux (p. 145). Éditions Marketing, Paris.
- [16] Kittel, C. (1972). Introduction à la physique de l'état solide (p. 642). Éditions Dunod, Paris.
- [17] Kröger, F. A., & Vink, H. J. (1956). Relations entre les concentrations d'imperfections dans les solides cristallins. In Solid State Physics (pp. 307–435). Academic Press.
- [18] Ouassaf, M. (2005). Non stœchiométrie et propriétés physiques dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra).
- [19] Abdelkader, N., et al. (2017). Élaboration et caractérisation des fenêtres transparentes et conductrices (ZnO dopé Aluminium) (Thèse de doctorat).
- [20] Huggins, R. A., Bube, R. H., & Roberts, R. W. (1977). Revue annuelle de la science des matériaux. Journal de la Société électrochimique, 124(3), 151C.
- [21] Ishihara, T. (2017). Inorganic perovskite oxides. In S. Kasap & P. Capper (Eds.), Springer handbook of electronic and photonic materials (pp. 1–1). Springer.
- [22] Tina, I., & Lakhdari, Z. (2020). Étude de la déficience cationique sur le comportement électro-catalytique d'un oxyde de structure pérovskite.
- [23] Mahious, O. (2013). Synthèse et caractérisation d'un matériau diélectrique à base de titane de la composition $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou).
- [24] Kanhere, P., & Chen, Z. (2014). A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. Molecules, 19(12), 19995–20022.
- [25] Fessi, N. (2018). Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering (Thèse de doctorat, Université de Lyon; Université de Gabès, Tunisie).
- [26] Lazoul, L. (2017). Synthèse et caractérisation des nanoparticules hybrides à base de ZnO (Application en photocatalyse) (Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou).
- [27] Chen, D., & Ray, A. K. (1998). Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO_2 suspension. Water Research, 32(11), 3223–3234.
- [28] Tahiri, S., & Delaguardia, M. (2009). Treatment and valorization of leather industry solid wastes: A review. Journal of the American Leather Chemists Association, 104(2), 52–67.

- [29] Barton, S. S. (1987). The adsorption of methylene blue by active carbon. *Carbon*, 25(3), 343–350.
- [30] Ardizzzone, S., Gabrielli, G., & Lazzari, P. (1993). Adsorption of methylene blue at solid/liquid and water/air interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 76(C), 149–157.
- [31] Boureghda, H., & Bouta, N. (2020). Synthèse et caractérisation des compositions fluoropérovskites de type PZT : $(1-x)$ PZT - x SrF_2 .
- [32] Hammami, S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (Thèse de doctorat). Université de Marne-la-Vallée.

Chapitre II

Méthode de synthèse et Techniques de caractérisation

II.1. Introduction

En général, les propriétés des oxydes mixtes dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes ont été utilisées pour les obtenir, Ce chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse adoptée dans ce travail, le procédé sol-gel, ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimiques (la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-visible) seront présentées.

II.2.Méthode de synthèse sol gel

II.2.1.Historique

La première synthèse utilisant le procédé sol-gel a été rapportée par le chimiste français Jacques-Joseph Ebelmen en 1845. Il a observé qu'un éther silicique, exposé à une atmosphère humide, se transformait progressivement en une masse solide transparente, similaire à la silice cristalline, comparable au cristal de roche le plus pur. Bien que cette découverte ait marqué la naissance du procédé sol-gel, il a fallu près d'un siècle avant que l'industrie verrière ne s'y intéresse et ne l'exploite pleinement [1].

II.2.2.Définition

Parmi les diverses méthodes de synthèse des matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement adapté à la fabrication de matériaux homogènes sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse sol-gel dite « aux citrates », l'acide citrique, une petite molécule organique utilisée, joue le rôle d'agent chélatant efficace. Dans ce processus, des sels métalliques, tels que les nitrates, sont mélangés à l'acide citrique, puis la solution obtenue est chauffée jusqu'à la formation d'un gel visqueux. Certains rapports mentionnent l'ajout de bases, comme l'ammoniac ou l'éthylène diamine, afin d'ajuster le pH et d'améliorer la liaison entre les cations et le citrate. L'homogénéité et la stabilité de la solution de citrate métallique dépendent fortement du pH, qui doit être optimisée pour favoriser la formation d'espèces stables et empêcher la précipitation des hydroxydes individuels [2].

II.2.3.Principe

Le processus sol-gel débute par la formation d'une suspension stable, appelée « sol », obtenu à partir de précurseurs chimiques en solution. Au cours de la gélification, des interactions se produisent entre les espèces en suspension et le solvant, conduisant à la formation d'un réseau solide tridimensionnel au sein du milieu liquide. Ce processus aboutit à l'état final, connu sous le nom de « gel ». Ces gels, dits humides, subissent ensuite une transformation visant à les sécher et à les rendre amorphes. L'évacuation des solvants permet d'obtenir un aérogel, tandis qu'une simple évaporation sous pression atmosphérique conduit à la formation d'un xérogel. Un traitement thermique supplémentaire, appelé calcination, est ensuite appliqué afin de consolider le matériau [3].

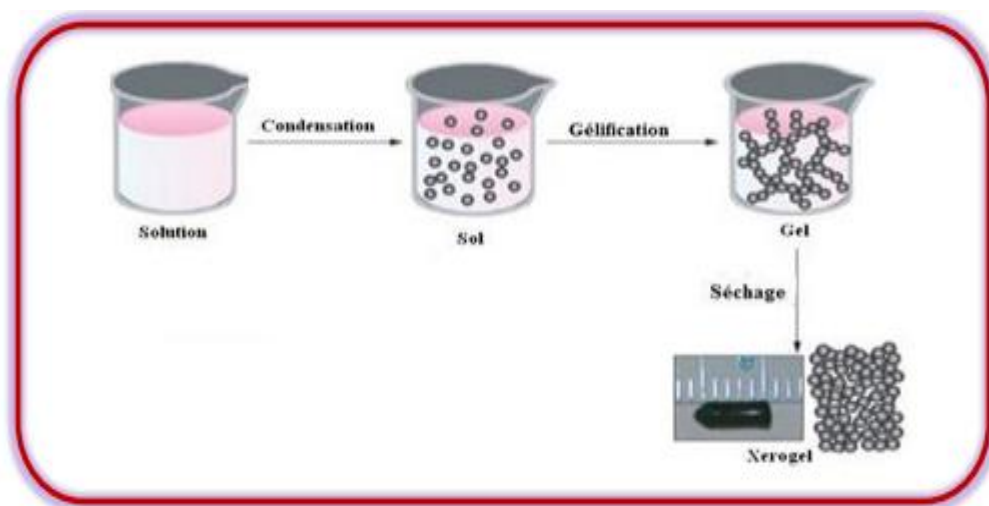


Figure II.1 : Présentation principe de la méthode sol-gel.

II.2.4 Terminologie

II.2.4.1.Le sol

Le « sol » correspond à un état où des particules solides, notamment des métaux, sont dispersées dans un solvant. La solvation de ces particules favorise la formation d'un ensemble volumique plus important. Lorsque la taille des particules est comparable à celle d'une molécule, on parle de sol vrai. En revanche, si ces particules sont plus grandes, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, il s'agit alors d'un sol colloïdal. La stabilité du sol dépend de plusieurs types d'interactions, notamment électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles, telles que les forces de Van der Waals [4].

II.2.4.2. Le gel

Un gel est un matériau polymérique ou colloïdal possédant une structure en réseau dans laquelle un fluide est emprisonné. Lorsque ce réseau solide est formé de particules colloïdales, on parle de gel colloïdal. En revanche, s'il est constitué d'unités chimiques sous-colloïdales, telles que des macromolécules, il est qualifié de gel polymère. L'application de la méthode sol-gel dépend donc de la capacité des précurseurs à générer un sol ou un gel [5].

Dans de nombreuses applications, le séchage des gels est nécessaire, impliquant l'élimination du solvant. On distingue alors deux types de gels secs :

- **Les xérogels** : obtenus par séchage à pression atmosphérique, ce processus permet d'obtenir un matériau massif ou sous forme de poudre [6].
- **Les aérogels** : le solvant est éliminé par évacuation en conditions supercritiques, aboutissant à un matériau à très faible densité [7].

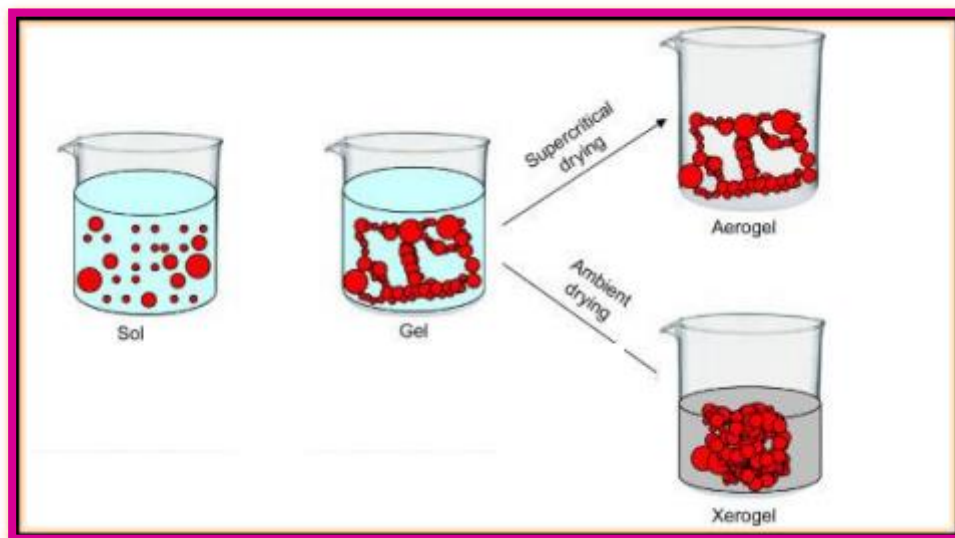


Figure II.2 : Evolution d'une substance selon les méthodes de séchage

II.2.5. Catégories de la méthode sol-gel

Il existe deux catégories de techniques sol-gel, le sol-gel polymérique et le sol-gel colloïdal. Ces deux approches se différencient principalement par la nature des pionniers utilisés : les alcoxydes pour le sol-gel polymérique et les sels métalliques pour le sol-gel colloïdal. Elles se distinguent également par les propriétés physico-chimiques du sol, qui dépendent des conditions de polymérisation inorganique.

II.2.5.1.Sol-gel polymérique

Ce procédé, le plus couramment utilisé, repose sur la transition du sol au gel par la formation de chaînes polymériques qui s'entrelacent lors du processus de croissance. Cela aboutit à la création d'une structure tridimensionnelle, donnant naissance à un gel polymérique (Figure II.3) [8].

II.2.5.2.Sol-gel colloïdal

Ce procédé repose sur la création d'un sol, une dispersion de particules denses de taille nanométrique (allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres). Ce sol est ensuite déstabilisé de manière contrôlée afin de former un réseau tridimensionnel constitué de ces particules, aboutissant ainsi à la formation d'un gel colloïdal (figure II.4) [8].



Figure II.3 : Gel polymérique

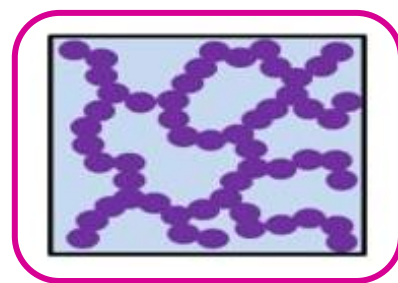


Figure II.4 :Gel colloïdal

II.2.6.Les avantages et les inconvénients

II.2.6.1. Les avantages [9]

- ❖ Faible coût énergétique : le gel sec peut être vitrifié ou fritté à haute température, Inférieure à celle utilisée pour les matières premières dans l'industrie conventionnelle.
- ❖ Le procédé sol-gel permet la réaction de précurseurs métalliques, favorisant ainsi la création de nouveaux matériaux multi-composants, inaccessibles par d'autres méthodes.
- ❖ L'utilisation de liquides volatils précurseurs permet d'obtenir un matériau présentant plusieurs avantages :
 - ❖ Grande pureté , améliorant l'homogénéité du matériau.
 - ❖ Dépôt uniforme : une seule opération permet d'appliquer une fine couche de pièce et d'autre du support.
 - ❖ Réaliser un dépôt multi-composants en une seule opération.

II.2.6.2. Inconvénients : [10]

- ❖ Coût élevé des alcoxydes
- ❖ Séchage délicat
- ❖ Changement volumique important durant l'élaboration du matériau
- ❖ Grande porosité résiduelle
- ❖ Carbone résiduel
- ❖ Procédés longs et complexes

II.3.1. La diffraction de rayon X**II.3.1.1. Définition**

Les techniques de diffraction des rayons X ont connu un essai à partir de 1912, lorsque Max von Laue, accompagné de ses collaborateurs Friedrich et Knipping à Munich, a réussi à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal. Cette découverte a constitué une confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallins. Depuis, d'importants progrès ont été réalisés, notamment grâce au perfectionnement des méthodes de mesure et à l'apport de l'informatique [11].



Figure II.5 : Appareil de diffraction des rayons X (DRX)

II.3.1.2.Principe

La technique de diffraction des rayons X repose sur le principe selon lequel un réseau cristallin est formé d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Lorsqu'un faisceau de rayons X incident interagit avec ce réseau, une partie est réfléchiée par le premier plan, tandis que le faisceau non réfléchi atteint le second plan, où il subit une nouvelle réflexion partielle. La diffraction se produit lorsque certaines cristallites sont orientées de manière à ce que le faisceau incident éclaire un ensemble de plans (hkl) sous un angle d'incidence θ , respectant ainsi l'équation de Bragg. Cette condition conduit à l'apparition d'une réflexion de Bragg (Fig. II.6) [12].

$$2.d_{hkl}.\sin \theta_{hkl} = n.\lambda \text{ (relation de Bragg)} \quad (1)$$

Où :

d_{hkl} : est la distance des plans réticulaires,

θ_{hkl} : angle de Bragg (rad)

λ : la longueur d'onde

n : l'ordre de la réflexion.

Cette relation indique que la mesure des angles de Bragg (θ) permet de déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. De plus, l'analyse des amplitudes des ondes réfléchies permet d'accéder à la structure atomique du motif [13].

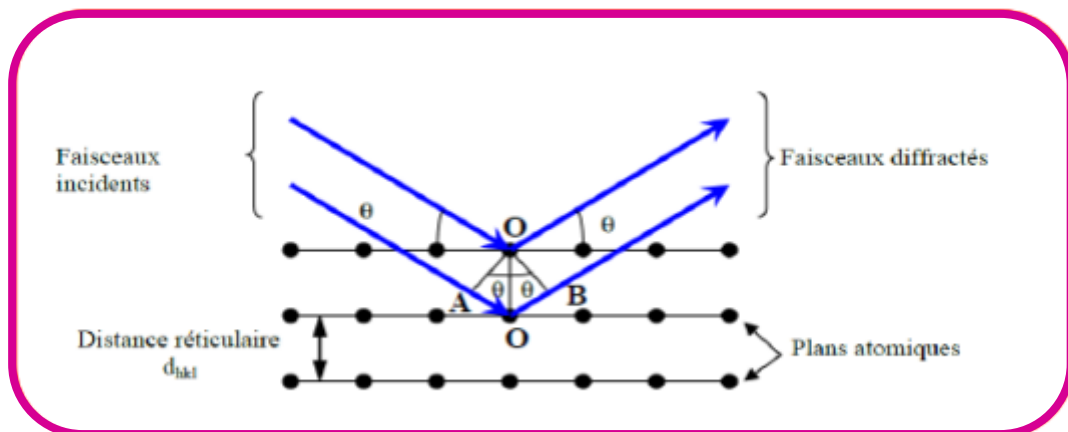


Figure II.6 : Illustration de la Loi de Bragg.

II .3.1.3.Analyse des spectres de diffraction de rayons X

Une analyse approfondie des diffractogrammes permet d'extraire plusieurs caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- **Position des raies** : leur identification permet de déterminer la phase cristalline et de calculer les paramètres de la maille.
- **Forme des raies** : elle fournit des informations sur la taille des domaines de diffraction cohérents ainsi que sur le taux de défauts structuraux présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative des rayons** : son analyse permet de déterminer la position des différents atomes au sein de la maille cristalline [14].

II.3.1.4.Détermination de la taille moyenne des cristallites

La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans une plage allant de 2 à 100 nm, en supposant qu'ils adoptent une forme sphérique. Dans de nombreux cas, cette approche est suffisamment précise pour caractériser les pérovskites. De plus, elle présente l'avantage d'être simple et rapide à appliquer. La figure II.7 illustre cette méthode de manière simplifiée. L'équation de Scherrer s'écrit comme suit :

$$D_{hkl} = 0.9 \lambda / (b \cos \theta) \quad (2)$$

D_{hkl} : taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å,

b : largeur angulaire à mi –hauteur du pic de diffraction en radian,

θ : Angle de Bragg,

λ : longueur d'onde du rayonnement = 1,54060 en Å [15].

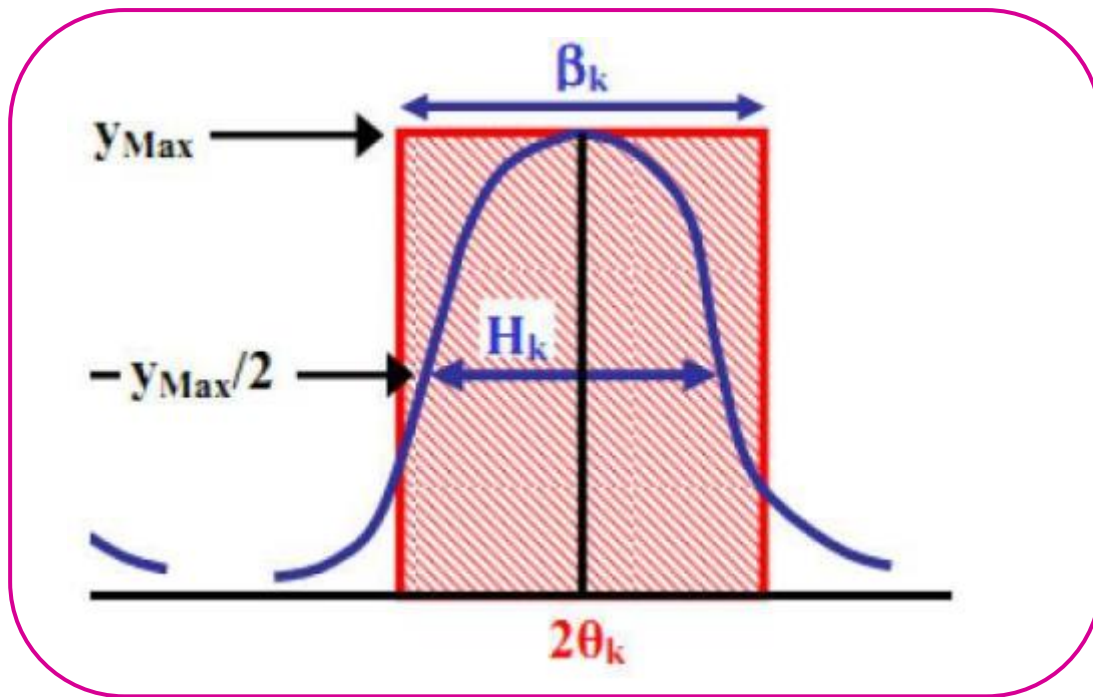


Figure II .7 : Schéma représente une raie de diffraction

II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

II.3.2.1.Définition

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une technique d'identification reposant sur l'absorption du rayonnement infrarouge par un échantillon. Elle fournit des informations précieuses sur certaines caractéristiques structurales, car la fréquence de vibration des liaisons cation-oxygène dépend de plusieurs facteurs : la masse du cation, la nature de la liaison et les paramètres de la maille cristalline. Les liaisons vibrent à des fréquences distinctes, ce qui permet d'établir des tables d'absorption. En analysant l'absorption à une fréquence spécifique, il est possible de déterminer la nature de la liaison. La position des bandes d'absorption dépend principalement de la différence d'électronégativité entre les atomes ainsi que de leur masse. Ainsi, chaque matériau, en fonction de sa composition chimique et de sa structure, présente un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques qui permettent son identification [16].

II.3.2.2.Principe

Le principe fondamental de la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier est relativement simple : le rayonnement électromagnétique issu d'une source infrarouge est dirigé vers l'interféromètre de Michelson, où il est partiellement divisé au niveau de la lame séparatrice. Ce faisceau est ensuite modulé en énergie en fonction du temps.

Cette modulation reflète le spectre de fréquence initiale de la source. Après absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon, le signal détecté apparaît sous forme d'un interférogramme, qui est ensuite converti numériquement en un spectre de fréquences grâce à la transformation de Fourier. L'énergie du faisceau lumineux est proche de l'énergie de vibration d'une molécule, celle-ci absorbe le rayonnement, entraînant une diminution de l'intensité lorsque réfléchi ou transmis aux longueurs d'onde correspondantes [17].

II.3.3. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une technique de caractérisation largement utilisée en laboratoire. Elle repose sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses à des longueurs d'onde spécifiques [18].

Son principe repose sur la mesure de la différence entre la lumière incidente et la lumière transmise à travers une solution. Lorsque un faisceau lumineux d'intensité I_0 traverse la solution, une partie de cette lumière est absorbée par le soluté, tandis que le reste est transmis avec une intensité I , inférieure à I_0 . L'absorbance, une grandeur positive sans unité, permet ainsi de quantifier cette absorption [19].

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.

Le spectre électronique représente la variation de l'intensité lumineuse absorbée par un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Il est généralement exprimé sous forme de courbe reliant l'absorbance à la longueur d'onde, conformément à la loi de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c = \log(I/I_0) = \log(1/T) \quad (3)$$

Avec :

A : l'absorbance (sans unité).

C : la concentration de l'échantillon ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

ϵ : coefficient d'absorption molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

T : transmittance (%).

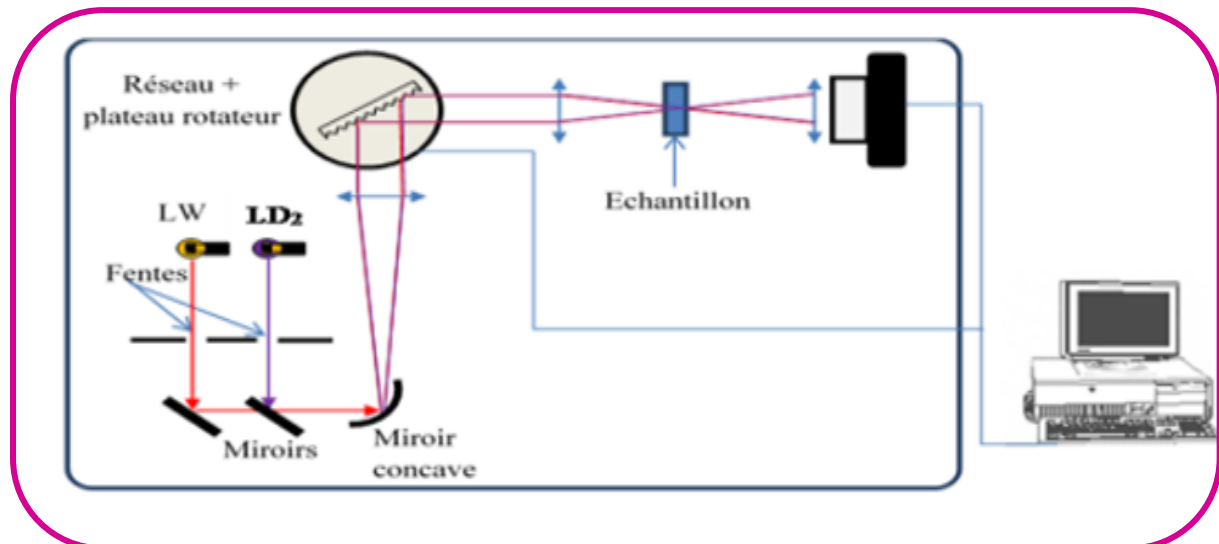


Figure II .8 : Schéma description du dispositif expérimental utilisé dans la mesure des spectres UV-visible [20].

II.3.3.1 Absorption optique UV-visible

II.3.3.1.1. Principe

Lors de l'absorption optique, l'énergie du photon absorbé est transmise à un électron, lui permettant ainsi de passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). L'écart énergétique entre le bas de la BC et le sommet de la BV correspond à l'énergie de la bande interdite, appelée couramment énergie de gap (E_g). L'absorption ne se produit que si l'énergie du photon ($h\nu$) est supérieure ou égale à E_g (Figure II.9) [21].

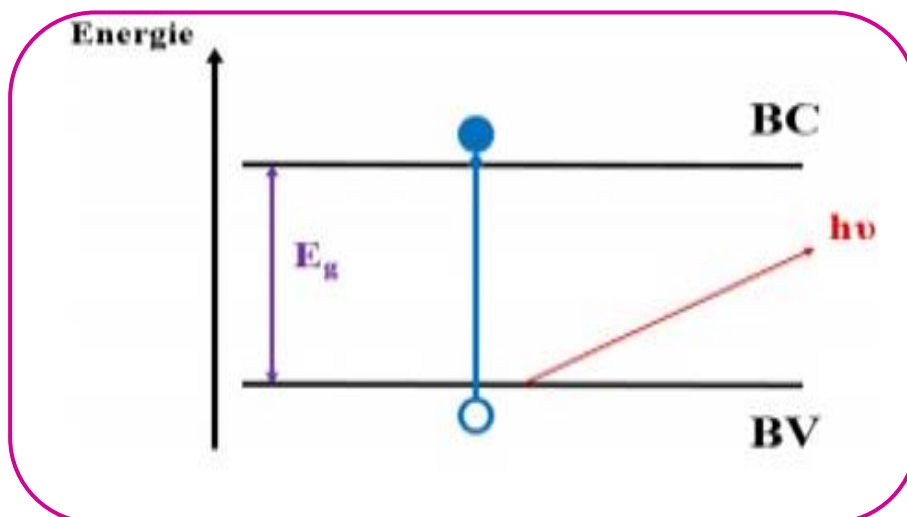


Figure II.9 : Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée.

II.3.3.1.2. Mesure du Gap optique

On parle de gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même vecteur d'onde (Figure II.10.a). La nature de ce gap influence fortement l'interaction entre le rayonnement et la matière, jouant ainsi un rôle crucial dans le fonctionnement des dispositifs optoélectroniques.

En revanche, dans le cas d'un gap indirect, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne sont pas alignés au même vecteur d'onde k , ce qui nécessite une interaction supplémentaire, généralement avec un phonon, pour permettre la transition électronique (Figure II.10.b) [22].

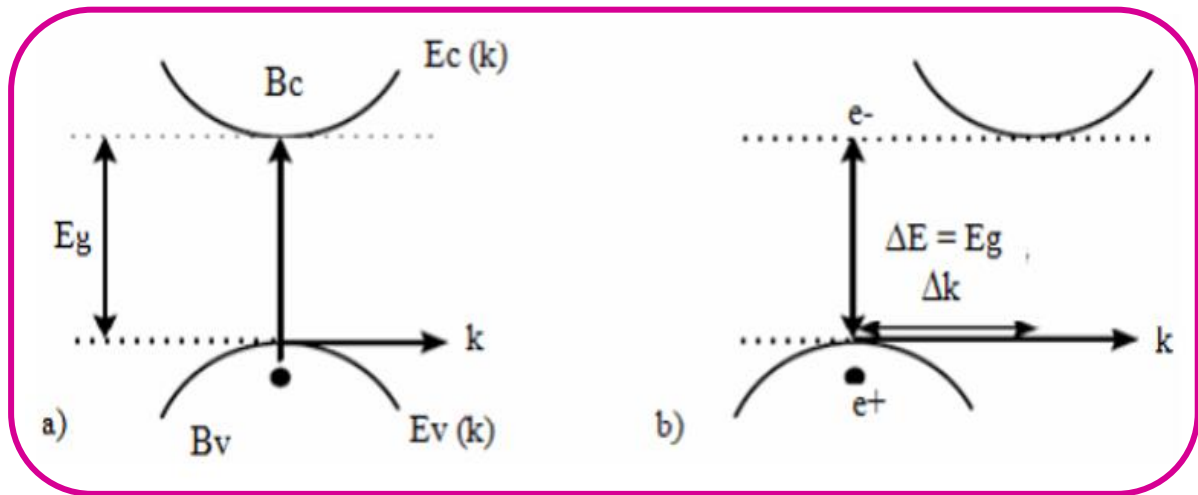


Figure II.10 : Structure de bande d'un semi-conducteur à Gap: a) direct, b) indirect.

Le gap optique est calculé à partir du modèle de Tauc [23]. Dans la région de forte absorption :

$$(\alpha h\nu) = C[h\nu - E_g]^n \quad (4)$$

L'entier n dépend du type de transition électronique : pour un gap direct, $n=2$, tandis que pour un gap indirect, $n=1/2$. Dans cette relation, h représente la constante de Planck, ν la fréquence du rayonnement, et C une constante dépendant des propriétés du matériau. Le coefficient d'absorption α est quant à lui déterminé expérimentalement à partir des mesures d'absorbance A , selon l'équation (5) [24] :

$$\alpha = 2.303 (A/d) \quad (5)$$

D'où : « d » est l'épaisseur de la pastille en cm [25].

Pour déterminer la valeur de la bande interdite électronique, on trace $(\alpha h\nu)^n$, avec $n=1/2$ Pour un gap direct, et $n=2$ pour un gap indirect) en fonction de $h\nu$. À partir de la courbe obtenue, l'énergie de la bande interdite peut être déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (Figure II.11) [26].

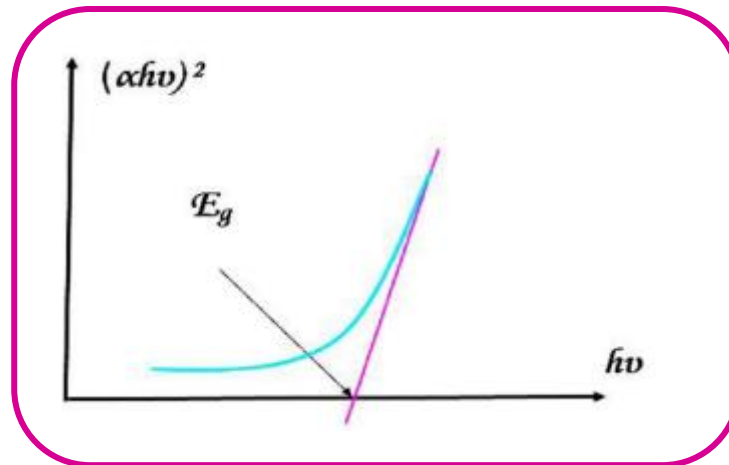


Figure II.11 : Détermination de l'énergie de gap [26].

Références bibliographiques

- [1] Livage, J. (2000). *Revue du verre*, 6, 5–206.
- [2] Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. J. M. H. (2016). The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91–112.
- [3] Lafontaine, E., & Comet, M. (2016). *Les nanothermites : préparation, propriétés, applications et perspectives*. ISTE Group.
- [4] Chadli, I. (2017). *Synthèse et caractérisation des sels précurseurs par la méthode sol-gel* (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [5] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press.
- [6] Ouzaouit, K. (2007). *Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite* (Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var).
- [7] Zhang, Y., Andersson, S., & Muhammed, M. (1995). Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 6(4), 325–337.
- [8] Gossard, A. (2014). *Synthèse d'oxydes par voie sol-gel colloïdale : application aux précurseurs de combustibles nucléaires* (Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier).
- [9] D,Imen.(2018). *Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées avec la méthode sol-gel* (Mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra).
- [10] GDR Mico, ILL Grenoble. (2014). *Méthodes d'élaboration de matériaux*. Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. 26-31 mai.
- [11] Kim, S., Lee, G. S., Shrout, T. R., et al. (1991). Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcination. *Journal of Materials Science*, 26, 4411–4415.
- [12] Gilfrich, J. (1993). *Structural and chemical analysis of materials: X-ray, electron and neutron diffraction, X-ray, electron and ion spectrometry, electron microscopy* (545 pages). John Wiley & Sons Ltd.

- [13] Popescu, S. A. J. (2008). Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD : microstructure et biocompatibilité (Thèse de doctorat, INPT, Toulouse).
- [14] Khaiat, W. (2017). Mémoire de master (Université Mohamed Khider de Biskra).
- [15] Borg, Ø., Blekkan, E. A., Eri, S., et al. (2007). Effect of calcination atmosphere and temperature on γ -Al₂O₃ supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Topics in Catalysis*, 45, 39–43.
- [16] Chebil, L. (2006). Acylation des flavonoïdes par les lipases de *Candida antarctica* et de *Pseudomonas cepacia* : études cinétique, structurale et conformationnelle (Thèse de doctorat).
- [17] Moser-Boroumand, F. (1991). Spectroscopie FTIR quantitative de réflectance et transmittance diffuses (Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne - EPFL).
- [18] Yarik, S., & Moussous, L. (2016). Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite/TiO₂ (Mémoire de master, Université de Bejaïa).
- [19] Fardjallah, K. H. (2017). Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes à base de Sr(Fe, Ni, Al)O₃ (Mémoire de master, Université de Biskra).
- [20] Kebaili, S. B., et al. (2017). Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physiques et photocatalytiques de couches minces de TiO₂ (Thèse de doctorat).
- [21] Yanguì, A. (2016). Étude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de plomb : émission de lumière blanche (Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay (COMUE) & Université de Sfax, Faculté des sciences).
- [22] Chovet, A., & Masson, P. (2004). Cours de physique des semi-conducteurs. École Polytechnique Universitaire de Marseille, Département Micro-électronique et Télécommunications.
- [23] Mebrek, A. (2018). Élaboration et caractérisation de céramiques ZnO-TiO₂ (Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar d'Annaba).

- [24] Pathan, H. M., Desai, J. D., & Lokhande, C. D. (2002). Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu_2S) thin films. *Applied Surface Science*, 202(1–2), 47–56.
- [25] Klein, J., Kampermann, L., Mockenhaupt, B., et al. (2023). Limitations of the Tauc plot method. *Advanced Functional Materials*, 33(47), 2304523.
- [26] Labrèche, F. (2018). Élaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titane pur et dopés Nd et Ag (Thèse de doctorat, Université de Jijel).

Chapitre III

Synthèse et Caractérisation de $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

III.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la synthèse par voie sol-gel des poudres de composition $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ d'où ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$). La méthode sol-gel est l'une des techniques les plus simples pour fabriquer des nanostructures et des microstructures de haute qualité. Cette méthode offre de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes de synthèses, facilité de mise en œuvre, faible coût et haute qualité [1].

Cette étude vise à examiner l'influence du dopage au cobalt (Co) en position B sur les propriétés structurales et optiques du composé $CeNiO_3$. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par :

- ❖ La diffraction de rayon X (DRX).
- ❖ Spectroscopie infrarouge a transformée de fourier (FTIR).
- ❖ La spectroscopie UV-Visible.
- ❖ Photocatalyse .

III.2.Choix de matière première

La méthode sol-gel est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chelater les métaux et former un complexe soluble et très stable, en respectant la condition

$$\Sigma n \text{ acide citrique} = \Sigma n \text{ Métaux [2].}$$

Pour la préparation de nos échantillons de formule $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ on a choisi un groupe des sels nitrates pur Ce $(NO_3)_3$, Ni $(NO_3)_2$, Co $(NO_3)_2$ et l'acide citrique. Les réactifs utilisés dans la synthèse sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.1 : Caractéristiques des réactifs de départ.

Précurseur	Produits commercialisés	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
	Cerium (III) nitrate hexa hydrate	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434.23	99.9	Biochem Chemopharma
	Nickel(II) nitrate hexa hydrate	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.8	98	Biochem Chemopharma
	Cobalt(II) nitrate hexa hydrate	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291.02	99	Biochem Chemopharma
	Acide citrique	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210.14	99.5	Biochem Chemopharma

III.3. Facteur de tolérance

Avant de présenter les résultats de caractérisation, il est important de rappeler un paramètre clé : le facteur de tolérance, noté **t**. Ce facteur permet d'évaluer la probabilité d'obtenir une structure de type pérovskite. Les valeurs correspondantes aux différents éléments étudiés sont récapitulées dans le tableau **III.2**.

Tableau III.2: Facteurs de tolérance pour les différents composants étudiés.

Composition	Facteur de tolérance t
CeNiO ₃	0.860
CeNi _{0.9} Co _{0.1} O ₃	0.858
CeNi _{0.8} Co _{0.2} O ₃	0.856
CeNi _{0.7} Co _{0.3} O ₃	0.853

Les valeurs du facteur de tolérance, calculées à partir des rayons ioniques de Shannon [3], indiquent que les différentes pérovskites envisagées sont réalisables. Elles suggèrent également que les structures de ces composés présentent probablement une légère distorsion par rapport à la structure pérovskite idéale, ce qui conduit à des systèmes cristallins de type orthorhombique.

III.4. Elaboration par voie sol-gel des solutions solides $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ avec (x=0, 0.1, 0.2, 0.3)

Les précurseurs des sels métalliques sont dissous dans un volume de solvant (éthanol 1:5), puis une quantité d'acide citrique est ajoutée goutte à goutte au mélange des solutions de nitrates. Le tout est laissé sous agitation pendant 2 heures pour assurer la dissolution des sels et la formation du complexe citrate-métal. Le mélange est chauffé à la température 75°C jusqu'à l'évaporation du solvant, ce qui produit un gel. Ce gel est placé à l'étuve pendant 24 heures à 85°C. La poudre obtenue est broyée pendant 15 minutes et calcinée sous air dans un four à 550°C pendant 6 heures.

Pour synthétiser les oxydes mixtes de différentes compositions, des quantités stœchiométriques des réactifs ont été pesées. Les volumes d'éthanol utilisés pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique sont résumés dans le tableau **III.3**.

Tableau III.3: Quantités des produits de départ et volumes d'éthanol pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique

			$Ce(NO_3)_3$	$Ni(NO_3)_2$	$Co(NO_3)_2$	$C_6H_8O_7$
X=0	$CeNiO_3$	<i>La masse(g)</i>	2	1.3441		1.9437
		<i>V_{éthanol} (ml)</i>	10	6.6		10
X=0.1	$CeNi_{0.9}Co_{0.1}O_3$	<i>La masse(g)</i>	2	1.2082	0.1343	1.9437
		<i>V_{éthanol} (ml)</i>	10	6	0.6	10
X=0.2	$CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$	<i>La masse(g)</i>	2	1.0733	0.2685	1.9437
		<i>V_{éthanol} (ml)</i>	10	5.4	1.3	10
X=0.3	$CeNi_{0.7}Co_{0.3}O_3$	<i>La masse(g)</i>	2	1.9398	0.4031	1.9437
		<i>V_{éthanol} (ml)</i>	10	4.7	2	10

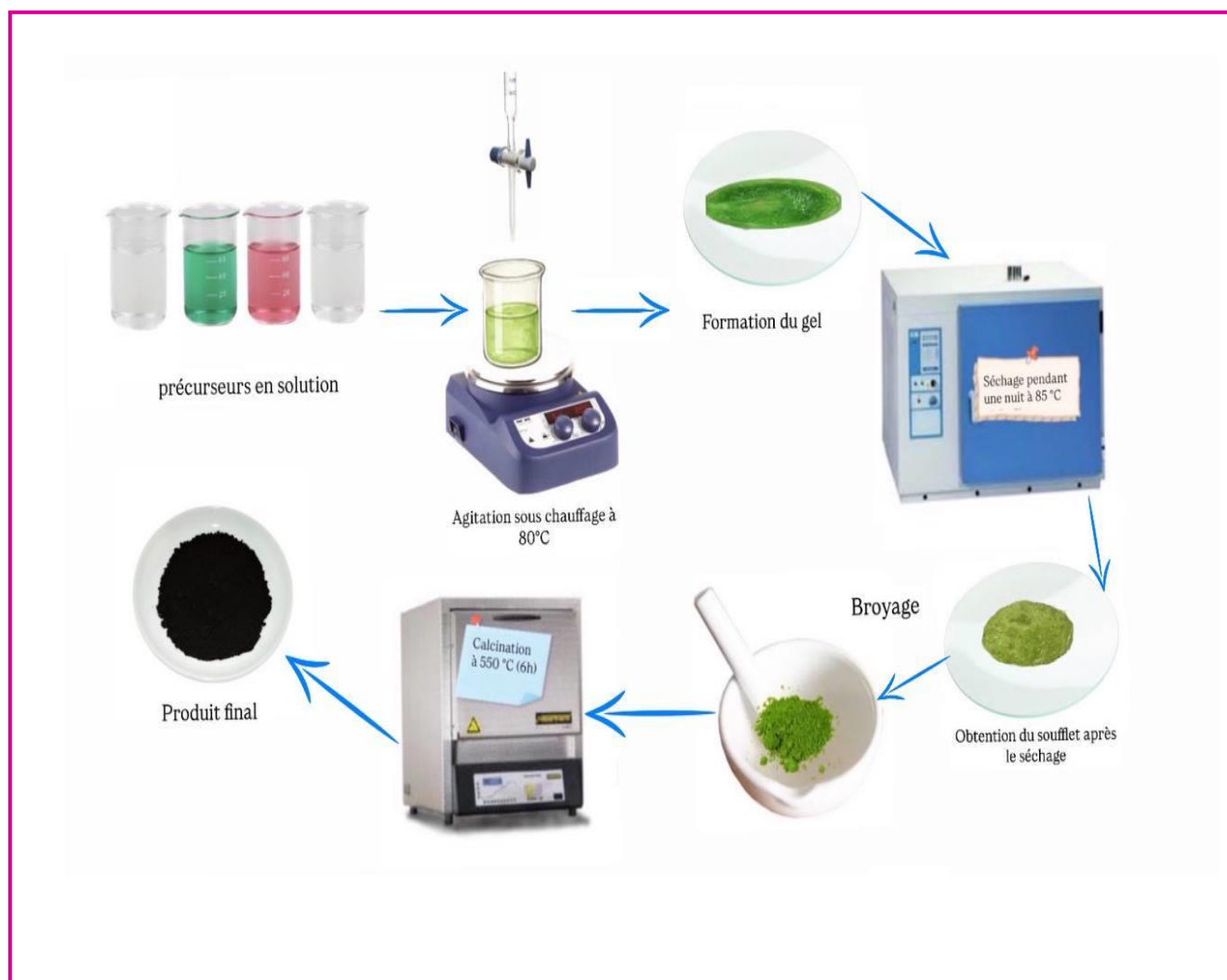


Figure III.1 : Les étapes de la synthèse de $CeNiO_3$ par la méthode citrate

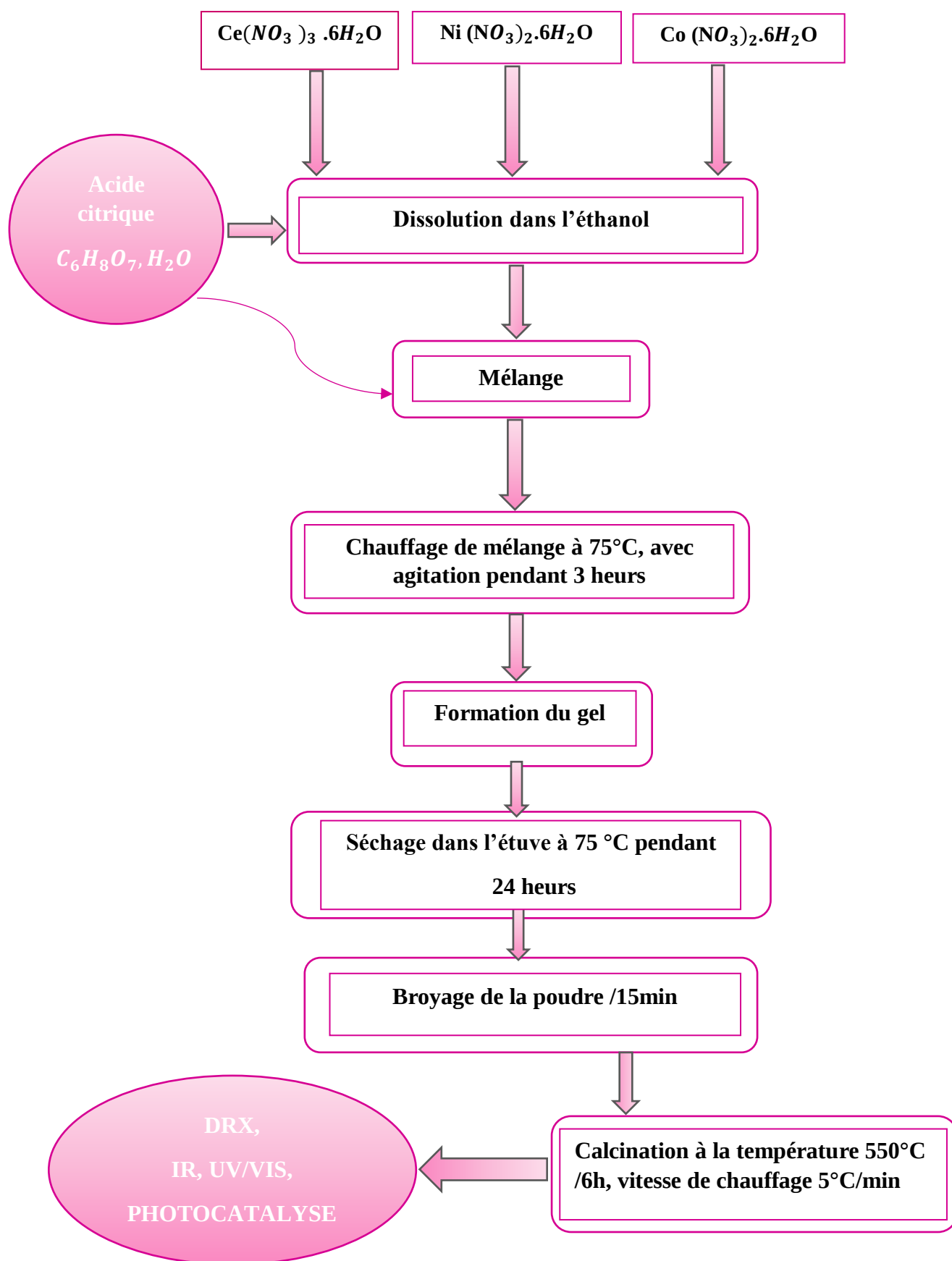


Figure III.2: Organigramme résumant la méthode d'élaboration de poudre des oxydes de composition $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) par la méthode sol gel.

III.5. Etude structurale par diffraction des rayons X :

La structure cristalline des oxydes $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ a été confirmée par les diagrammes de diffraction des rayons X. Ces résultats sont en accord avec les données du Materials Project (identifiant : mp-776207) pour le $CeNiO_3$, dont les diagrammes DRX révèlent tous une phase orthorhombique de groupe d'espace Pnma [4,5].

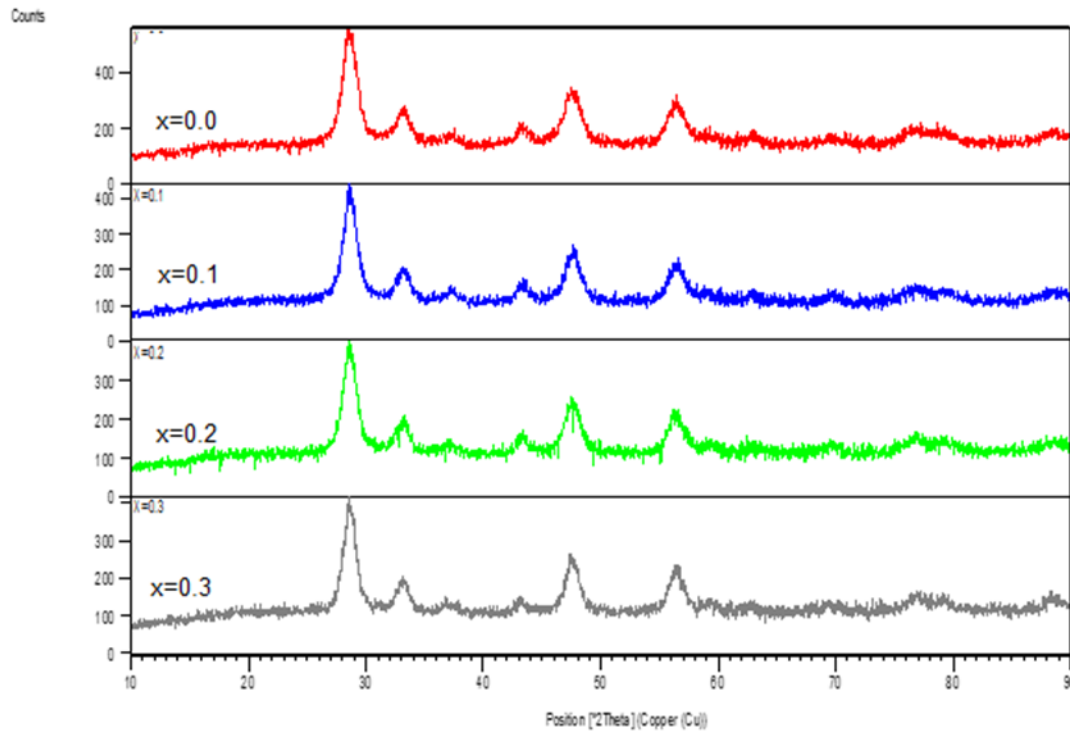


Figure III.3: Diffractogrammes des oxydes pérovskite $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$), Synthétisés par voie solgel « Citrate »

Les paramatères de maille primitive son comme suite:

$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha=\beta=\gamma$	$v(\text{\AA})$
5,32	5,72	7,67	90°	233,39

III.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

III.6.1. Préparation des échantillons

Les spectres infrarouges en transmission ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type FT-IR-8400s SHIMADZU. Les mesures ont été effectuées dans la région de l'infrarouge moyen, entre 400 et 4000 cm^{-1} . La technique employée est celle du comprimé de KBr, consistant à mélanger 1 mg d'échantillon avec 200 mg de bromure de potassium (KBr), puis à broyer soigneusement le mélange dans un mortier en agate avant de le comprimer à l'aide d'une presse hydraulique.



Figure III.4: Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR- Shimadzu FTIR-8400

III.6.2. Analyse des spectres infrarouge

Les spectres FTIR des composés $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ révèlent plusieurs bandes caractéristiques. Les spectres montrent des vibrations d'élongation de liaisons M–O autour de 700–500 cm^{-1} , peuvent être attribués aux liaisons (Ni–O) et (Co–O). Les pics d'absorption autour de 1695 et 813 cm^{-1} correspondent aux vibrations métal-carboxyle [6], qui résultent de l'absorption du CO_2 présent dans l'air.

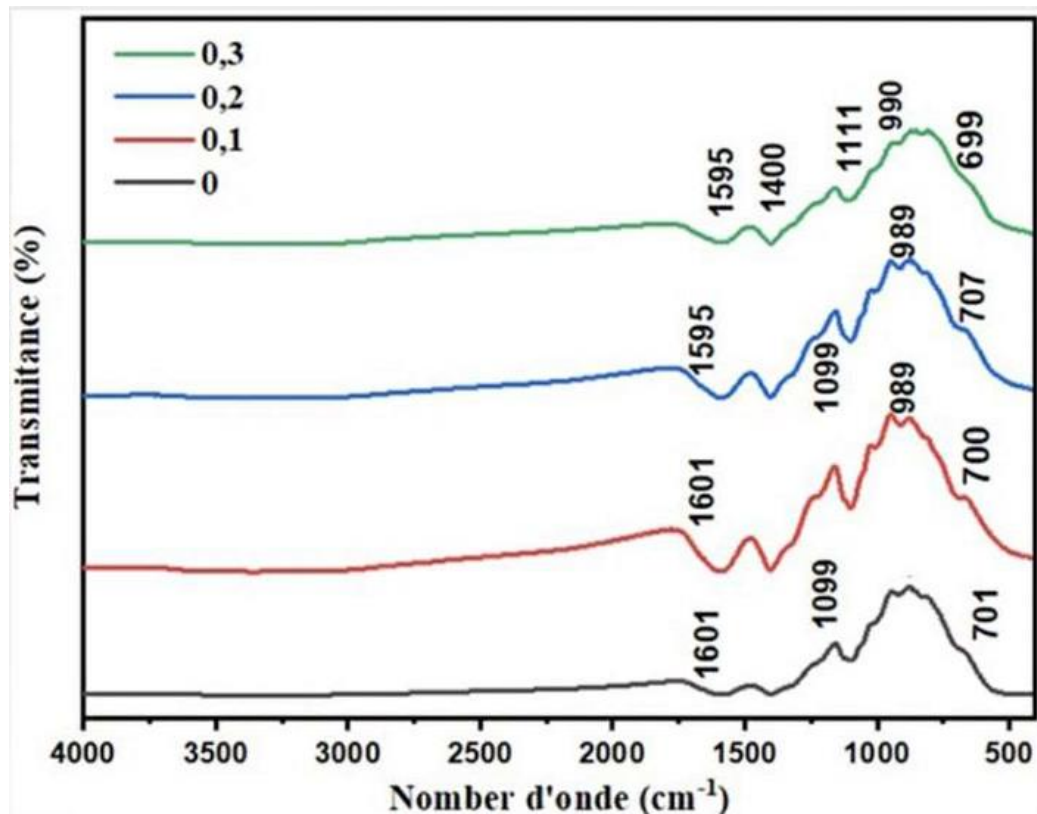


Figure III.5: Spectres IRTF de l'oxyde $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$).

III.7. Etude de la photo dégradation solaire du colorant en catalyse hétérogène

III.7.1. Détermination de l'énergie de gap (E_g)

L'estimation du gap optique des composés $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) a été réalisée en utilisant la relation de Tauc [7], en supposant une transition directe [6]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B [h\nu - E_g] \quad (1)$$

Où h , ν , E_g , α et B représentent respectivement la constante de Planck, la fréquence des photons, l'énergie de la bande interdite, le coefficient d'absorption optique et une constante de proportionnalité.

L'énergie de la bande interdite optique E_g est déterminée en extrapolant la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ jusqu'à son point d'intersection avec l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha=0$), comme le montre la figure III.8.

Les valeurs calculées de l'énergie de la bande interdite E_g pour les échantillons $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ sont respectivement de **2.73 eV**, **2.69 eV**, **2.02 eV** et **1.85 eV** pour $x=0$, $x=0.1$, $x=0.2$ et $x=0.3$ (voir figure III.8). On observe que la bande interdite diminue progressivement avec l'augmentation du taux de substitution. Cette réduction de la bande interdite est attribuée à l'effet du dopage du cobalt (Co) au niveau du site B. La valeur de bande interdite directe de $CeNiO_3$ non dopé est d'environ **2.7 eV**, ce qui est cohérent avec plusieurs travaux antérieurs dans la littérature [8, 9].

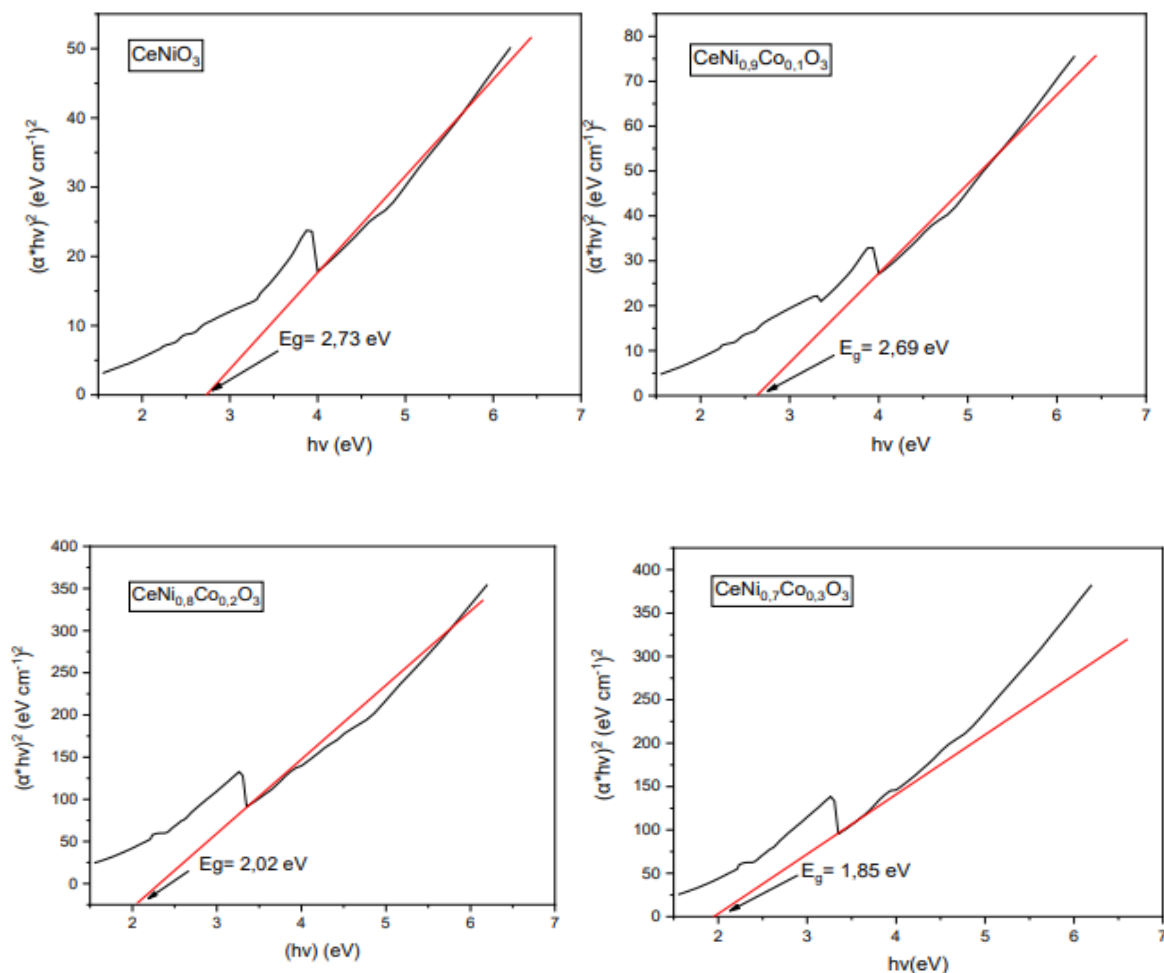


Figure III.6 : Courbes $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ pour les compositions $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)

III.7.2 Vérification de la loi de Beer-Lambert (courbe d'étalonnage)

Une solution mère des colorants (Bleu de Méthylène (BM) et Violet de Gentiane (GV)) à une concentration de **0,5 g/L** et **1 g/L**, respectivement a été préparée par dissolution des sels

dans de l'eau distillée. Les courbes d'étalonnage de chaque colorant ont été établies en mesurant leur absorbance aux longueurs d'onde maximales correspondantes :

- 664 nm pour le Bleu de Méthylène (**BM**)
- 583 nm pour le Violet de Gentiane (**GV**)

Ces courbes, présentées dans les **Figures III.7 et III.8**, montrent une excellente linéarité entre l'absorbance et la concentration, confirmant ainsi la validité de la loi de **Beer-Lambert**. Cette loi stipule que l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à sa concentration, à condition que le chemin optique et les conditions expérimentales restent constants.

Les coefficients de régression (R^2) obtenus pour les deux colorants sont très proches de 1, ce qui indique une corrélation parfaite entre les données expérimentales et le modèle linéaire.

Ces résultats valident l'application de la loi de Beer-Lambert pour le dosage des colorants **BM** et **GV** dans les conditions expérimentales utilisées.

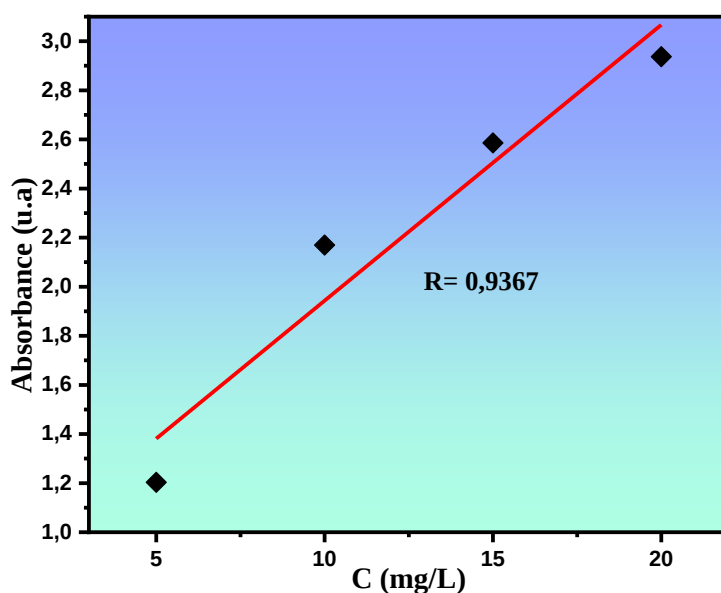


Figure III.7 : Courbe d'étalonnage du BM ($\lambda_{\max} = 664$ nm).

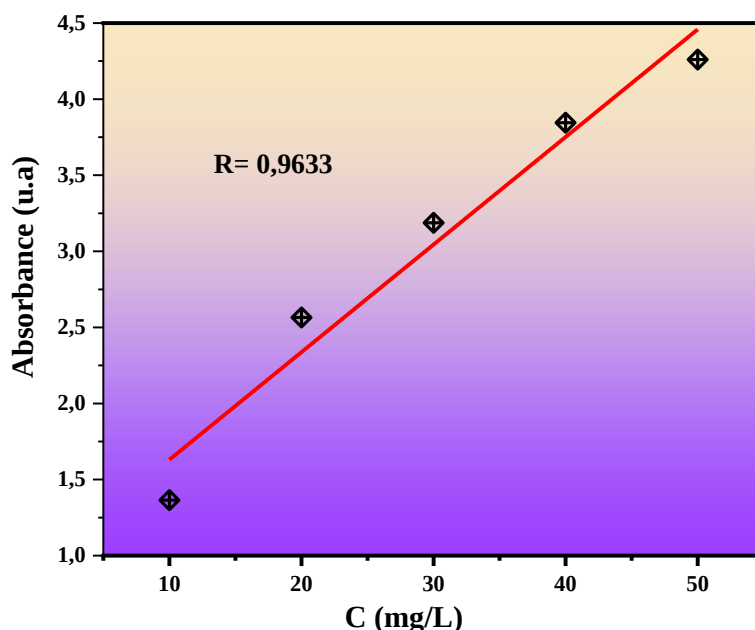


Figure III.8: Courbe d'étalonnage du GV ($\lambda_{\max} = 583$ nm).

III.7.3 L'activité photocatalytique du catalyseur $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ sous irradiation solaire

Afin de tester l'efficacité de la dégradation de Bleu de Méthylène (BM) et Violet de Gentiane (GV) sous l'influence de la lumière du soleil en présence du catalyseur $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ d'où ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$), ont suivi les étapes suivantes :

- ✓ On utilise une solution aqueuse de Bleu de Méthylène (BM) et de Violet de Gentiane (GV) à une concentration de 5 mg/L et 10 mg/L, respectivement.
- ✓ On ajoute 100 mg du catalyseur $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ (où $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) dans 100 mL de cette solution.
- ✓ Le mélange obtenu est hétérogène (le catalyseur est solide, la solution est liquide).
- ✓ Avant l'irradiation, on agite le mélange pendant 30 minutes dans l'obscurité. pour Éviter l'influence de la lumière et permettre aux molécules de colorant (BM/GV) de s'adsorber sur la surface du catalyseur jusqu'à atteindre un équilibre. Cette étape permet de s'assurer que la dégradation observée par la suite est bien due à la photocatalyse (effet de la lumière) et non à une simple adsorption.
- ✓ Le mélange est exposé à la lumière du soleil pendant 180 minutes (3 heures). Pendant cette irradiation, les photons solaires activent le catalyseur, générant des radicaux libres (comme OH^*) qui dégradent les molécules de BM et GV.
- ✓ Toutes les 15 minutes, on prélève 5 mL du mélange réactionnel. Ces échantillons sont centrifugés à 3000 tours/min pendant 10 min pour séparer le catalyseur (solide) de la

solution (liquide). Après centrifugation, le surangeant (liquide transparent) est récupéré pour analyse.

- ✓ On utilise un spectrophotomètre UV-Vis pour mesurer l'absorbance des solutions de BM et GV à leurs longueurs d'onde caractéristiques. La diminution de l'absorbance au cours du temps reflète la dégradation des colorants.

L'efficacité de dégradation (R%) est calculée par la formule :

$$R\% = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

C_t : Concentration résiduelle du colorant en solution (mg/L).

A_t : Absorbance à un instant t du traitement.

Cette méthode permet d'évaluer et comparer l'activité photocatalytique des différents catalyseurs $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ pour la dépollution des colorants organiques. Les figures III.9 et III.10 suivantes montrent les spectres d'UV-visible de dégradation des polluants (GV) et (BM) sous l'irradiation solaire de la région de Biskra ville au mois de Mars de cette année.

III.7.4 Dégradation du Violet de Gentiane (GV) par les catalyseurs $CeNi_{1-x}Co_xO_3$

Les spectres UV-visible présentés dans la figure III.9 illustrent la dégradation du polluant Violet de Gentiane (GV) sous irradiation solaire en présence des catalyseurs $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ (avec $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$). Les pourcentages de dégradation indiqués pour chaque catalyseur permettent d'évaluer leur efficacité photocatalytique.

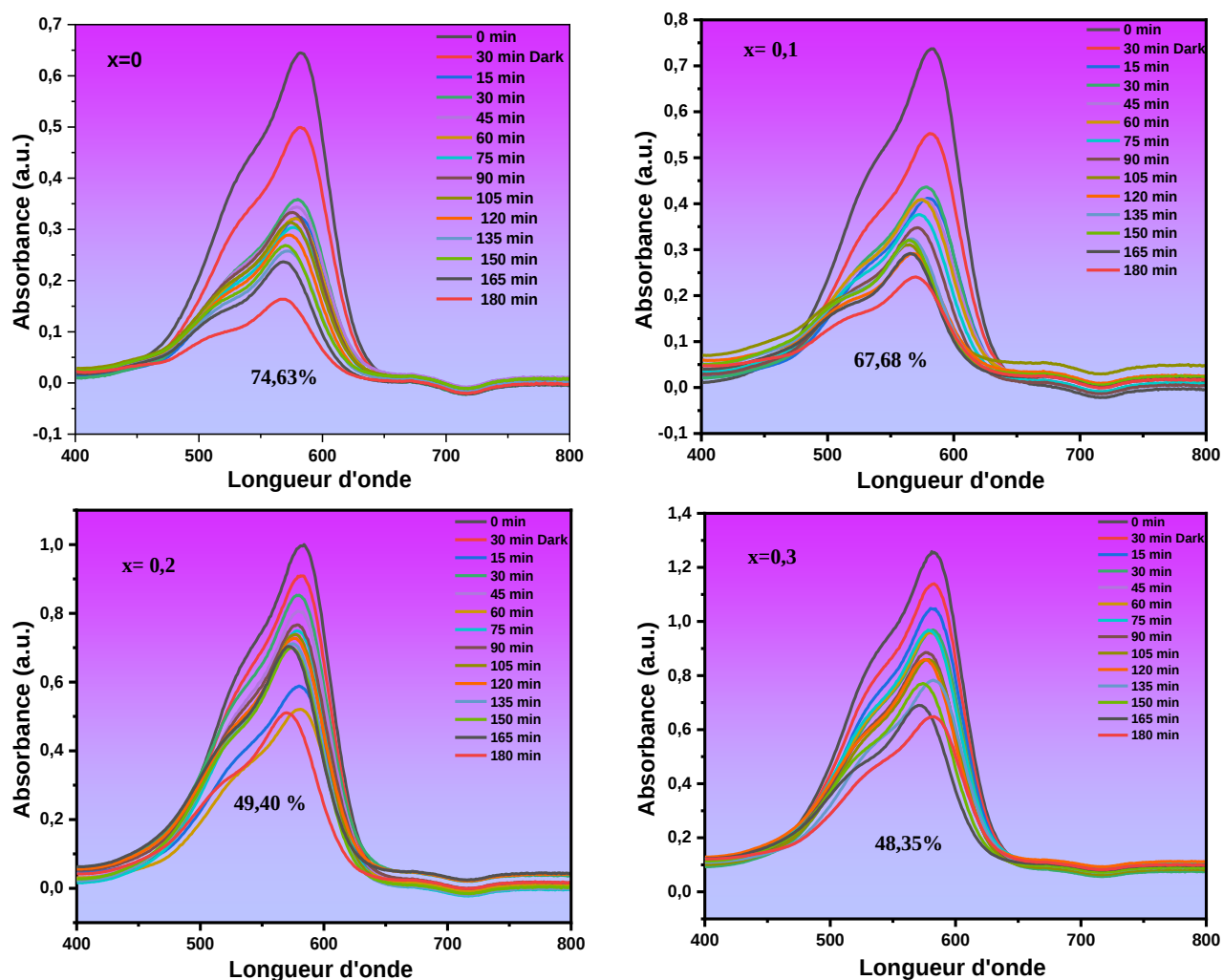


Figure.III.9 Dégradation photocatalytique du Violet de Gentiane (GV) sous irradiation solaire en présence des catalyseurs $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0$ à 0.3).

III.7.5 Dégradation du Bleu de Méthylène (BM) par les catalyseurs $CeNi_{1-x}Co_xO_3$

Les spectres UV-visible présentés dans la **figure III.10** illustrent la dégradation du polluant Bleu de Méthylène (BM) sous irradiation solaire en présence des catalyseurs $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ (avec $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$). Les pourcentages de dégradation indiqués pour chaque catalyseur permettent d'évaluer leur efficacité photocatalytique.

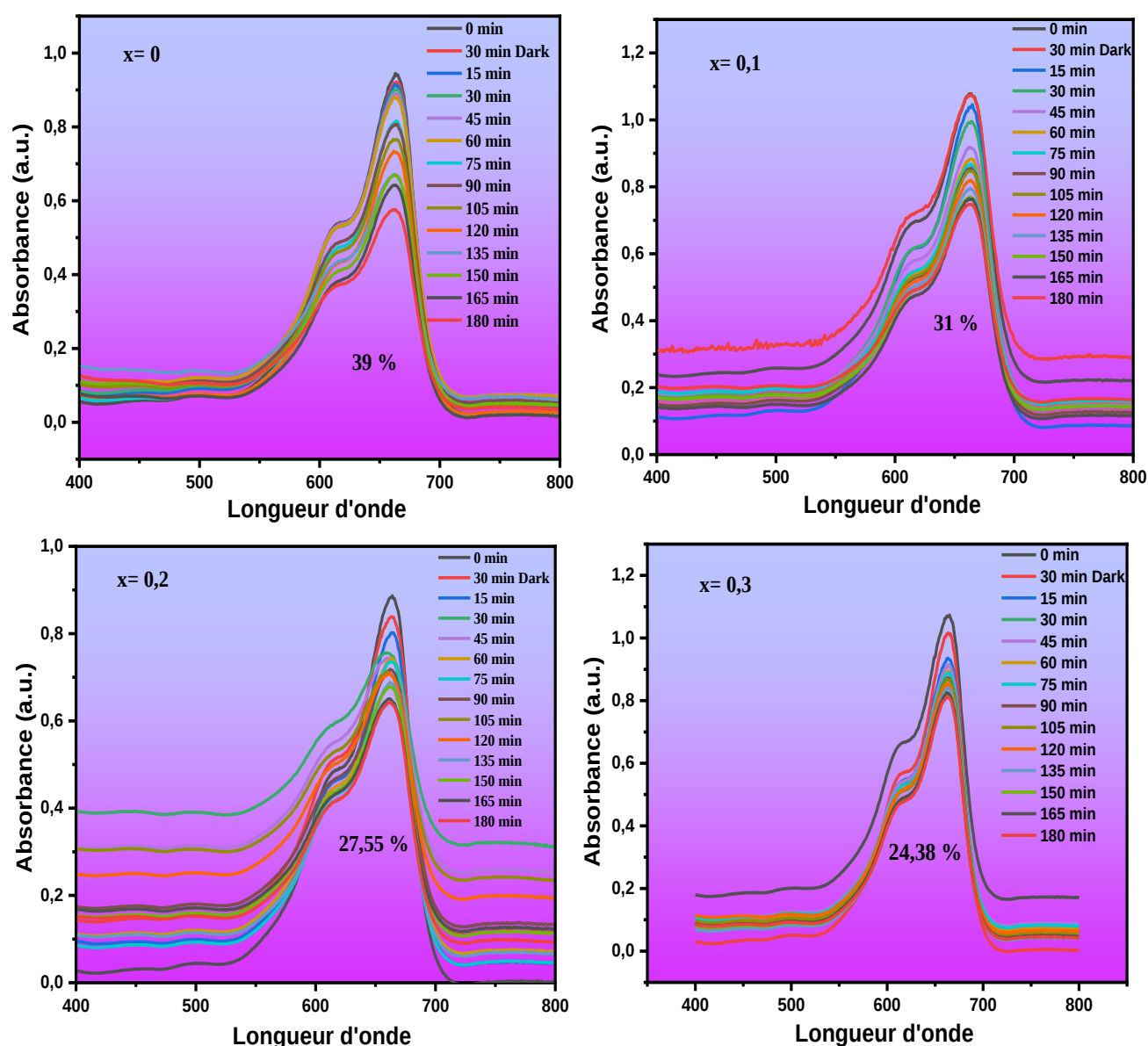


Figure.III.10 Degré de dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène (BM) sous irradiation solaire en présence des catalyseurs $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0 à 0.3).

Les spectres UV-visible révèlent une diminution progressive de l'efficacité photocatalytique des catalyseurs $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ avec l'augmentation de la teneur en cobalt (x). Le catalyseur pur (x = 0) présente la meilleure performance avec 74,63 % de dégradation du Violet de Gentiane (GV), tandis que l'ajout de cobalt réduit cette efficacité (67,68 % pour x = 0,1 ; 49,40 % pour x = 0,2 ; 48,35 % pour x = 0,3).

Cette tendance est également observée pour la dégradation du Bleu de Méthylène (BM), où le catalyseur sans cobalt ($x = 0$) montre une efficacité de 39 %, qui diminue à 31 % pour $x = 0,1$ et à 27,55 % pour $x = 0,2$, atteignant 24,38 % pour $x = 0,3$. Cette diminution de l'efficacité suggère que le cobalt peu altérer la capacité du matériau à absorber la lumière visible.

III. 7.6 Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique

La cinétique de dégradation photocatalytique du colorants est décrite comme étant celle des réactions d'ordre Un qui suit le modèle cinétique proposé par Langmuir-Hinshelwood à faible concentration selon l'équation(3):

$$V = -\frac{dc}{dt} = K_{app} C \quad (3)$$

- V : vitesse de dégradation photo catalytique ($mg.L^{-1}.min^{-1}$).
- Kapp : constant apparente de dégradation (min^{-1}).
- C : concentration en solution du colorant ($mg.L^{-1}$).
- t : Temps d'irradiation (min^{-1}).

L'intégration de cette équation (avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$ min) aboutit à l'équation suivante :

$$\ln (C_0/C_t) = K_{app} \times t \quad (4)$$

La linéarité de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps (t) est illustrée sur la courbe (Figure III.11 Et III.12) et elle donne la constante de vitesse Kapp (la pente).

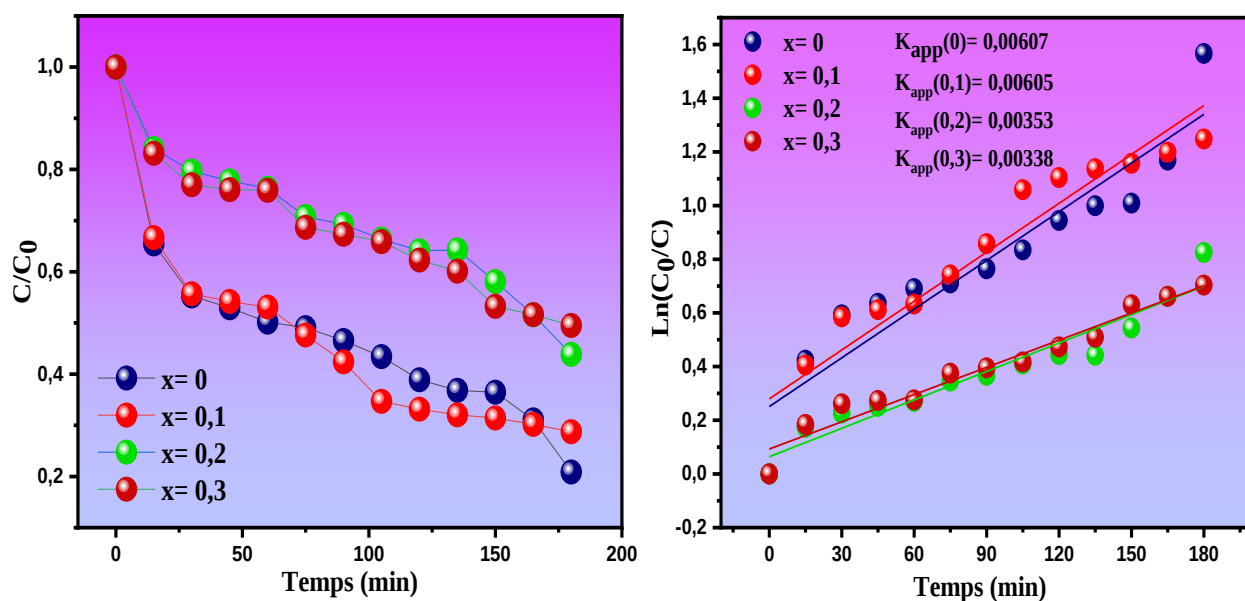


Figure.III.11. Cinétique de dégradation de colorant GV en présence des catalyseurs $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0 à 0.3) sous l'irradiation soleil.

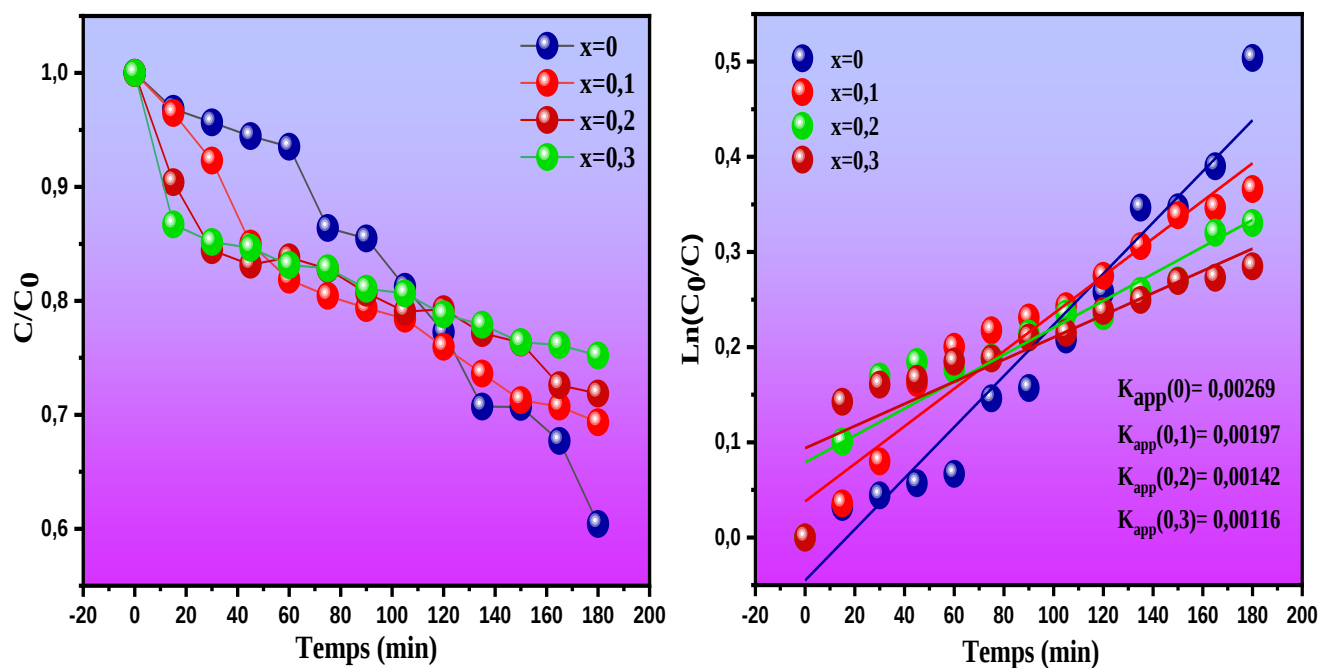


Figure.III.12. Cinétique de dégradation de colorant BM en présence des catalyseurs $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0 - 0.3) sous l'irradiation soleil.

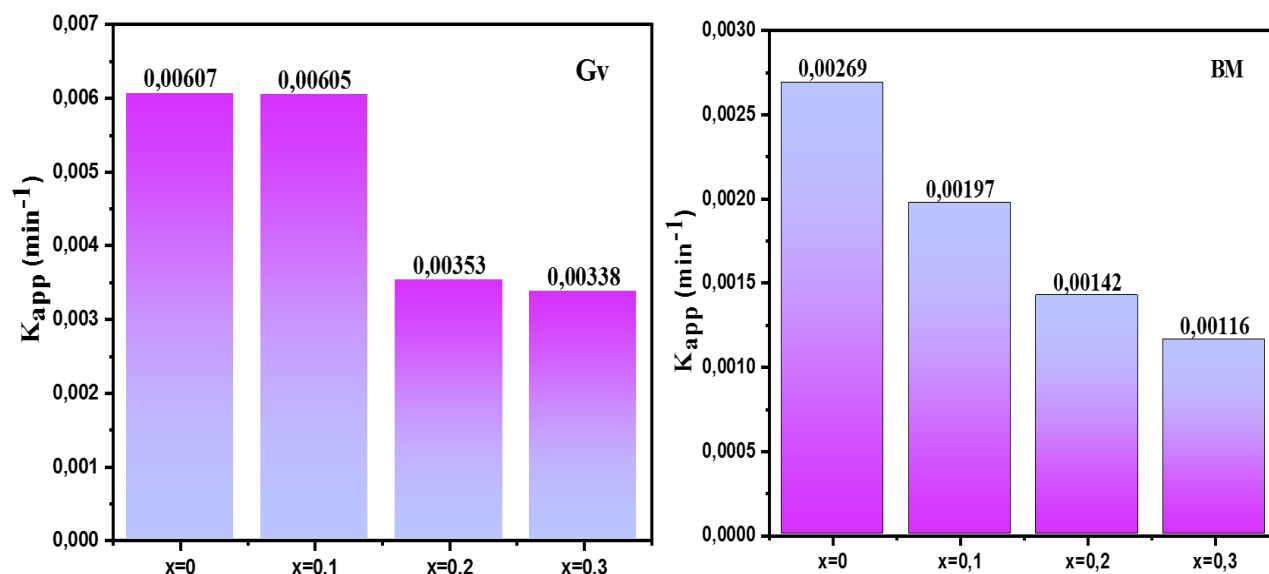


Figure III.13 : La constante de vitesse pseudo première ordre k (min⁻¹) des catalyseurs

$CeNi_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0$ à 0.3) du GV et BM sous l'irradiation soleil.

La dégradation photocatalytique du **GV** suit généralement une cinétique d'ordre pseudo-premier, dépendant de la concentration du catalyseur et de l'intensité lumineuse. Dans ce cas, les données suggèrent un **modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)**. L'analyse cinétique révèle que le catalyseur pur $CeNiO_3$ ($x=0$) présente la meilleure performance avec une constante $K_{app}(0) = 0.00607 \text{ min}^{-1}$ et un taux de dégradation de 74,63%, confirmant une activité photocatalytique initiale rapide. L'ajout de cobalt réduit significativement l'efficacité (67,68% pour $x=0.1$; 48,35% pour $x=0.3$) et les constantes cinétiques ($K_{app}(0,1) = 0,00605 \text{ min}^{-1}$; $K_{app}(0,3) = 0.00338 \text{ min}^{-1}$). Cette tendance est également observée pour la dégradation du Bleu de Méthylène (BM), où les constantes apparentes K_{app} diminuent progressivement avec l'augmentation de la teneur en cobalt.

Ces données cinétiques, cohérentes avec les résultats catalytiques, confirment que la substitution du nickel par du cobalt diminue les propriétés photocatalytiques, soulignant l'optimalité du catalyseur non substitué. En raison de la différence des rayons ioniques des deux cations, Nickel ($R_{Ni^{II}} = 0.069 \text{ nm}$) et le Cobalt ($R_{Co(II)} = 0.0745 \text{ nm}$), il y avait une modification défavorable de la morphologie et la microstructure des solutions solides, indiquant une réduction de la surface spécifique.

Ainsi, tant pour le Violet de Gentiane (GV) que pour le Bleu de Méthylène (BM), la présence de cobalt diminue systématiquement l'activité photocatalytique, ce qui met en évidence l'effet antagoniste de la substitution sur les performances du matériau.

Références bibliographiques

- [1] Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. (2016). The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91–112.
- [2] Lebid, M. (2016). Étude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium [Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra]
- [3] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 32(5), 751–767.
- [4] https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-776207#external_links
- [5] Harikrishnan, M. P., & Chandra Bose, A. (2020). Co-precipitation route for synthesizing $CeNiO_3$ and its application as excellent pseudocapacitor.*AIP Conference Proceedings, 2265*, 030631.)
- [6] Wu, B., & Xiong, Y. (2018). A novel low-temperature NO removal approach with $\bullet OH$ from catalytic decomposition of H_2O_2 over $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ oxides. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(1), 43–53. <https://doi.org/10.1002/jctb.5317>
- [7] Klein, J., Kampermann, L., Mockenhaupt, B., & et al. (2023). Limitations of the Tauc plot method. *Advanced Functional Materials*, 33(47), 2304523.
- [8] Hu, Q., Yue, B., Shao, H., & et al. (2020). Facile syntheses of cerium-based $CeMO_3$ (M = Co, Ni, Cu) perovskite nanomaterials for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Science*, 55, 8421–8434.
- [9] Du, Z., Petru, C., Yang, X., & et al. (2023). Développement d'un catalyseur pérovskite stable $La_{0.9}Ce_{0.1}NiO_3$ pour le reformage photothermochimique à sec amélioré du méthane. *Journal of CO₂ Utilization*, 67, 102317.

Conclusion générale



Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons étudié la synthèse des oxydes mixtes de type pérovskite $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (avec $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$) par la méthode sol-gel selon la voie citrate. La caractérisation des matériaux obtenus a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ainsi que de l'analyse UV-Visible. Ce travail s'est également intéressé à l'influence de la substitution partielle du nickel par le cobalt dans le sous-réseau B sur les propriétés structurales et optiques de la composition CeNiO_3 . Enfin, les propriétés photocatalytiques des matériaux ont été évaluées. Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ❖ Les analyses DRX d'échantillons de $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (avec $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$) synthétisés montrent cristallinité des matériaux, avec des études antérieures on conclut que cet oxyde cristallise dans Le système orthorombique de groupe d'espace Pnma.
- ❖ Les spectres FTIR des composés $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ montrent plusieurs bandes caractéristiques. Les vibrations d'élongation des liaisons métal-oxygène (M–O) apparaissent entre 700 et 500 cm^{-1} , indiquant la présence des liaisons Ni–O et Co–O. Des pics d'absorption sont également observés autour de 1695 et 813 cm^{-1} , attribués aux vibrations des groupes carboxylates liés au métal, probablement dus à l'adsorption du CO_2 atmosphérique. Les statistiques FTIR des quatre échantillons correspondent à leur structure confirmant la formation des structures pérovskites.
- ❖ L'énergie de la bande interdite (gap) des composés $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, pour x variant de **0** à **0,3**, a été étudiée afin d'évaluer l'effet de la substitution du nickel par le cobalt sur les propriétés optiques. Les résultats révèlent une diminution progressive de l'énergie de gap avec l'augmentation du taux de cobalt : elle passe de **2,73 eV** pour $x = 0$ à **2,69 eV** pour $x = 0,1$, puis à **2,02 eV** pour $x = 0,2$, et atteint **1,85 eV** pour $x = 0,3$. Cette réduction graduelle de l'énergie de gap suggère une évolution vers de nouvelles propriétés optiques au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en cobalt. Ces résultats confirment que les composés $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$), synthétisés par la méthode sol-gel, présentent un comportement semi-conducteur, et que le dopage du site B par le cobalt améliore les propriétés électriques du matériau de base CeNiO_3 .
- ❖ Les résultats de la spectroscopie UV-Visible révèlent une diminution progressive de l'efficacité photocatalytique des matériaux $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ avec l'augmentation de la teneur en cobalt (x). Le catalyseur sans cobalt ($x = 0$) présente la meilleure

Conclusion générale

performance, avec un taux de dégradation de 74,63 % du Violet de Gentiane, tandis que l'efficacité diminue à **67,68 %** pour $x = 0,1$, **49,40 %** pour $x = 0,2$ et

48,35 % pour $x = 0,3$. Une tendance similaire est observée avec le Bleu de Méthylène, dont le taux de dégradation passe de **39 %** ($x = 0$) à **24,38 %** ($x = 0,3$).

Ces données cinétiques, en accord avec les résultats catalytiques observés, montrent que la substitution du nickel par du cobalt diminue les propriétés photocatalytiques, soulignant la supériorité du catalyseur non substitué.

Résumé

Résumé : Dans ce travail nous avons préparé des poudres d'oxydes pérovskites $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Avec ($x=0, 0,1, 0,2, 0,3$) par la méthode sol-gel. Le but est la détermination de l'effet de la substitution du nickel (Ni) par le cobalt (Co) dans le réseau B, via la caractérisation de ces poudres par la diffraction des rayons x (DRX), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), l'analyse UV-Vis et photocatalyse. Les résultats de ces analyses justifient que ces matériaux de structure pérovskites cristallisent dans le système orthorhombique et sont des semiconducteurs, et la substitution du nickel par du cobalt diminue les propriétés photocatalytiques. **Mots clés :** pérovskite, sol gel, CeNiO_3 .

Abstract:

In this work, we prepared perovskite oxide powders of the composition $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ with ($x = 0,0.1,0.2,0.3$) using the sol-gel method. The objective is to determine the effect of substituting nickel (Ni) with cobalt (Co) in the B-site of the structure, through the characterization of these powders by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Vis analysis, and photocatalysis. The results of these analyses confirm that these perovskite-structured materials crystallize in the orthorhombic system and are semiconductors, and that the substitution of nickel with cobalt reduces the photocatalytic properties. **Keywords :** perovskite, sol gel, CeNiO_3 .

الملخص:

في هذا العمل، قمنا بتحضير مساحيق أكاسيد بيروفسكيت بتركيبية $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (حيث $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) باستخدام طريقة محلول-هلام (Sol-Gel). الهدف هو تحديد تأثير استبدال النيكل (Ni) بالكوبالت (Co) في الموقع B من البنية، وذلك من خلال توصيف هذه المساحيق باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR)، التحليل بالأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، ودراسة التحفيز الضوئي. تؤكد نتائج هذه التحليلات أن هذه المواد ذات

Résumé

بنية البيروفسكيت تتبلور في النظام المعيني القائم (Orthorhombic)، وتُعد من أشباه الموصلات، كما أن استبدال النيكل بالكوبالت يؤدي إلى انخفاض في الخصائص التحفيزية الضوئية.

كلمات مفتاحية : الكلمات المفتاحية: بيروفسكيت، سول-جيل، CeNiO_3



تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيد(ة): محمد بن عبد الله

تخصص: كيمياء المواد

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 2.1.17.960.30.8 الصادرة بتاريخ: 2021/12/27

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة قسم: علوم المادة والمكلف

بانجاز اعمال بحث : مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: Etude des propriétés photocatalytiques

d'un oxyde métallique

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعات المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2021/12/27

إمضاء الممضي بالمر