



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

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

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques

Division : Chimie des Matériaux



Mémoire de projet de fin d'études
pour de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des matériaux

**Synthèse et Caractérisation Physico-Chimique d'un Nouveau
Matériau de type Pérovskite $SrAlO_3$.
Application à la Photo-dégradation du polluant Orange G.**

Présenté par : Ikram BAKKALI et Widad Zakia ABLA

Sous la direction de : Redouane CHEBOUT Directeur de recherche
Merzak LARIBI Professeur

Présenté et soutenu publiquement le (14/07/2021)

Composition du Jury :

Président	Abdelmadjid KASSER	M.C.A.	ENP
Promoteur	Redouane CHEBOUT	D.R.	CRAPC
Co-promoteur	Merzak LARIBI	Pr.	ENP
Examinatrice	Fouzia TOUAHRA	M.R.A.	CRAPC
Examineur	Kamel ABADLI	M.A.A.	ENP

ENP 2021



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

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

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques

Division : Chimie des Matériaux



Mémoire de projet de fin d'études
pour de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des matériaux

**Synthèse et Caractérisation Physico-Chimique d'un Nouveau
Matériau de type Pérovskite $SrAlO_3$.
Application à la Photo-dégradation du polluant Orange G.**

Présenté par : Ikram BAKKALI et Widad Zakia ABLA

Sous la direction de : Redouane CHEBOUT Directeur de recherche
Merzak LARIBI Professeur

Présenté et soutenu publiquement le (14/07/2021)

Composition du Jury :

Président	Abdelmadjid KASSER	M.C.A.	ENP
Promoteur	Redouane CHEBOUT	D.R.	CRAPC
Co-promoteur	Merzak LARIBI	Pr.	ENP
Examinatrice	Fouzia TOUAHRA	M.R.A.	CRAPC
Examineur	Kamel ABADLI	M.A.A.	ENP

ملخص:

تتمحور هاته الدراسة حول تحضير أكسيد مختلط من نوع البيروفسكايت، صيغته الكيميائية من الشكل ABO_3 ، يتركب من السترونتيوم والألمنيوم بصيغة $SrAlO_3$. تم تحضير هذا المركب عبر طريقتين: النترات والسترات. يتمثل مبدأ طريقة النترات في تحضير محلول يحتوي على نترات السترونتيوم $Sr(NO_3)_2$ والألمنيوم $Al(NO_3)_3$ بمعاملات ستوكيوميتريية. اما بالنسبة لطريقة السترات فإنها تتميز عن هاته الأخيرة بإضافة حمض الستريك كعامل مرسب. تم بعد ذلك تجفيف المواد التي تم الحصول عليها في فرن ثرموستاتي وتحميصها بدرجات حرارة مختلفة: 800 و 900 درجة مئوية تحت سرعة تسخين 5 درجات مئوية / دقيقة لمدة 6 ساعات.

المرحلة الموالية تمثلت في استخدام تقنيات التوصيف لتحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية للمادتين مثل مضان الأشعة السينية (XRF)، وانحراف الأشعة السينية (XRD)، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء وتحويل فورييه (FTIR)، BET (Emmett, Brunauer, Teller) لتحديد تركيبة و مورفولوجية مواد البيروفسكايت.

تم قياس التركيبات الأولية للعينات باستخدام XRF الذي أكد الحصول على نسب مضبوطة للكتلة ضمن شروط القياس المتكافئ. من ناحية أخرى أوضح التمثيل البياني XRD ظهور الطور المميز للبيروفسكايت لكلا العينتين وتبلورهما على شكل هياكل مكعبة ورباعية كما وأنها ابرزت درجات مختلفة من التبلور وحجم البلورات بين العينتين. هذه النتائج تم التأكد من صحتها باستعمال تقنية FTIR التي حددت اطياف اهتزازية تقع في المجال 1000-400 سم⁻¹ لتشكيل رابطة MOM؛ Sr-O-Sr؛ Al-O؛ Sr-O-Al؛ Al-O-Al؛ Sr-O؛ Al-O-Sr والتي تعتبر ميزة اخرى لبنية البيروفسكايت. أظهر تحليل BET أن كلا العينتين لهما مساحة سطح محددة منخفضة (10.25 م²/غ و 8.06 م²/غ على التوالي) وأن حجم المسام ينتمي إلى مجموعة المواد المسامية. تؤكد هذه النتائج نتائج SEM التي اظهرت حجم الجسيمات الميكرو مترية وأشكال الجسيمات غير المنتظمة نوعيا. بعد ذلك، سيتم استخدام عينات البيروفسكايت كمحفزات نشطة لتطبيق في التحلل الضوئي لملوث من نوع صبغة البرتقالي G. أظهرت النتائج أنه في غضون 135 دقيقة من التعرض للأشعة الضوئية، عزز البيروفسكايت $SrAlO_3$ النشاط التحفيزي لتناقص OG بنسبة 73% باستخدام $SrAlO_3$ و NO_3 وما يصل إلى 75% باستخدام $SrAlO_3$ -sg، مقارنة بانحلاله في ظل الظروف العادية بدون محفز، وهذا الأداء تم الوصول إليه بتركيز OG مثالي و الذي قدر ب 5مغ/ل في الشروط النظامية للبرتوكول التجريبي المعتمد.

الكلمات الدالة:

البيروفسكايت، البنية، أكسيد مختلط، التحفيز الضوئي، التوصيف.

ABSTRACT :

The present work deals with the synthesis of a mixed oxide with perovskite-type structure ABO_3 , based on Strontium and Aluminium with formula $SrAlO_3$. This compound was prepared via two synthesis routes : nitrate and citrate. The nitrate process can be achieved through a preparation of a mixture based on Strontium $Sr(NO_3)_2$ and Aluminium $Al(NO_3)_3$ nitrates. Citrate method differs from the latter by the addition of citric acid as a complexing agent. Then the obtained powders were dried in a thermostatic oven and calcined at different temperatures: 800 and 900 °C under the heating rate of 5 °C.min⁻¹ for 6 hours.

Physicochemical characterization techniques were used such as X-ray Fluorescence (XRF), X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and BET (Brunauer, Emmett and Teller) to identify structural and morphological properties of the perovskite materials. The elemental compositions of the samples were measured using XRF which asserted the obtaining of mass ratio within stoichiometric conditions, on the other hand, The XRD patterns confirmed the formation of single phase of perovskite for both samples adopting cubic and tetragonal structures and indicated different degrees of crystallinity and crystallites size. These results were approved by FTIR spectra which identified characteristic vibrational bands located in the range 400-1000cm⁻¹ of M-O-M bond formation (Sr-O, Sr-O-Sr, Al-O, Al-O-Al, Al-O-Sr). The BET Analysis showed that both samples have low specific surface area (10.25 m².g⁻¹ and 8.06 m².g⁻¹ respectively) and pore size belongs to mesoporous materials range. These outcomes corroborate those of SEM which illustrated micrometric particles size and irregular particle shapes.

Afterwards, the perovskite samples will be used as active catalysts for photodegradation application of an Orange G dye pollutant. The results showed that within 135 min of light irradiation, the perovskite $SrAlO_3$ enhanced catalytic activity towards degradation of the OG by 73% using $SrAlO_3-NO_3$ and up to 75 % using $SrAlO_3-sg$, compared to degradation under normal conditions without catalyst, this performance was reached with OG optimal concentration equal to 5 ppm in the operation conditions.

KEY WORDS :

Perovskite, Structure, Mixed Oxide, Synthesis, Photocatalysis, Characterization,

RÉSUMÉ :

Le présent travail porte sur la synthèse d'un oxyde mixte de structure de type pérovskite ABO_3 , à base de Strontium et d'Aluminium $SrAlO_3$. Ce matériau a été obtenu par deux méthodes de synthèse : le procédé nitrate et citrate. Le procédé nitrate consiste à préparer une solution à base de nitrates de Strontium $Sr(NO_3)_2$ et d'Aluminium $Al(NO_3)_3$, quant au procédé sol-gel ou citrate consiste à l'ajout de l'acide citrique comme agent précipitant dans le mélange cité précédemment. Les solides obtenus ont été séchés à l'étuve thermostatée puis calcinés à différentes températures : 800 et 900 °C avec une rampe de 5 °C.mn⁻¹ et un palier de 6 heures.

Des techniques de caractérisation physico-chimiques ont été utilisées telles que la Fluorescence des Rayons X (FRX), la Diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FRIT) et la BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour établir leurs différentes propriétés structurales et morphologiques. La FRX a montré l'obtention d'une valeur du rapport massique dans les conditions stœchiométriques, la DRX a fait preuve de l'obtention de la structure pérovskite des deux échantillons (cubique et tétragonale) et leurs tailles nanométriques des cristallites. Ces résultats ont été confirmés par la spectroscopie IR qui a mis en évidence des bandes de vibration situées dans l'intervalle 400-1000cm⁻¹ caractéristiques des élongations des liaisons M-O-M (Sr-O, Sr-O-Sr, Al-O, Al-O-Al, Al-O-Sr). Parallèlement, la BET a présenté de faibles surfaces spécifiques (10.25 m².g⁻¹ et 8.06 m².g⁻¹ pour $SrAlO_3-NO_3$, $SrAlO_3$ -sg respectivement) et une taille des pores (12,71 et 13,79 nm) appartenant au domaine des matériaux mésoporeux. Ces résultats corroborent ceux de la MEB qui illustre des tailles de particules micrométriques et de formes irrégulières.

Les échantillons de la pérovskite sont ensuite utilisés comme catalyseurs actifs pour l'application à photo-dégradation du polluant Orange G. Les résultats obtenus ont montré que dans 135 min d'irradiation lumineuse, la pérovskite $SrAlO_3$ a amélioré l'activité de la dégradation de l'OG de plus de 73% pour l'échantillon $SrAlO_3-NO_3$, et 75% pour le $SrAlO_3$ -sg, et ce, par rapport au rendement de la photolyse (sans catalyseur), ainsi qu'à l'obscurité en présence du catalyseur. Cette performance a été atteinte avec une concentration optimale d'OG égale à 5 ppm dans les conditions opératoires prises.

MOTS CLÉS :

Pérovskite, Structure, Oxyde Mixte, Synthèse, Caractérisation, Photo-catalyse

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués aux laboratoires de la Division Chimie des matériaux du **Centre de Recherches Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC)** à Bou Ismaïl, Wilaya de Tipaza.

Nous tenons à adresser nos remerciements en premier lieu au Directeur du **CRAPC** et notre Promoteur, **Docteur Redouane CHEBOUT** de nous avoir accueilli au sein des laboratoires du **CRAPC**.

Nos remerciements vont également à notre Co-promoteur **Professeur Merzak LARIBI** pour ses précieux conseils, son aide ainsi que ses encouragements durant toute la période du travail.

Un grand merci à **Docteur Fouzia TOUAHRA** pour son accompagnement durant toute la période du stage. Malgré ses lourdes responsabilités, elle a veillé sur le bon déroulement de notre stage et a toujours répondu présente pour discuter les résultats obtenus.

Nous les remercions aussi pour le temps qu'ils ont passé à la relecture de notre manuscrit, avec les corrections et suggestions pertinentes qui ont suivi.

Nous exprimons aussi notre gratitude aux **ingénieurs du CRAPC**, spécialement les responsables des équipements, pour leur assistance et partage. Ils nous ont aidé à bien mener nos opérations et ont toujours été là pour répondre à nos questions techniques et matérielles.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre projet en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs remarques et propositions.

Nous ne saurons oublier nos proches et nos amis qui nous ont soutenus tout au long de nos années d'études, ainsi que tous ceux et celles qui nous ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Dédicaces

« Nous leur montrerons Nos signes dans l'univers et en eux-mêmes, jusqu'à ce qu'il leur devienne évident que c'est cela, la vérité. Ne suffit-il pas que ton Seigneur soit témoin de toute-chose ? »

FUSSILAT · verset 53.

A mon très cher Mari

A la Science qui ne cesse de se développer !

A mes Parents

A mes Beaux-Parents

A mes Sœurs et mon Frère

A Wedwed, le meilleur binôme au monde !

A Istighfar, Hafidah, Aya et Sara.

*J'ai l'impression de pouvoir conquérir le monde avec une main,
quand vous me prenez l'autre !*

Ikeram

Dédicaces

A mes très chers parents, à qui je dois tout.

A mes grands frères, qui m'ont beaucoup appris.

A mon amour Kamel, qui vaut le monde entier à mes yeux.

A mes chères amies :

*Nadine, Ryene, Yamna, Racha, Aicha et Ikram,
qui représentent ma deuxième famille.*

avec amour

Widad

Tables des matières

Liste des Tableaux.....	
Liste des Figures	
Liste des abréviations.....	
Introduction générale.....	14
Chapitre I : Etude bibliographique.....	16
I. Introduction.....	17
I.1 Les oxydes mixtes.....	17
I.2 Les types des oxydes mixtes.....	17
I.3 Description de la structure pérovskite.....	18
I.4 Conditions de stabilité de la structure pérovskite	19
I.4.1 Condition d'électroneutralité.....	19
I.4.2 Condition stœchiométrique	20
I.4.3 Condition géométrique.....	20
I.4.4 Stabilité du facteur de tolérance	20
I.5 Méthodes de synthèse	22
I.5.1 Méthode sol-gel	22
I.5.2 Méthode nitrate.....	23
I.5.3 Méthode de coprécipitation	23
I.5.4 Méthode micro-onde.....	23
I.5.5 Méthode céramique.....	24
I.6 Les domaines d'application des pérovskites	24
I.7 Activité photo-catalytique	25
I.7.1 La photolyse	25
I.7.2 La photo-catalyse.....	26
I.7.3 Les matériaux photo-catalytiques	28
I.7.4 Le colorant Orange G et sa toxicité	28
Chapitre II : Techniques de synthèse et de caractérisations	29
II. Introduction.....	30

II.1	Préparation des solides	30
II.1.1	Préparation du solide SrAlO ₃ par la méthode nitrate.....	30
II.1.2	Préparation du solide SrAlO ₃ par la méthode citrate (sol-gel).....	31
II.2	Méthodes de caractérisation	33
II.2.1	La diffraction des rayons X (DRX).....	33
II.2.2	Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	35
II.2.3	Fluorescence des rayons X (FRX).....	36
II.2.4	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	37
II.2.5	Analyse de la surface spécifique BET et du volume poreux BJH.....	38
II.3	Techniques expérimentales de l'application.....	41
II.3.1	Dispositif expérimental de la photo-catalyse	41
II.3.2	Spectroscopie UV/ Vis	42
Chapitre III : Résultats et discussion.....		45
III.	Introduction.....	46
III.1	Analyse chimique par fluorescence des rayons X (FRX) :.....	46
III.2	Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	47
III.3	Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	52
III.4	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
III.5	Caractérisation de surfaces spécifiques des solides par BET et volume poreux par BJH.....	59
III.5.1	Conclusion.....	60
Chapitre IV : Application à la photo-dégradation du polluant Orange G		61
IV.	Introduction.....	62
IV.1	Analyse du polluant Orange G (OG)	62
IV.1.1	Balayage spectral UV/ Vis.....	62
IV.1.2	Courbes d'étalonnage.....	63
IV.2	Effet de concentration sur la photo-dégradation du polluant OG.....	63
Conclusion générale et perspectives		68
Références Bibliographique.....		71

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Changement de structures cristalline en fonction de t.....	22
--	----

Chapitre II

Tableau II-1 : Précurseurs utilisés, puretés, états physiques, producteurs.	31
--	----

Chapitre III

Tableau III-1 : Composition et formule chimique du solide synthétisé.....	46
Tableau III-2 : Les rapports molaires expérimentaux des solides synthétisés.	46
Tableau III-3 : caractéristiques de la structure pérovskite SrAlO ₃	50
Tableau III-4 : Paramètres structuraux des solides SrAlO ₃	51
Tableau III-5 : Tailles des particules du SrAlO ₃ -NO ₃ mesurées par ImageJ.	56
Tableau III-6 : Tailles des particules du SrAlO ₃ -sg mesurées par ImageJ.....	58
Tableau III-7 : Résultat de la caractérisation BET.....	59

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite.	18
Figure I-2 : Présentation de la structure pérovskite idéale.	19
Figure I-3 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	21
Figure I-4 : Principales étapes de synthèse par la méthode sol-gel.	23

Chapitre II

Figure II-1 : Solution préparé sous agitation.	30
Figure II-2 : Acide citrique.....	31
Figure II-3 : Nitrates de strontium.	31
Figure II-4 : Nitrates d'aluminium.....	31
Figure II-5 : Schéma représentatif de la cinétique de calcination.....	32
Figure II-6 : Poudre de $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$	32
Figure II-7 : Poudre de $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$	32
Figure II-8 : Schéma du diffractomètre à configuration Bragg-Bretano.....	34
Figure II-9 : L'intérieur du Diffractomètre D8 Advance Bruker au CRAPC.....	34
Figure II-10 : Appareillage de la technique DRX au CRAPC.....	34
Figure II-11 : Représentation du banc de mesure FTIR avec le dispositif linkam (a) : En transmittance, (b) : En réflectance.	35
Figure II-12 : Appareillage de la FT-IR au CRAPC.....	35
Figure II-13 : Appareillage de la FRX au CRAPC.....	36
Figure II-14 : Représentation schématique de la physique de la fluorescence des rayons X.....	36
Figure II-15 : Appareillage de la MEB au CRAPC.	37
Figure II-16 : Principe de la caractérisation par MEB.	37
Figure II-17 : Appareillage de la BET au CRAPC.	40
Figure II-18 : Dispositif expérimental de la photo-catalyse.	41
Figure II-19 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible.	42
Figure II-20 : Schéma d'une cellule d'absorption.....	44
Figure II-21 : Spectrophotomètre SPECORD 210 PLUS, Analytik jena au CRAPC.	44

Chapitre III

Figure III-1 : Diffractogrammes du solide SrAlO ₃ -NO ₃ , SrAlO ₃ -sg-800 °C et SrAlO ₃ -sg-900 °C.	47
Figure III-2 : Indexation du SrAlO ₃ -sg-900 sur MATCH.....	48
Figure III-3 : Indexation du SrAlO ₃ -NO ₃ -800°C sur MATCH.	49
Figure III-4 : Structure obtenue par VESTA du SrAlO ₃ -NO ₃ : cubique.....	51
Figure III-5 : Structure obtenue par VESTA du SrAlO ₃ -sg-900-TETRAGONALE.....	52
Figure III-6 : Spectres infra-rouge des solides SrAlO ₃ -NO ₃ , SrAlO ₃ -sg.	53
Figure III-7 : Micrographie du solide SrAlO ₃ -NO ₃ prise par la MEB. (a) : Spot 1 pris par le capteur LFD, (b) : Spot 1 pris par le capteur CBS, (c) : Spot 2 pris par le capteur LFD, (d) : Spot 2 pris par le capteur CBS, (e) : Spot 3 pris par le capteur LFD, (f) : Spot 4 pris par le capteur LFD.....	55
Figure III-8 : (Figure III - 7 – (a)) traitée par le logiciel ImageJ.	56
Figure III-9 : Micrographie du solide SrAlO ₃ -sg prise par la MEB. (a) : Spot 1 pris par le capteur LFD, (b) : Spot 1 pris par le capteur CBS, (c) : Spot 2 pris par le capteur LFD, (d) : Spot 2 pris par le capteur CBS, (e) : Spot 3 pris par le capteur LFD.....	57
Figure III-11 : Figure (III – 8 – (a)) traitée par le logiciel ImageJ.....	58

Chapitre IV

Figure IV-1 : Balayage spectrale UV-visible d'une solution de OG.	62
Figure IV-2 : Courbe d'étalonnage du OG.	63
Figure IV-3 : L'influence de la concentration initiale sur l'efficacité de la photo-dégradation de l'OG sur SrAlO ₃ -NO ₃ (pH=8, T= 25 °C).	64
Figure IV-4 : L'influence de la concentration initiale sur l'efficacité de la photo-dégradation de l'OG sur SrAlO ₃ -sg (pH=8, T= 25 °C).....	64
Figure IV-5 : Influence de la méthode de synthèse de SrAlO ₃ sur la photo-dégradation de l'OG (pH=8, T= 25 °C).....	65
Figure IV-6 : Diagramme énergétique du semi-conducteur SrAlO ₃	66

Liste des abréviations

TCO : Triple Conducting Oxide

CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor.

SOFC : Solid Oxide Fuel Cells

DRX : Diffraction des rayons X

FTIR : Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy

FRX : Fluorescence Des Rayons X

BET : Brunauer, Emmett et Teller

BJH : Barrett, Joyner et Halenda

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

UV/ Vis : Ultra-Violet/ Visible

LFD : Large Field Detector

CBS : Concentric Backscattered

OG : Orange G

SrAlO₃-sg : SrAlO₃ synthétisé par la méthode sol-gel et calciné à 900°C

SrAlO₃-sg-900°C : SrAlO₃ synthétisé par la méthode sol-gel et calciné à 900°C

SrAlO₃-sg-800°C : SrAlO₃ synthétisé par la méthode sol-gel et calciné à 800°C

SrAlO₃-NO₃ : SrAlO₃ synthétisé par la méthode nitrate et calciné à 800°C

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

ICDD : International Center for Diffraction Data

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

SC : Semi-conducteur

NIR : Near Infra Red

Introduction générale

L'avancement technologique dans la société de l'information repose de plus en plus sur le développement de nouveaux matériaux performants. C'est le cas pour les oxydes mixtes de type pérovskite [1] qui présentent de nombreuses propriétés prometteuses, parmi lesquelles on peut citer leur activité catalytique élevée, leur capacité d'absorption optique, leur potentiels diélectriques, ferroélectriques et autres [2]. Ces dernières sont principalement liées à leurs structures cristallines ainsi qu'à leur stabilité chimique et thermique [3]. Grâce à ces atouts, ces matériaux trouvent une large gamme d'applications dans les technologies récentes [4] que ce soit dans le domaine énergétique [5] où ils sont utilisés dans l'optimisation du rendement et du coût des cellules photovoltaïques [6], les piles à combustible SOFC [7] les électrodes à oxygène TCO [8] ...Etc., ou bien dans le domaine électronique [4] où on rencontre les pérovskites dans les mémoires non volatiles, les capteurs ultrasoniques et les dispositifs de surveillance et de sécurité [9] ; mais aussi dans le secteur environnemental où elles sont très répandues dans la dégradation des polluants organiques et à la conversion du dioxyde de carbone CO₂ en hydrocarbures [10]. Par ailleurs, les oxydes pérovskites photoluminescents sont utilisés comme des scintillateurs, éclair à semi-conducteurs et d'écrans plasma [11].

Le choix de la méthode de synthèse des matériaux joue un rôle essentiel pour l'obtention des propriétés désirées [2]. Pour la synthèse des pérovskites, il existe deux voies peu coûteuses en termes de réactifs et de techniques utilisées. La première méthode qui se fait à l'état solide exige des températures élevées, et le deuxième procédé est réalisée à l'état liquide à basses températures, comme la méthode sol-gel et la coprécipitation [12].

L'objectif de ce travail consiste à caractériser un matériau de structure pérovskite synthétisé par deux approches proposées afin d'étudier ses propriétés structurales et morphologiques et les propriétés physico-chimiques qui en résultent, ainsi que leur effet sur la photo-dégradation d'un polluant organique en variant les concentrations de ce dernier. Notre analyse s'accompagnera également d'une étude comparative des caractéristiques issues de chaque méthode de synthèse.

Le matériau étudié dans cette thèse est le SrAlO₃, synthétisé par la méthode nitrate et la méthode sol-gel qui inclut l'utilisation de l'acide citrique comme agent précipitant. Les caractérisations des échantillons sont réalisées à l'aide de différentes méthodes physico-chimiques (FRX, DRX, FT-IR, MEB, BET et BJH). Ensuite, les propriétés semi-conductrices et photo-catalytiques de la pérovskite sont exploitées dans une étude application portant sur photo-dégradation du colorant Orange G.

Le présent mémoire s'articule ainsi autour de quatre (04) chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les pérovskites, la description de leur structure, leurs méthodes de synthèse, propriétés et domaines d'applications, d'une part. D'autre part, il portera sur l'activité photo-catalytique et la description du polluant utilisé pour cette application.

Le deuxième chapitre détaille les protocoles opératoires utilisés pour la synthèse de la pérovskite ainsi que les techniques expérimentales de caractérisations effectuées.

Le troisième chapitre illustre les différents résultats obtenus des caractérisations effectuées ainsi que leurs analyses et interprétations.

Et enfin, le quatrième chapitre présente l'effet de la structure pérovskite et les propriétés qui en découlent sur la photo-dégradation d'un colorant.



Chapitre I : **Etude bibliographique**

I. Introduction

Le développement de nouvelles technologies se manifeste principalement par la synthèse de nouveaux matériaux. Les oxydes mixtes ont une importance technique et industrielle car ils couvrent une large gamme de matériaux catalytiques, diélectriques, semi-conducteurs, etc. Par conséquent, le choix de la méthode de fabrication est très important, du fait qu'il influence directement les propriétés cristallines du matériau synthétisé et donc ses domaines d'applications.

I.1 Les oxydes mixtes

Un oxyde mixte est un composé ionique solide contenant un ou plusieurs anions d'oxygène (O^{2-}) et des cations métalliques de différents groupes d'éléments chimiques, comme le $BaTiO_3$ qui est composé d'un cation alcalino-terreux (Ba^{2+}) et un métal de transition (Ti^{4+}). Ou bien d'un seul élément en plusieurs états d'oxydation. Entre autres exemples la magnétite Fe_3O_4 , qui comprend les cations de fer Fe^{2+} (ferreux) et Fe^{3+} (ferrique) [13].

I.2 Les types des oxydes mixtes

Les spinelles : Ce sont des oxydes mixtes de formule chimique AB_2O_4 où A et B sont généralement des métaux de transition. Il existe des spinelles formés de cations A^{2+} et B^{3+} (cas de Co_3O_4) et des spinelles formés des cations A^{4+} et B^{2+} (cas de $MnCo_2O_4$) [14].

Les pyrochlores : Ce sont des oxydes mixtes de formule chimique $A_2B_2O_7$, où A et B sont des cations de degré d'oxydation +3 et +4 respectivement, par exemple le $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, souvent, de composés à base de terres rares [14].

Les pérovskites : Les pérovskites ont pour formulation ABX_3 , où A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B est un métal de transition ou de post-transition [15]. X c'est souvent l'oxygène, sinon le soufre, l'hydrogène, l'azote ou un halogène [16]. Certaines structures de pérovskites sont prononcées en raison de leurs atomes X, par exemple si X c'est l'oxygène, on dit qu'il s'agit d'oxydes-pérovskites. De même, si X c'est l'azote, la pérovskite se nommera des nitrures-pérovskites, etc. [17]

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, ou son appellation provienne de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe [18].

I.3 Description de la structure pérovskite

Dans une structure pérovskite, la maille cristalline prototype contient une seule molécule ABO_3 , tel que l'atome A possède un grand rayon, un nombre de valence compris entre +1 et +3 et nombre de coordination égal à 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...). Quant à l'atome B possède un rayon plus faible, de valence comprise entre +3 et +6 et un nombre de coordination égale à 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...) [19, 20].

La structure est habituellement représentée par un cube dont :

- Les sommets sont occupés par le cation A
- Le centre est occupé par le cation B
- Le centre des faces sont occupés par les oxygènes qui forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B [21]

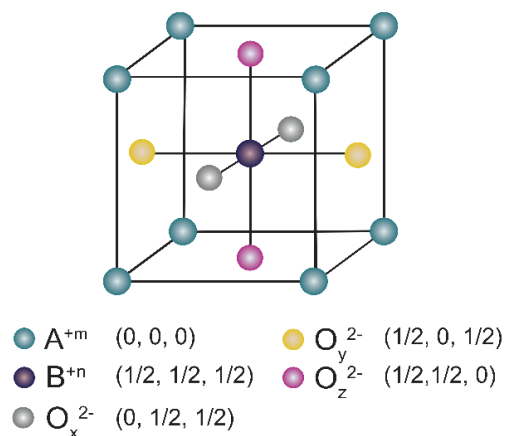


Figure I-1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite.

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

- **Les pérovskites simples** dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$...
- **Les pérovskites complexes** dont chacun des deux sites A ou B est occupé par plusieurs types d'atomes : $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ [19].

La pérovskite idéale ABO_3 est décrite dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le cation B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées [18].

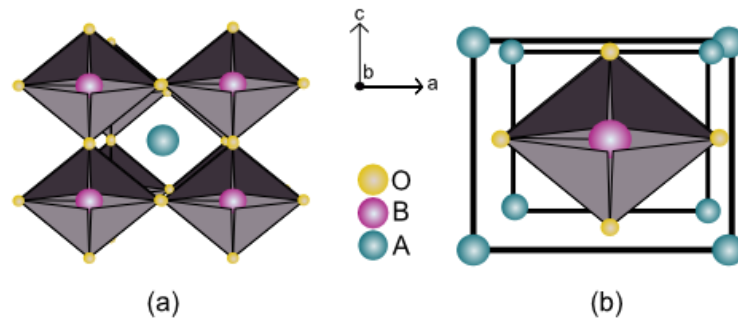


Figure I-2 : Présentation de la structure pérovskite idéale.

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure :

- Dans la première (**Figure I-2 (a)**), le cation A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position 3d (0, 0, $\frac{1}{2}$).
- Dans la deuxième façon (**Figure I-2 (b)**), l'origine est déplacée d'un vecteur ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), ce qui amène A à occuper la position 1b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), B la position 1a (0, 0, 0) les oxygènes se trouvant au milieu de chaque face, dans la position 3c (0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [18].

I.4 Conditions de stabilité de la structure pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale (A₁ A₂ A₃... A_n)(B₁ B₂ B₃... B_n)O₃, dont la plus simple est ABO₃, possède une structure de type pérovskite, il doit satisfaire trois type de conditions [18] :

I.4.1 Condition d'électronéutralité

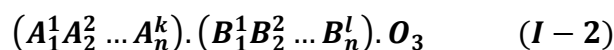
Un premier critère de stabilité de la pérovskite est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO₃, est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence d'électronégativité :

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (I - 1)$$

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

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique [21].

soit le composé suivant :



Les cations A et B doivent satisfaire :

$$\sum_{i=1}^k x_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^L x_{B_j} n_{B_j} = 6 \quad (I-3)$$

- x_{A_i} : étant la fraction molaire en cation A_i
- x_{B_j} : étant la fraction molaire en cation B_j
- n_{A_i} : nombre de valence du cation A_i
- n_{B_j} : nombre de valence du cation B_j

I.4.2 Condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^k x_{A_i} = 1, 0 \leq x_{A_i} \leq 1 \quad ; \quad \sum_{j=1}^L x_{B_j} = 1, 0 \leq x_{B_j} \leq 1 \quad (I-4)$$

I.4.3 Condition géométrique

La compacité maximale d'une telle structure, dans laquelle tous les ions seraient tangents, permet de relier les rayons des différents ions par la relation suivante :

$$R_A + R_0 = \sqrt{2}(R_B + R_0) \quad (I-5)$$

En fait, la compacité de la pérovskite est quantifiée globalement par un critère dimensionnel, qui est le facteur de tolérance défini par Goldschmidt comme étant :

$$t = \frac{R_A + R_0}{\sqrt{2}(R_B + R_0)} \quad (I-6)$$

Ce facteur tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite [21].

I.4.4 Stabilité du facteur de tolérance

La valeur de t détermine la stabilité de la structure pérovskite, en fait d'après POIX, t varie entre 0,8 jusqu'au 1,05.

- Si $t = 1$, tous les ions sont en contact, l'empilement est parfait.
- Si $t < 1$, l'ion A dispose d'un espace plus grand pour se mouvoir.
- Si $t > 1$, l'ion B peut se déplacer dans la maille.

Pour la valeur idéale $t = 1$ (ou proche de 1), la structure pérovskite adopte une symétrie cubique. Un motif ABO_3 par maille suffit alors pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté a_p , est proche de 4\AA et correspond à la distance B-O-B. Toutefois, beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée qui nécessite parfois le choix d'une maille plus grande, multiple de la maille cubique idéale. Ainsi, de nombreuses pérovskites présentent des transitions structurales qui s'accompagnent d'un abaissement de symétrie quand la température diminue et éventuellement d'une augmentation de la multiplicité de la maille [16].

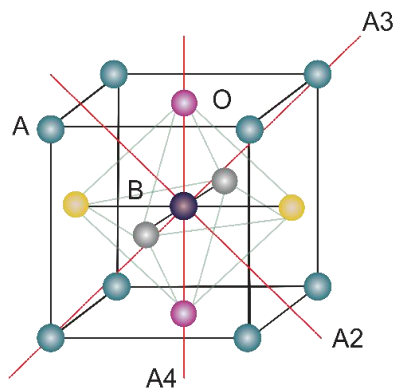


Figure I-3 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Des distorsions de structure, inclinaison, rotation se produisent suivant différentes directions cristallographiques ceci provient de divers facteurs tels que la température ce qui suscite des déformations rhomboédriques, orthorhombique souvent, et rarement tétraogales et monocliniques. Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes :

- Les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

[19, 20]

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le **Tableau (I – 1)** suivant :

Tableau I-1 : Changement de structures cristalline en fonction de t .

	$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.05$			$t > 1.05$
	Ilménite	Pérovskite			Hexagonal
		$0.75 < t < 0.96$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	
		Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	
Structure type	FeTiO_3	GdFeO_3	BaRuO_3	SrTiO_3	BaTiO_3
Groupes spatial	R -3	P b n m	R 3 m	P m -3 m	6/ m m m

I.5 Méthodes de synthèse

Plusieurs méthodes de synthèse dites de chimie douce ont été développées avec succès pour la synthèse des oxydes simples nanocristallins. Cependant, la majorité de ces méthodes n'est pas transposable pour la synthèse des oxydes mixtes qui nécessite une étape de traitement thermique à haute température afin d'achever le processus de cristallisation [22]. Diverses techniques d'élaboration de poudres pérovskites sont adaptées. Elles sont principalement classées en deux catégories : la synthèse par voie liquide et par voie solide [23].

I.5.1 Méthode sol-gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution (chlorures, citrates, hydroxydes...). La préparation à base de citrates repose sur l'ajout de l'acide citrique comme agent précipitant. Les précurseurs de citrates peuvent être utilisés et subir plusieurs étapes de décomposition dans la synthèse de la pérovskite. Ces étapes comprenaient la décomposition des complexes de citrates et l'élimination des ions CO_3^{2-} et NO_3^- [24]. Elle permet la synthèse des poudres fines et présente un taux de pureté chimique élevé des matériaux obtenus [23]. Cette méthode est privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

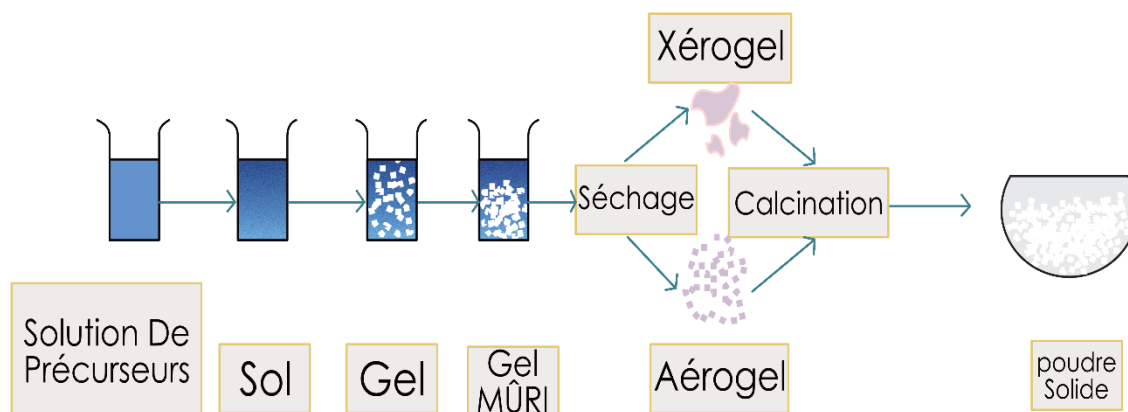


Figure I-4 : Principales étapes de synthèse par la méthode sol-gel.

I.5.2 Méthode nitrate

La méthode nitrate est une nouvelle technique de synthèse des oxydes mixtes où les éléments réactifs sont uniquement des nitrates en solution des métaux constituant de l'oxyde voulu. Son principe repose sur le mélange de solutions de nitrates $M_x(NO_3)_y$ et $M'_x(NO_3)_y$, tel que M et M' sont des métaux. Le produit sera séché et calciné par la suite afin d'éliminer les nitrates qui sera suivi par la formation des liaisons M-O, M-O-M, M-O-M', M'-O, M'-O-M'.

I.5.3 Méthode de coprécipitation

La méthode de coprécipitation permet l'obtention de produits précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M', M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition. Les précurseurs utilisés pour la préparation de coprécipitation sont le plus souvent des acétate, chlorure ou des nitrates dissous dans de l'eau puis précipités à pH basique sous forme d'oxalates ou d'hydroxide [18].

Après dissolution des masses adéquates de précurseurs, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. Généralement la mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation.

La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. La chaleur active la coprécipitation, et le pH du milieu réactionnel détermine la nature et la stœchiométrie du précipité [23, 25].

I.5.4 Méthode micro-onde

Le procédé d'irradiation par micro-ondes (MO) a été largement appliqué à la synthèse organique et inorganique. Il a été récemment utilisé pour préparer des nanomatériaux de pérovskites en réduisant à la fois la température élevée de calcination ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$) et le temps long (> 3 heures) nécessaire au prétraitement ou au frittage.

La vitesse de réaction extrêmement rapide représente une qualité fascinante de la MO, en plus de l'adoption d'une énergie propre et efficace. Certaines poudres préparées par cette méthode présentent un ordonnancement structurel plus rapide que les poudres traitées dans un four ordinaire, des particules plus fines et des surfaces spécifiques plus élevées [24].

I.5.5 Méthode céramique

Cette méthode consiste à mettre en réaction un mélange de deux ou plusieurs précurseurs chauffés en quantités stœchiométriques pour former un matériau cristallisé. Cette technique présente plusieurs inconvénients, à savoir la mise en jeu de très hautes températures, l'instabilité probable du composé désiré, des problèmes de diffusion. En plus, elle conduit souvent à des matériaux avec une faible surface spécifique [23, 25].

I.6 Les domaines d'application des pérovskites

Au cours de ces dernières années, un grand nombre de recherches porte sur l'étude de la structure pérovskite et les nombreuses propriétés intrinsèques qui en découlent. Ces matériaux trouvent de très larges domaines d'applications grâce à leurs diverses caractéristiques performantes [26].

Le domaine d'application principal des pérovskites est l'optimisation des cellules photovoltaïques. Les records de rendement atteignent 22% en 2016 pour les cellules de laboratoires. Ce rendement n'est plus très loin des records obtenus en laboratoire pour le silicium : 22,6 % [27]. Seule la pérovskite n'offre pas de performances spectaculaires, ce qui est préalablement connue, car des recherches faites auparavant par l'université de Stanford ont montré que l'empilement d'une cellule en silicium avec une cellule en pérovskite donnait un meilleur rendement que les deux cellules séparées. L'amélioration vient de la complémentarité des spectres d'absorption des deux matériaux, le silicium capte les photons des domaines du visible et de l'infrarouge, tandis que la pérovskite absorbe uniquement ceux du visible, mais dans la partie haute énergie. La cellule en silicium avait un rendement de 11.4%, celle en pérovskite de 12.7%, mais l'ensemble permet un rendement de 17%. Un gain rapide qui fait de la pérovskite un matériau prometteur et attractif, d'autant plus qu'une cellule en pérovskite est 5 fois moins chère que son homologue en silicium [28].

D'autre part, les composés de pérovskite sont des candidats de premier plan pour le matériau employé dans les électrodes SOFC, car ils peuvent fournir une conductivité ionique et électronique mixte et des chimies structurellement stables dans une large gamme de pressions partielles [7].

Par ailleurs, l'activité de ces oxydes comme matériaux catalytiques semble être de loin meilleure que celle des autres matériaux. Les pérovskites semi-conductrices possèdent une bonne activité photo-catalytique sous lumière visible et irradiation UV [29]. En effet, elles possèdent une large bande interdite qui assure une excellente absorption lumineuse [30].

Elles ont déjà montré de grandes aptitudes pour les réactions d'oxydation, notamment celles des hydrocarbures et des composés organiques volatils [31, 32, 33]. Ces structures sont donc d'excellents catalyseurs pour les réactions d'intérêt environnemental comme l'élimination des polluants des gaz d'échappement automobile tel que le CO et NO_x [34, 35, 36]. Certaines formulations ont même été proposées pour le remplacement des catalyseurs à base de métaux nobles [37]

En outre, ces oxydes occupent une place importante dans l'électronique moderne [4], les pérovskites piézoélectriques sont supraconductrices à des températures relativement élevées [38]. Au Japon, un train à sustentation magnétique et des câbles électriques de réseaux de distribution urbains se servent des propriétés supraconductrices des pérovskites [6]. Les ferroélectriques présentent de nombreuses applications en microélectronique tels que la réalisation de filtres et de condensateurs [2]. Les diélectriques sont utilisés pour la fabrication des condensateurs multicouches, des thermistances, des transducteurs et des capacités intégrées dans le circuit CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) pour gagner en compacité dans les téléphones mobiles. Les pérovskites jouent également un rôle important dans les micro systèmes résonants pour scanners optiques, les résonateurs acoustiques pour les communications, les capteurs infrarouges pour caméras nocturnes ou encore mémoires de stockage non volatiles, mais aussi dans les appareils à microondes et les manomètres [4]. Les pérovskites photoluminescentes sont employées comme des scintillateurs, éclair à semi-conducteurs et écrans plasma [11].

D'autres pérovskites pourraient avoir un intérêt dans le domaine de la biomédecine. Ainsi, des nanoparticules composées de pérovskites (BiFeO₃ ou KNbO₃, par exemple) devraient pouvoir se lier spécifiquement aux cellules cancéreuses et donc constituer une nouvelle piste thérapeutique [39].

Ces oxydes à structure pérovskite sont donc des candidats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux ; toutefois avec certaines limitations tel que : des courants de fuite élevés, une forte dépendance de la température et de la tension appliquée pour la capacité électronique. Une température d'élaboration élevée, généralement supérieure à 400 °C, quelle que soit la technique de dépôt [39].

I.7 Activité photo-catalytique

I.7.1 La photolyse

On appelle photolyse toute réaction chimique dans laquelle un composé est décomposé par la lumière. Le processus direct est défini comme l'interaction d'un photon inter-réagissant avec une molécule cible [40].

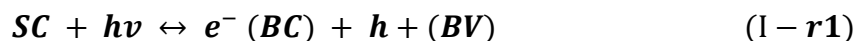
I.7.2 La photo-catalyse

• Définition et principe

La photo-catalyse est une technique qui consiste à irradier un semi-conducteur par une source lumineuse ou ultraviolet. C'est une nouvelle technologie de décontamination qui est utilisée pour le traitement des polluants organiques. Elle est définie comme un phénomène naturel, dans lequel une substance accélère la vitesse d'une photo-réaction chimique, induite par l'absorption de la lumière par un catalyseur. L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photo-catalyseurs les plus communément rencontrés : TiO₂, ZnO et CdS [41].

- Production de paires électron/ trou

Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et les bandes de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction noté e⁻ (BC), laissant un trou dans la bande de valence noté h⁺ (BV). Il y a alors création d'un site d'oxydation appelé trou positif (h⁺) au niveau de la bande de valence et d'un site de réduction avec libération d'un électron (e⁻) dans la bande de conduction) réaction (I – r1)).



- Séparation des électrons et des trous

La durée de vie des paires (e⁻ /h⁺) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur (réaction (I – r2)).



Pour que la photo-catalyse soit efficace, il faut limiter la recombinaison des charges.

- Réactions d'oxydation et de réduction

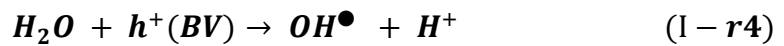
Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction avec des accepteurs tels que le dioxygène peut réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire O₂• (équation 2). La réaction (I – r3) limite la recombinaison des charges.

- **Réduction**



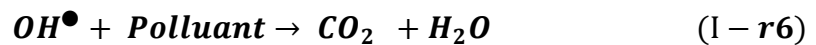
D'autre part, les trous positifs (h^+) sont capables d'oxyder H_2O en radical OH^{\bullet} (réaction (I - r4)), ainsi que les polluants P en P^{\bullet} (réaction (I - r5)).

- **Oxydation**



- **Dégradation des molécules organiques**

Les OH^{\bullet} et O_2^{\bullet} formés sont des radicaux très oxydants et peuvent décomposer des composés tels que les colorants selon la réaction (I - r4) :



L'eau et le dioxyde de carbone sont les produits finaux.

Le composé qui assure la fonction de transfert photon \rightarrow espèce chimique est le photo-catalyseur semi-conducteur : il absorbe le photon, ce qui crée une paire électron-trou. Ces porteurs de charges sont utilisés par la suite dans les réactions de formation des espèces chimiques. Le band-gap des oxydes de couleur blanche se situe dans le domaine ultraviolet, alors que celui des pérovskites se situe dans le domaine visible.

• **Facteurs influençant sur le processus catalytique**

Les principaux facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène sont la concentration en catalyseur, concentration initiale en polluant, température, pH et flux lumineux [41].

• **Influence de la concentration initiale en polluant sur le processus de la photo-catalyse**

Généralement, les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une absorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [41].

I.7.3 Les matériaux photo-catalytiques

L'intérêt pour les matériaux photo-catalytiques actifs sous irradiation dans le domaine du visible ne cesse de croître, un tel matériau doit être un semi-conducteur répondant à certains critères que l'on peut déduire du mécanisme photo-catalytique décrit plus haut. Commencant par la valeur énergétique E_g de sa bande interdite qui doit être comprise entre 1,6 et 3,1 eV pour absorber dans le visible ($\lambda = 400 - 800$ nm). Ensuite, la position des bandes de valence (E_{BV}) et de conduction (E_{BC}) qui doit permettre des réactions de réduction ou d'oxydation d'un grand nombre de molécules. Le semi-conducteur doit présenter une bonne cristallinité et une petite taille afin de permettre une bonne mobilité des charges. Il doit également faire preuve de bonnes propriétés d'adsorption des réactifs et une grande surface spécifique afin de permettre une bonne diffusion des réactifs et produits de la photo-catalyse [42].

I.7.4 Le colorant Orange G et sa toxicité

L'Orange G, est un colorant azoïque synthétique utilisé dans l'histologie et dans nombreuses formulations de coloration. Il est généralement sous forme de sel disodique, d'apparition de cristaux d'orange ou de poudre. Il est largement utilisé pour teindre les tissus, tels que la laine et la soie, et également pour teindre le papier, le cuir, le bois, les encres et des crayons de copie [43].

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues muta-géniques et cancérigènes. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [44].



Chapitre II :
Techniques de synthèse et de
caractérisations

II. Introduction

Dans ce chapitre, nous traitons les protocoles expérimentaux suivies pour la synthèse de notre matériau en démarrant de la préparation des solutions de précurseurs contenant les cations de strontium (Sr^{2+}) et d'aluminium (Al^{3+}). Ensuite, nous exposerons les différentes méthodes de caractérisations physico-chimiques employées dans la détermination des propriétés des solides obtenus.

II.1 Préparation des solides

Le choix de la méthode de préparation d'un matériau a une grande influence sur sa structure et sa morphologie, et ainsi sur ses propriétés physico-chimiques.

II.1.1 Préparation du solide SrAlO_3 par la méthode nitrate

La procédure consiste à peser les sels de strontium et d'aluminium en quantités stœchiométriques de façon à obtenir 5g de SrAlO_3 .

- **Préparation des solutions de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$**
 - A l'aide d'une balance électrique, on pèse 6,18 g de nitrates d'aluminium et 6,58 g de strontium, les deux étant à l'état solides.
 - On fait dissoudre les deux quantités prises des solides dans des fioles séparées de 100 ml.
 - Pour chaque solution, on complète le remplissage jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
 - On fait agiter chaque solution pour l'homogénéiser.

- **Mode opératoire :**

On ajoute petit à petit les solutions de nitrates de strontium et d'aluminium dans un bécher sous agitation magnétique à 155°C , jusqu'à l'obtention d'un précipité. Ensuite, on fait sécher le précipité obtenu dans une étuve pendant 24h à 100°C .



Figure II-1 : Solution préparé sous agitation.

II.1.2 Préparation du solide SrAlO_3 par la méthode citrate (sol-gel)

- **Préparation des solutions $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et l'acide citrique $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7$:**

- A l'aide d'une balance électrique, on pèse 6.18 g de nitrates d'aluminium, 6.58 g de nitrates de strontium et 11.75 g d'acide citrique, tous à l'état solide.
- On fait dissoudre ces masses dans des fioles séparées de 100ml.
- Pour chaque solution, on complète le remplissage jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

- **Mode opératoire**

Dans un bécher, On ajoute progressivement les solutions de nitrates de strontium, d'aluminium et l'acide citrique comme agent précipitant. Le mélange est mis sous agitation magnétique et chauffé à 200 C° jusqu'à l'obtention d'un gel. Les précurseurs utilisés dans cette opération ainsi que leurs puretés, états physiques et producteurs sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II-1 : Précurseurs utilisés, puretés, états physiques, producteurs.

Précurseurs	Pureté (%)	Masses prises (g)	Etat physique	Producteurs
Acide citrique	99.0	11.75	Solide	PROLABO
Nitrates d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	98.5	6.18	Solide	BDH AnalaR
Nitrate de strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99.0	6.58	Solide	MERK PRO Analyti



Figure II-4 : Nitrates d'aluminium.



Figure II-3 : Nitrates de strontium.



Figure II-2 : Acide citrique.

- **Calcination :**

On obtient deux échantillons en poudre de $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$ et $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$, préparés par les méthodes nitrate et sol-gel respectivement, après leur séchage dans une étuve à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h et leur broyage.

Le $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$ est calciné dans un four à $800\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 h avec une montée en température de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, tandis que le $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$ est calciné à $800\text{ }^\circ\text{C}$, ensuite à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pour la même durée et montée en température. La calcination se fait selon la cinétique suivante :

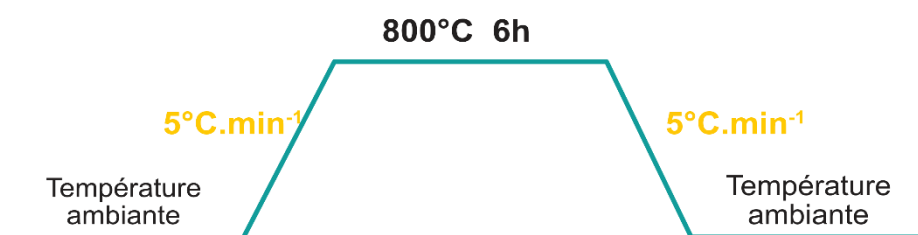


Figure II-5 : Schéma représentatif de la cinétique de calcination.

Les Figures ci-dessous montrent les poudres élaborées :



Figure II-6 : Poudre de $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$.



Figure II-7 : Poudre de $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$.

II.2 Méthodes de caractérisation

II.2.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse qui permet de déterminer les caractéristiques structurales des matériaux. Elle est basée sur l'interaction élastique entre des photons X monochromatiques émis par un tube cathodique et la surface de l'échantillon et suit la loi de Bragg [45] :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (II - 1)$$

Avec :

- d_{hkl} : distance inter-réticulaire (hkl),
- θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.
- n : ordre de la diffraction.
- λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de θ , pour lesquelles le matériau diffracte [23].

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux [23].

Grâce à la diffraction des rayons X, il est possible non seulement d'identifier les phases cristallines en présence et leur structure, mais aussi de déterminer la taille des cristallites [45] par la formule de Debye-Scherrer à partir de la largeur du pic, la prise à mi-hauteur du pic le plus intense et le mieux déconvolué [46]:

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (II - 2)$$

Avec :

- D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å.
- k : Constante de Scherrer égale à $K=0,9$.
- β : Largeur angulaire à mi-hauteur des raies de diffraction (en radian).
- θ : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).
- λ : Longueur d'onde du rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda= 1.54056\text{Å}$).

- **Principe de fonctionnement de l'appareil**

Les dispositifs utilisés sont basés sur la géométrie Bragg-Brentano (**Figure II-8**). L'échantillon est placé au centre d'un goniomètre (un dispositif permettant de faire tourner l'échantillon dans une position angulaire précise) et mis en rotation à une vitesse angulaire constante. Le détecteur, quant à lui, se déplace autour du centre du goniomètre à une vitesse angulaire. Ce mouvement combiné permet d'obtenir un diagramme des intensités en fonction de l'angle et seules les raies des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon apparaissent. L'espacement des pics peut être utilisé pour définir l'unité d'une cellule cristalline lorsque la distance entre les plans d'un atome détermine la position du pic. L'analyse qualitative peut être réalisée en comparant les intensités et les positions des pics avec celles des bases de données [45].

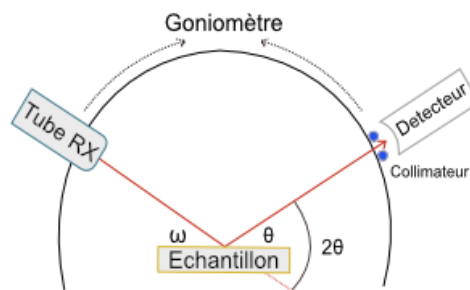


Figure II-8 : Schéma du diffractomètre à configuration Bragg-Brentano.

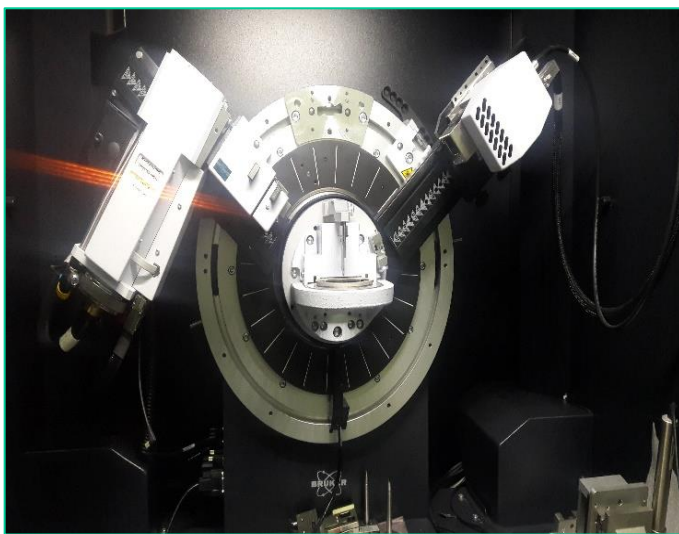


Figure II-9 : L'intérieur du Diffractomètre D8 Advance Bruker au CRAPC.



Figure II-10 : Appareillage de la technique DRX au CRAPC.

II.2.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique expérimentale permettant d'identifier les fonctions d'un produit connu et de vérifier sa pureté, à travers l'interprétation des spectres des modes vibratoires des liaisons chimiques. Il est également possible de suivre un processus réactionnel par le biais de cette méthode, à travers l'observation de la disparition ou de l'apparition de bandes caractéristiques d'un groupement fonctionnel.

- **Principe**

Lorsqu'une molécule est soumise à une radiation infrarouge dont la fréquence est égale à celle de l'un de ses modes de vibration, celles-ci vont entrer en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. Les modes actifs en IR correspondent aux transitions associées aux vibrations induisant une variation du moment dipolaire de la molécule. Le spectre IR caractéristique du produit analysé est obtenu par la mesure de la quantité d'énergie absorbée en fonction de la fréquence. Deux modes de mesure sont adaptés par la spectroscopie infrarouge : la mesure en transmittance et la mesure en réflectance. Ces tests utilisent des dispositifs expérimentaux basés sur la mesure de la déviation ou de la transmission du faisceau IR de l'échantillon par un détecteur (**Figure II -11 (b)**) [23, 25, 45].

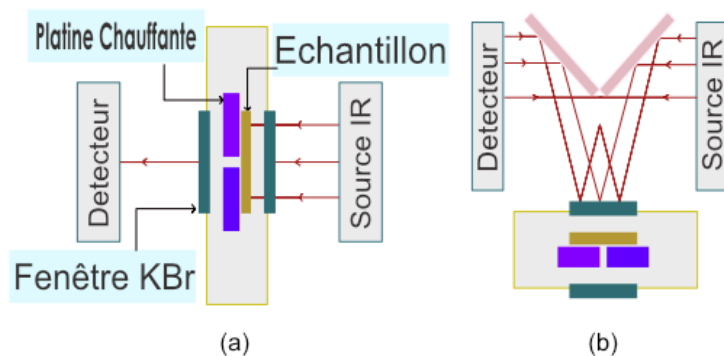


Figure II-11 : Représentation du banc de mesure FTIR avec le dispositif linkam

(a) : En transmittance, (b) : En réflectance.



Figure II-12 : Appareillage de la FT-IR au CRAPC.

II.2.3 Fluorescence des rayons X (FRX)

La fluorescence des rayons X (FRX) est l'émission de rayons X secondaires et caractéristiques d'un matériau excité par le bombardement avec les rayons X ou gamma de haute énergie. Ce phénomène est largement utilisé pour l'analyse élémentaire et l'analyse chimique [47].

- **Principe**

Lorsque des matériaux sont exposés à des rayons X de courte longueur d'onde ou à des rayons gamma, l'ionisation des atomes qui les composent peut avoir lieu. L'ionisation consiste en l'éjection d'un ou plusieurs électrons de l'atome, et peut se produire si l'atome est exposé à un rayonnement dont l'énergie est supérieure à son énergie d'ionisation. Les rayons X et les rayons gamma peuvent être suffisamment énergétiques pour expulser des orbitales internes de l'atome les électrons qui y sont étroitement liés. L'expulsion d'un électron de cette manière rend la structure électronique de l'atome instable, et les électrons des orbitales supérieures 'tombent' dans l'orbitale inférieure pour remplir le trou laissé derrière. En tombant, l'énergie est libérée sous la forme de photon, dont l'énergie est égale à la différence d'énergie des deux orbitales concernées. Ainsi, le matériau émet un rayonnement, dont l'énergie est caractéristique des atomes présents. Le terme de fluorescence s'applique aux phénomènes dans lesquels l'absorption d'un rayonnement d'une énergie spécifique entraîne la réémission d'un rayonnement d'une énergie différente (généralement plus faible) [47].

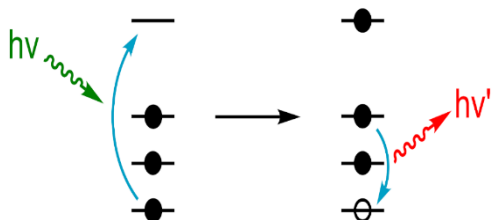


Figure II-14 : Représentation schématique de la physique de la fluorescence des rayons X.



Figure II-13 : Appareillage de la FRX au CRAPC.

II.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

C'est une technique de caractérisation capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode), est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages appelé la colonne électronique. Suite à cette irradiation l'échantillon réémet des électrons secondaires qui sont redirigés et accélérés vers un détecteur. Le détecteur enregistre l'intensité du flux d'électrons qui est directement liée à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point. En balayant ainsi le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, on arrive à faire sa cartographie et déterminer ainsi la morphologie des grains constituant la poudre [23].



Figure II-15 : Appareillage de la MEB au CRAPC.

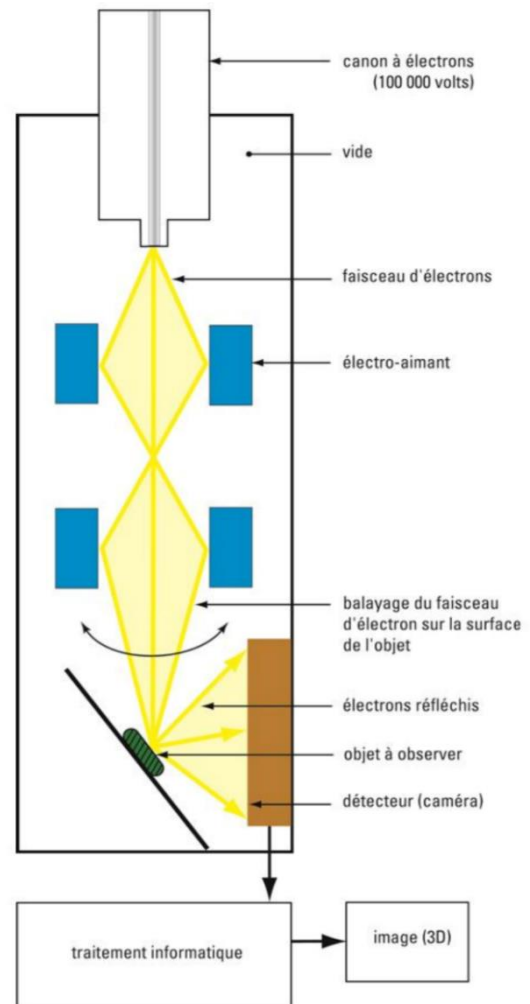


Figure II-16 : Principe de la caractérisation par MEB.

Le microscope électronique à balayage du CRAPC est muni de deux types de capteurs : le CBS et le LFD [48]. Le CBS (Concentric Backscattered), est un détecteur d'électrons rétrodiffusés qui fonctionne en mode haut vide et donne une image en contraste chimique [48]. Le LFD (Large Field Detector) est un détecteur d'électrons secondaires qui permet de travailler à des pressions allant jusqu'à 2 mbar. Il est idéal pour faire l'imagerie en électrons secondaires et rétrodiffusés parallèlement [48].

II.2.5 Analyse de la surface spécifique BET et du volume poreux BJH

L'adsorption de gaz est une technique d'analyse puissante permettant de déterminer la surface spécifique et la distribution de la taille des pores de matériaux poreux et solides.

Pour déterminer la surface, le solide est refroidi, sous vide, à température cryogénique (à l'aide d'azote liquide). L'azote gazeux est dosé au solide par incréments contrôlés. Après chaque dose de gaz adsorbant, on laisse la pression s'équilibrer et la quantité de gaz adsorbé est déterminée. La quantité de gaz adsorbé est tracée en fonction de la pression. À partir de ce graphique, la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche sur la surface externe du solide est déterminée. La surface spécifique peut être calculée à partir de la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche, en utilisant l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller).

Pour déterminer le volume des pores et la distribution de la taille des pores, la pression du gaz est augmentée progressivement jusqu'à ce que tous les pores soient remplis de liquide. Ensuite, la pression de gaz est réduite progressivement, évaporant le gaz condensé du système. L'évaluation des isothermes d'adsorption et de désorption révèle des informations sur le volume et la distribution de la taille des pores. Le calcul BJH (Barrett, Joyner et Halenda) est utilisé pour déterminer le volume et la distribution de la taille des pores [49].

- **Principe de la méthode BET**

Lorsqu'un gaz entre en contact avec un matériau solide, une partie des molécules de gaz dosées est adsorbée sur la surface de ce matériau. La quantité de gaz adsorbée dépend de la pression du gaz, de la température, du type de gaz et de la taille de la surface. Après avoir choisi le gaz de mesure et la température, la surface spécifique d'un matériau solide peut être calculée de manière fiable. Pour des raisons pratiques, l'adsorption de l'azote à une température de 77 K (azote liquide) a été établie comme méthode pour la détermination des surfaces spécifiques [50]. Parler de la méthode BET, signifie en fait l'analyse des données isothermes par une méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller. Grâce à l'équation BET, la quantité de gaz adsorbée, qui forme une monocouche sur la surface, peut être calculée à partir de l'isotherme mesurée. La quantité de molécules dans cette monocouche multipliée

par l'espace requis par une molécule donne la surface BET [50]. La théorie BET est basée sur trois hypothèses : [46]

- Tous les sites d'adsorption sont énergétiquement homogènes.
- Les interactions latérales des molécules adsorbées sont négligeables.
- Ces interactions diminuent de façon importante à partir de la deuxième couche adsorbée.

La surface spécifique est déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe BET :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{1}{p_0} \quad (II - 3)$$

- **P** : Pression d'adsorption à l'équilibre.
- **P₀** : Pression de vapeur du gaz dans les conditions de l'adsorption.
- **V** : Volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre.
- **V_m** : Volume du gaz adsorbé pour former une couche mono-moléculaire.
- **C** : Constante reliée au gaz adsorbé.

Ci-dessous l'équation qui permet de calculer la surface spécifique **S_{BET}** :

$$S_{BET} \left(\frac{m^2}{g} \right) = N_m \cdot \sigma_0 \quad (II - 4)$$

- **σ₀** : La surface occupée par une molécule d'adsorbat (16Å² à -196°C pour l'azote)
- **N_m** : Correspond aux nombres de molécules d'azote déterminées par l'équation

$$N_m = \left(\frac{V_m}{22400} \right) \cdot N \quad (II - 5)$$

- **N** : Nombre d'Avogadro (6,0024.10⁻²³ /mol)
- **V_m** : Volume occupé par une mole de gaz exprimé en cm³.g⁻¹.

• **Principe de la méthode BJH :**

Le principe de la méthode BJH repose donc sur une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. On définit des intervalles de pression relative et l'on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pore (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse), d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé.

Pour chaque P / P_0

$$\Delta V_{\text{Désorbé}} = V_{\text{condensat capillaire pores de tailles } (r.p)} + \Delta t_{\text{pore interne de taille } (r:p+1) > (r.p)} \quad (\text{II - 6})$$

Il faut ici se choisir une loi donnant t en fonction de P / P_0 . Il existe deux relations courantes, celle de Halsey et celle de Harkins et Jura. On préférera la loi moins empirique de Harkins-Jura.

Connaissant une loi permettant d'évaluer t , la loi de Kelvin et ayant fait une hypothèse sur la forme des pores, on peut alors calculer par récurrence l'aire de paroi et le volume de chaque catégorie de pores. La somme de ces valeurs conduit à une surface spécifique cumulée et un volume poreux cumulé [51].



Figure II-17 : Appareillage de la BET au CRAPC.

II.3 Techniques expérimentales de l'application

II.3.1 Dispositif expérimental de la photo-catalyse

Afin d'étudier la photo-dégradation de l'OG par le semi-conducteur de type pérovskite SrAlO_3 , en analysant l'effet de la concentration initiale du polluant et la méthode de synthèse du catalyseur à pH libre ($\text{pH} = 5,8$) sur l'efficacité des processus étudiés, des expériences ont été réalisées sur des solutions aqueuses de l'OG de différentes concentrations (5 ppm, 10 ppm, 20 ppm et 30 ppm) préparées à partir d'une solution mère concentrée (100 ppm) en présence de 50 mg de catalyseur $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$, et sur une solution de 5 ppm de l'OG en présence de la même quantité de catalyseur $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$.

Ces expériences reposent sur le suivi temporel de trois types de procédures d'élimination du polluant pour tester l'efficacité de sa dégradation dans l'eau, à savoir la photolyse (en absence de notre catalyseur), l'adsorption du catalyseur dans l'obscurité, et la photo-dégradation de ces solutions sous irradiation de la lampe visible de puissance de 7W.

Les mesures de l'activité photo-catalytique dans cette section sont faites avec le dispositif expérimental présenté dans la **Figure (II- 18)** et un spectrophotomètre UV-Visible « Uviline 9400 ».

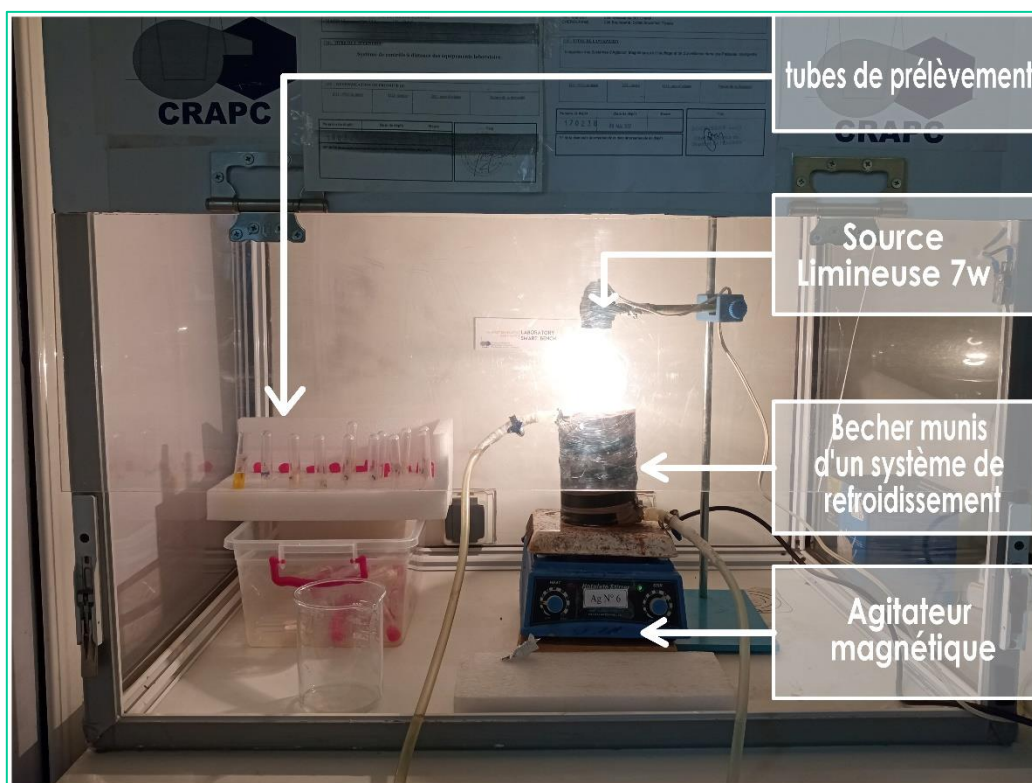


Figure II-18 : Dispositif expérimental de la photo-catalyse.

En raison de la chaleur émise par les rayons lumineux, le système de refroidissement est indispensable pour assurer que la solution soit à l'ambiante. En outre, il convient de préciser qu'après le prélèvement des échantillons, les tubes doivent être mis à l'abri.

II.3.2 Spectroscopie UV/ Vis

La spectroscopie UV/ Vis est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer les propriétés optiques (transmittance, réflectance et absorbance) des matériaux liquides et solides [49]. Elle permet l'accès qualitatif à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbantes dans ce domaine spectral [52], qui fonctionne dans la plage optique allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190 - 400 nm) et au visible (400 - 800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge (NIR) jusqu'à 2 500 nm [53].

- **Analyse UV/ Vis des échantillons liquides**

La spectroscopie UV/ Vis est généralement utilisée pour déterminer les concentrations d'analyte ou la conversion chimique d'un composant en solution. La technique mesure l'absorption de la lumière sur la plage optique souhaitée. Un échantillon est distribué dans une cuvette et placé sur le trajet entre la source de lumière optique et un détecteur. Selon la loi de Beer-Lambert, avec une longueur de trajet lumineuse constante et un coefficient d'absorption connu (dépendant de la longueur d'onde), la concentration d'un composé en question peut être déterminée à partir de la lumière absorbée à cette longueur d'onde [52].

- **Principe**

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. L'appareil le plus utilisé est le spectrophotomètre mono-faisceau, dont le schéma de principe est présenté ci-dessous :

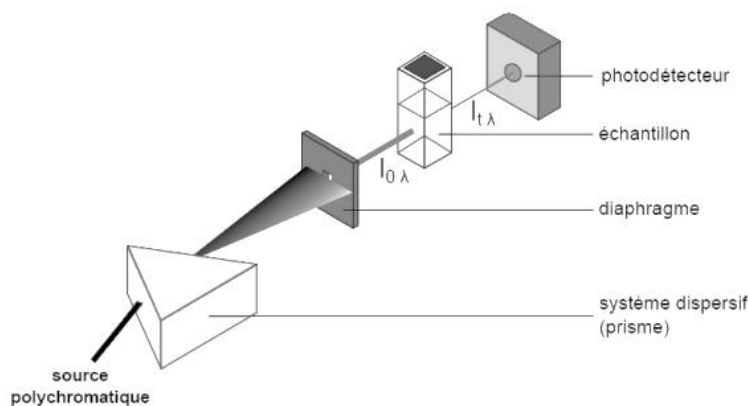


Figure II-19 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible.

Une source polychromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique. Le diaphragme, une simple fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur, donc de bonne qualité monochromatique, le photodétecteur mesurant quant à lui l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la solution échantillon, notée I_{λ}^0 [52].

• Lois de l'absorption, analyse quantitative

L'absorption du rayonnement UV/ Vis par les molécules permet de mesurer le nombre (ou plutôt la concentration) de ces molécules présentes dans le trajet du rayonnement. On ne mesure pas directement ce nombre, mais on procède à un étalonnage en utilisant des mélanges étalons de concentrations connues des molécules que l'on veut doser. Ces étalons sont placés dans des cellules d'absorption traversées par le rayonnement UV/ Vis. La quantité de rayonnement absorbée dans les zones d'absorption spécifiques des molécules à doser est déterminée par le spectrophotomètre. À une longueur d'onde où la molécule absorbe, il existe une loi simple entre quantité de rayonnement transmis par le milieu et concentration des molécules qui absorbent (on suppose que seule l'espèce à doser absorbe à cette longueur d'onde). C'est la loi de Beer-Lambert qui relie absorption, à une longueur d'onde λ , et concentration c des molécules qui absorbent [53]. Si l'intensité du rayonnement à la longueur d'onde λ , avant traversée de la cellule, est I_{λ}^0 , l'intensité, après traversée de la cellule, sera I_{λ} , reliée à I_{λ}^0 , par la relation [53] :

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^0 \cdot e^{-\varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C} \quad (II - 6)$$

Ou encore :

$$A_{\lambda} = \log \left(\frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} \right) = \varepsilon_{\lambda} l \cdot C \quad (II - 7)$$

Avec :

- $\log \left(\frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} \right)$: logarithme en base 10,
- A_{λ} : absorbance du milieu à la longueur d'onde λ , exprimée en nm dans l'UV-VIS.
- ε_{λ} : coefficient spécifique d'absorbance molaire (ex-coefficient d'extinction moléculaire) en $L \cdot mole^{-1} \cdot cm^{-1}$.
- C : trajet optique de la cellule en cm.
- l : concentration en mole L^{-1} des molécules qui absorbent à la longueur d'onde λ .

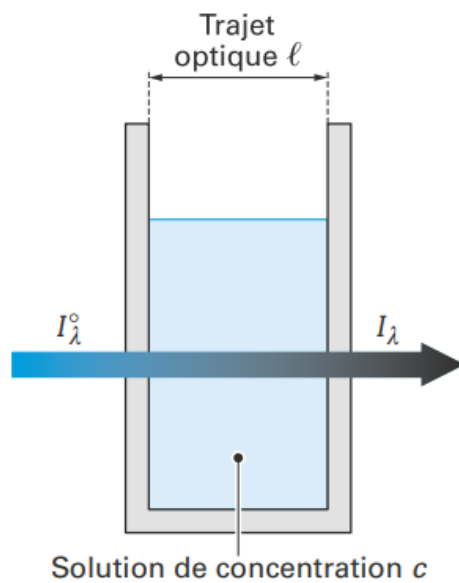


Figure II-20 : Schéma d'une cellule d'absorption.

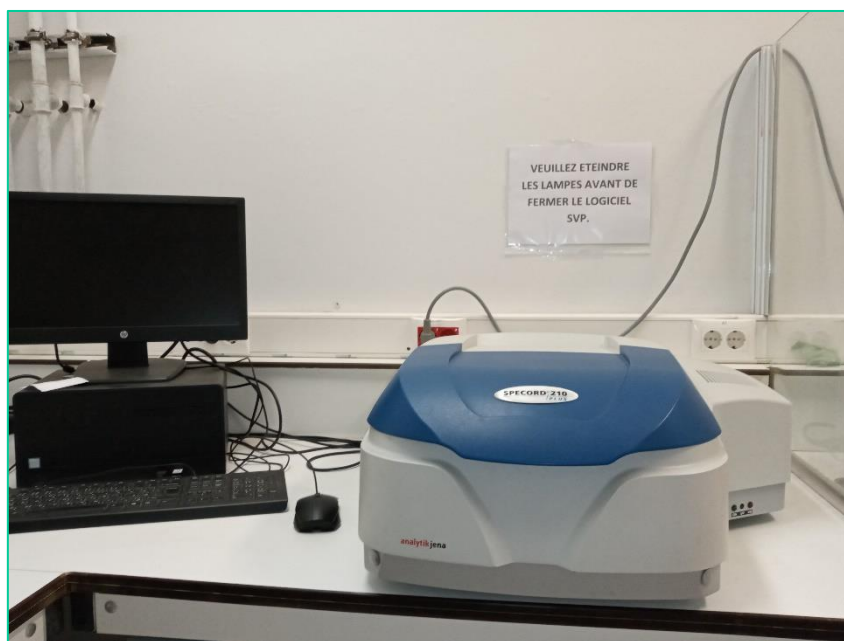


Figure II-21 : Spectrophotomètre SPECORD 210 PLUS, Analytik jena au CRAPC.



Chapitre III : Résultats et discussion

III. Introduction

Dans cette partie, nous exposerons les résultats obtenus de caractérisation par différentes techniques physico-chimiques, la fluorescence des rayons X (FRX), la mesure des surfaces spécifiques (BET) et porosité (BJH), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et microscopie électronique à balayage (MEB). L'interprétation de ces derniers va parvenir à la détermination des propriétés structurales et morphologiques des solides et faire ressortir l'obtention de la structure pérovskite.

III.1 Analyse chimique par fluorescence des rayons X (FRX) :

La composition chimique ainsi que la formule développée du solide ont été établie à partir de l'analyse chimique par FRX. Le résultat obtenu est rassemblé dans le **Tableau (III – 1)**.

Tableau III-1 : Composition et formule chimique du solide synthétisé.

Solide	Composition chimique (% masse)		Formules chimique proposée
	Sr	Al	
$\text{Sr}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{-NO}_3$	33.54	32.67	$\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$
$\text{Sr}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{-sg}$	32.58	32.75	$\text{SrAlO}_3\text{-sg}$

La formule chimique proposée à partir de ces proportions, en tenant compte de la présence des atomes d'oxygène, est l'oxyde mixte de structure pérovskite : SrAlO_3 , le premier synthétisé par la méthode nitrate, et le deuxième par la méthode citrate.

Nous pouvons également confirmer l'obtention du rapport massique expérimental supposé lors de la synthèse du matériau :

$$\frac{m(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)}{m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)} = \frac{6.58g}{6.18g} = 1.064$$

Tableau III-2 : Les rapports molaires expérimentaux des solides synthétisés.

Echantillon	$\text{Sr}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{-NO}_3$	$\text{Sr}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{-sg}$
$\text{Sr}^{2+}/\text{Al}^{3+}$	$\frac{33.54}{32.67} = 1.026$	$\frac{32.58}{32.75} = 0.995$

En tenant compte des erreurs expérimentales lors de la pesée ainsi que la mesure par la FRX (le caractère aléatoire de l'émission de photons X, les interférences, le bruit de fond et les écarts entre le modèle de calcul et l'échantillon réel) nous constatons que le rapport molaire

expérimental $\text{Sr}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ des deux échantillons SrAlO_3 est proche du rapport molaire compté au départ confirmant ainsi la bonne préparation de la pérovskite.

III.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les oxydes obtenus sont analysés par la diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre à poudre D8 ADVANCE BRUKER, utilisant la longueur d'onde du cuivre $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ dans la gamme 2θ allant de 0° à 80° . La phase cristalline des solides $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$, $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$, détectée est identifiée par comparaison avec les diffractogrammes de composés de référence dans la base de données du JCPDS établie par ICDD. Les diffractogrammes des rayons X des échantillons $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$, $\text{SrAlO}_3\text{-sg} - 800^\circ\text{C}$ et $\text{SrAlO}_3\text{-sg} - 900^\circ\text{C}$ sont représentés sur la **Figure (III – 1)**.

Ces derniers sont caractérisés par la présence de raies de diffraction caractéristiques de SrAlO_3 de type pérovskite comme phase principale, et le $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6/3\text{SrO}$, Al_2O_3 comme phase secondaire.

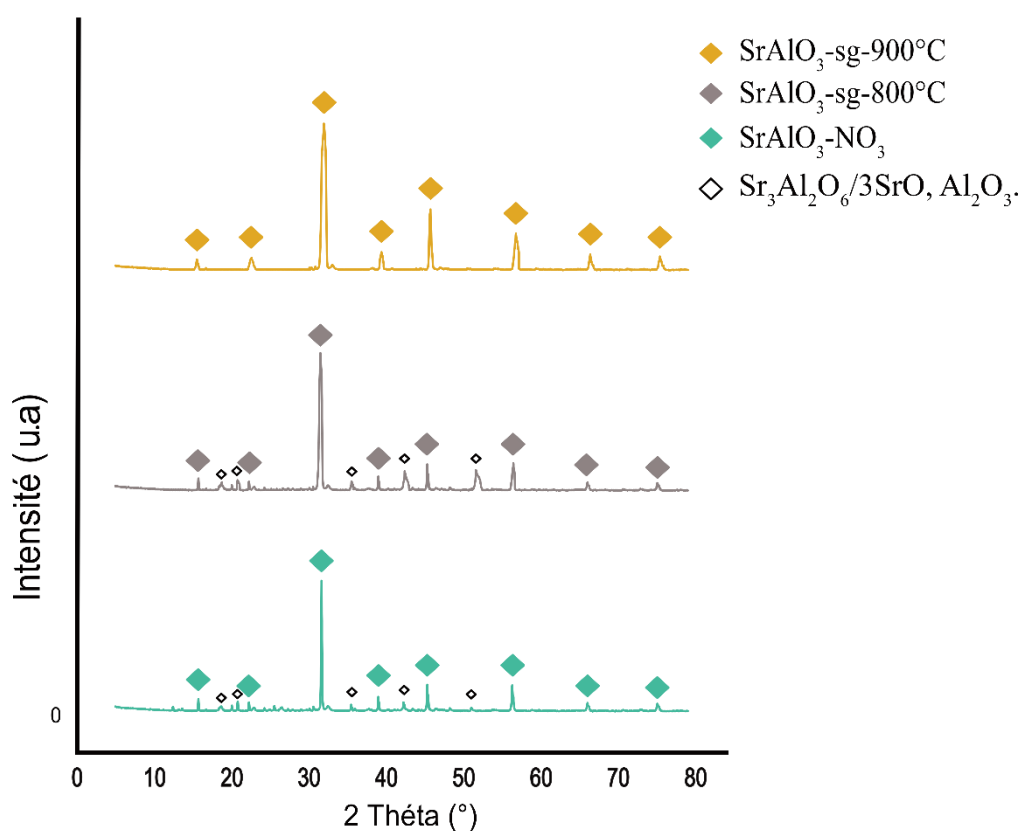


Figure III-1 : Diffractogrammes du solide $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$, $\text{SrAlO}_3\text{-sg-}800^\circ\text{C}$ et $\text{SrAlO}_3\text{-sg-}900^\circ\text{C}$.

Les pics de diffraction détectés dans ces oxydes sont minces, qui indique une forte cristallinité. À mesure que la température de calcination augmentait, les impuretés s'éliminaient de plus en plus pour donner une phase SrAlO_3 d'un taux de pureté supérieur.

Des différences principales d'ordre qualitatif sont observées dans la **Figure (III - 1)** lors de la comparaison des diffractogrammes des trois échantillons. $\text{SrAlO}_3\text{-sg-900}^\circ\text{C}$ indique la présence d'une seule phase pérovskite SrAlO_3 .

Etant donné que l'échantillon $\text{SrAlO}_3\text{-sg-900}^\circ\text{C}$ présente une pureté plus importante, et l'échantillon $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$ présente la plus forte cristallinité, on s'intéresse à l'étude cristallographique comparative de ces deux solides à partir du traitement des données de diffraction des poudres à l'aide du logiciel MATCH.

On applique un raffinement de Ritveld qui adapte un profil calculé (incluant tous les paramètres structurels et instrumentaux) aux données expérimentales en utilisant la méthode des moindres carrés non linéaires, jusqu'à ce qu'il corresponde au profil mesuré sur le modèle DRX [54]. Par la suite, on évalue la taille des cristallites à l'aide de la fonction (crystallite size) sur MATCH et qui utilise la relation de Debye Scherrer. D'autre part, on procède à l'indexation des plans réticulaires et ainsi la détermination des paramètres de maille en utilisant le logiciel 'Full proof' intégré dans MATCH. Les indexations des solides $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$ et $\text{SrAlO}_3\text{-sg-900}^\circ\text{C}$ sont illustrées sur la **Figure (III - 2)** et la **Figure (III - 3)** respectivement.

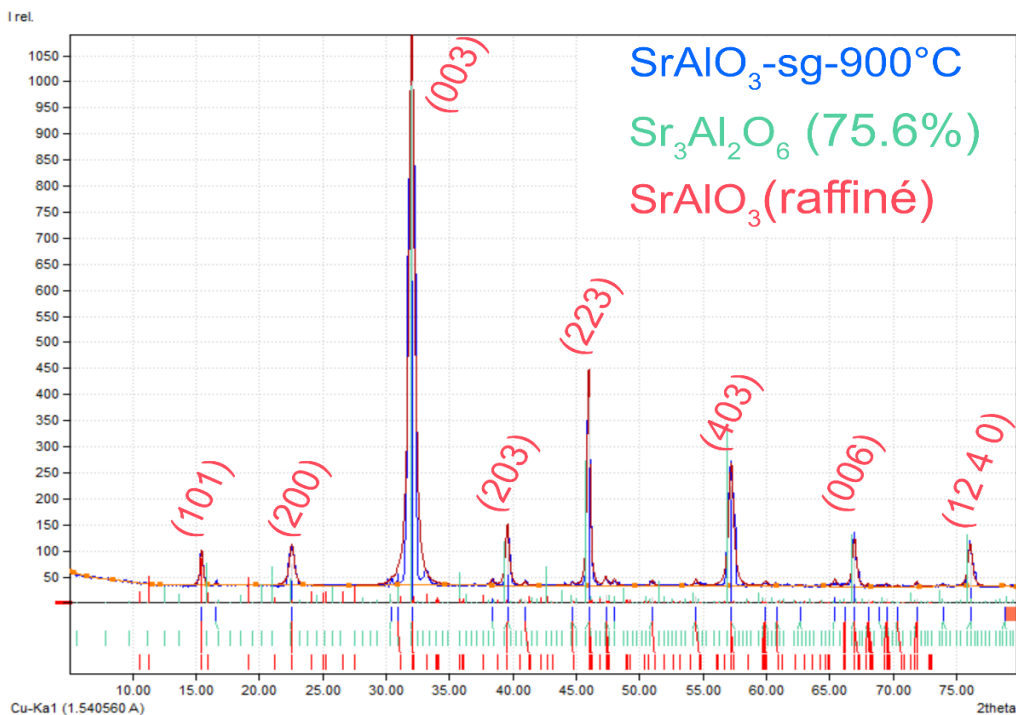


Figure III-2 : Indexation du $\text{SrAlO}_3\text{-sg-900}$ sur MATCH.

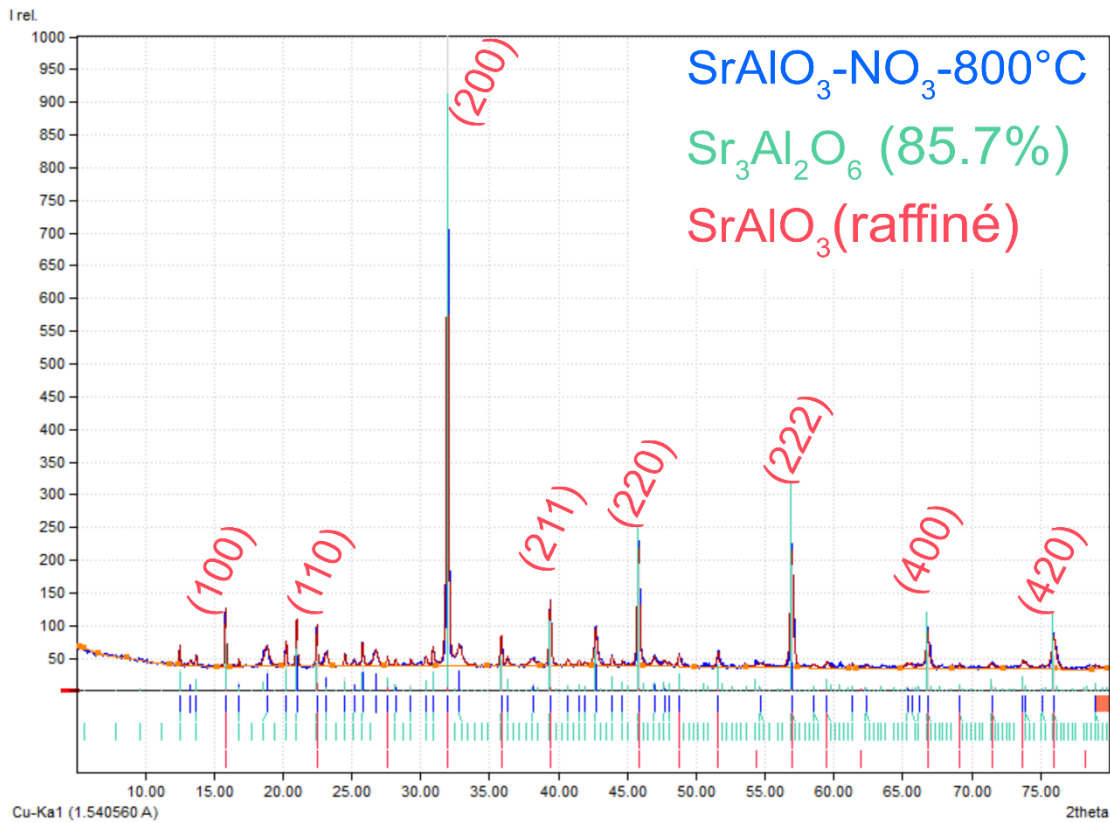


Figure III-3 : Indexation du $SrAlO_3-NO_3-800^\circ C$ sur MATCH.

La différence entre les deux diffractogrammes se manifeste par l'intensité des pics correspondant au composé $Sr_3Al_2O_6$, ceci est dû probablement à la nature de la cristallisation des deux corps suivant la méthode de synthèse.

La représentation de l'indexation des pics caractéristiques de la structure pérovskite $SrAlO_3$ les plus intenses pour les systèmes $SrAlO_3-NO_3$, $SrAlO_3-sg-900^\circ C$ est regroupée dans le tableau suivant :

Tableau III-3 : Caractéristiques de la structure pérovskite SrAlO_3 .

Echantillon	Pics	Position 2 Thêta (°)	d [Å]	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille des Cristallites [Å]	h	k	l
SrAlO₃-sg- 900°C	1	15.43	5.7361	0.2663	30.9475701	1	0	1
	2	22.55	3.9398	0.4927	17.4587966	2	0	0
	3	32.03	2.7923	0.6051	15.486368	0	0	3
	4	39.57	2.2756	0.3667	28.1045088	2	0	3
	5	45.98	1.9722	0.7154	15.9800413	2	2	3
	6	57.24	1.6082	0.4963	29.581226	4	0	3
	7	66.96	1.3963	0.3811	53.2628603	0	0	6
	8	76.10	1.2498	0.4509	73.3417212	12	4	0
SrAlO₃- NO₃	1	15.85	5.58748	0.1013	81.5228847	1	0	0
	2	22.47	3.95308	0.1199	71.7011936	1	1	0
	3	31.95	2.79883	0.1400	66.8759439	2	0	0
	4	39.4	2.28492	0.1594	64.4966172	2	1	1
	5	45.81	1.97901	0.1871	60.9149044	2	2	0
	6	56.95	1.61572	0.2322	62.733716	2	2	2
	7	66.79	1.39946	0.2454	82.1431744	4	0	0
	8	75.96	1.25169	0.3445	95.0553115	4	2	0

On constate que la taille des cristallites est à l'ordre du nanomètre. Le $\text{SrAlO}_3\text{-sg-900}^\circ\text{C}$ a fait preuve de tailles des cristallites plus petite que celles du $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$.

Il est à noter que, plus la taille des cristallites est petite, plus les joints de grains ralentissent la mobilité des porteurs de charges, et donc affectent les propriétés semi-conductrices et catalytiques [22].

Le logiciel ENDAVOUR permet de construire la structure obtenue à partir des paramètres calculés. Pour mieux visualiser de l'ordonnement cristallin des systèmes $\text{SrAlO}_3\text{-sg-900}^\circ\text{C}$ et $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$, on fait recours au logiciel VESTA. Les informations structurales qui correspondent à ces structures sont décrits dans le tableau suivant :

Tableau III-4 : Paramètres structurales des solides $SrAlO_3$.

Echantillon	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille [Å]	Volume de maille [Å ³]
$SrAlO_3$ -NO ₃ -800°C	Cubique	P m -3 m	a=b=c= 5.59750 $\alpha = \beta = \gamma=90^\circ$	175.38
$SrAlO_3$ -sg-900°C	Tétragonale	P 4 m m	a = b = 7.87061 c = 8.37747 $\alpha = \beta = \gamma=90^\circ$	518.96

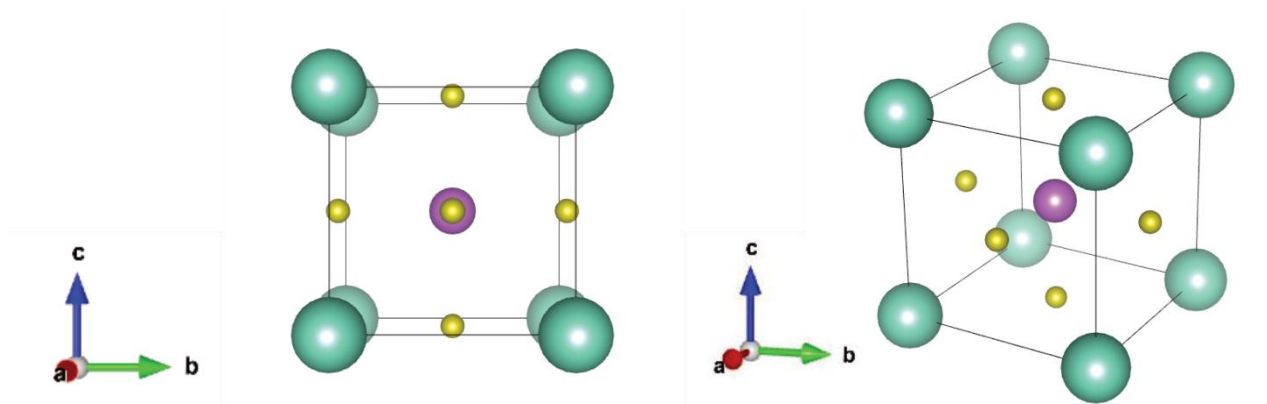
On constate que les paramètres de la maille ainsi que la structure cristalline dépendent fortement de la méthode de synthèse et la température de calcination. Effectivement La pérovskite $SrAlO_3$ -sg-900°C est de structure tétragonale tandis-que le $SrAlO_3$ -NO₃ est de structure cubique qui est le parfait agencement cristallin pour une pérovskite.

Un grand nombre de matériaux de type pérovskite présentent des modifications polymorphes qui influent directement leurs propriétés physico-chimiques et ainsi leurs utilisations.

Cubique ↔ Tétragonale ↔ Orthorhombique ↔ Rhomboédrique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a \sim 4$ Å. Il convient de noter que ces formes cristallines chez les pérovskites sont ferroélectriques à basse température [55].

Les figures ci-dessous montrent la structure cristalline des deux solides visualisées par VESTA.

Figure III-4 : Structure obtenue par VESTA du $SrAlO_3$ -NO₃ : cubique.

Les atomes de Sr occupent les sommets du cube suivant la direction 1a (0, 0, 0), l'aluminium occupe le centre de cube suivant 1b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), et les oxygènes prennent les positions ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) selon 3c.

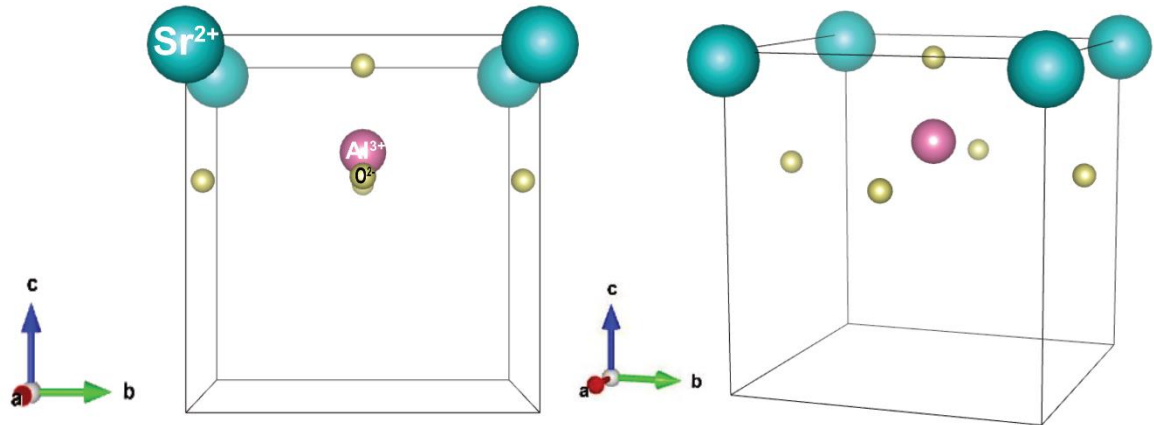


Figure III-5 : Structure obtenue par VESTA du SrAlO₃-sg-900-TETRAGONALE.

On remarque que la structure du SrAlO₃-sg est décalée par rapport à la structure cubique et se caractérise par une cellule unitaire acentrique qui appartient au groupe de points 4 m m avec l'ion d'aluminium déplacé du centre de la cellule.

En fait ce type de distorsions de maille est observé auparavant chez la pérovskite piézoélectrique PbTiO₃ qui du même groupe de points 4 m m. Ce genre de distorsions est favorisé pour créer une polarisation en fonction de la direction de déformation privilégiée [56].

D'après ce qui précède, on peut confirmer la piézoélectricité de la pérovskite SrAlO₃-sg-900°C.

III.3 Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet d'obtenir des informations sur le groupement fonctionnel des matériaux à partir des modes de vibration des liaisons en présence dans les solides SrAlO₃-NO₃ et SrAlO₃-sg.

Dans cette étude, les spectres infra-rouges en transmission ont été obtenus dans le domaine 4000-400 cm⁻¹ pour les deux échantillons SrAlO₃-NO₃, SrAlO₃-sg. La **Figure (III – 6)** montre les spectres infra-rouges obtenus.

L'interprétation des spectres infrarouges nécessite la connaissance des bandes d'absorption. En littérature, des tables de correspondance en spectroscopie infrarouge indiquent avec précision les absorptions IR des différents groupes fonctionnels en indiquant la liaison concernée, le type de vibration, la plage de nombre d'onde et l'intensité.

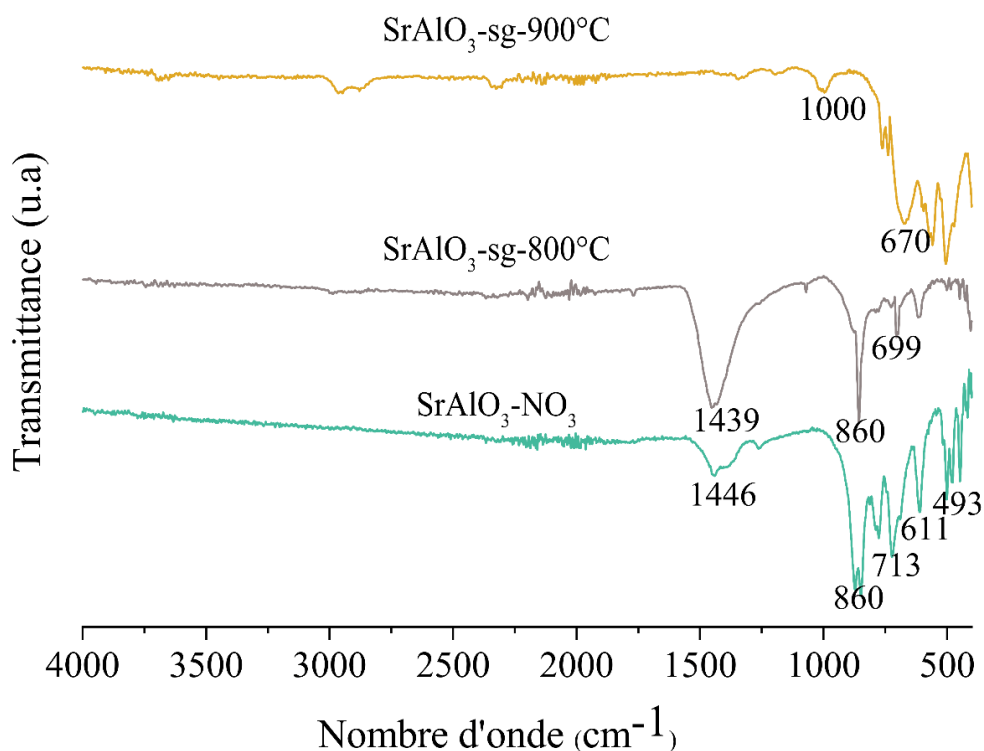


Figure III-6 : Spectres infra-rouge des solides $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$, $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$.

- **Interprétation des spectres :**

Tout d'abord, nous allons traiter les plages spectrales communes entre les trois échantillons de notre matériau. On peut facilement distinguer la bande d'absorption à plusieurs pics successifs dans la plage spectrale de 400 à 1000 cm^{-1} qui est attribuable aux vibrations d'élongation des liaisons Métal-Oxygène M-O-M, c'est bien la signature des liaisons caractéristiques de la structure pérovskite : Sr-O, Sr-O-Sr, Al-O, Al-O-Al, Al-O-Sr.

Un pic d'absorption faible est observé dans le spectre des trois échantillons (il est légèrement plus fort dans le troisième), apparaît à 2300 cm^{-1} . C'est bien l'empreinte du CO_2 dans l'air.

D'autre part, une série de pics très faibles apparaît également dans les spectres des trois échantillons dans les domaines spectraux de 1900 à 2200 cm^{-1} , et de 3500 à 4000 cm^{-1} . Le premier correspond à la présence des liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$, et le deuxième représente les vibrations des groupements hydroxyles OH qui réfèrent aux molécules de H_2O résiduelles qui ne se sont pas évaporés. Il diminue sensiblement avec l'augmentation de la température de calcination.

Les espèces de NO_3 résiduelles sont représentés par une bande large allant de 1100 à 1600 cm^{-1} , de faible pic à 1446 cm^{-1} et de pic élevé à 1439 cm^{-1} , dans les deux échantillons $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$ et $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$ 800 °C respectivement. On en déduit qu'il résulte un meilleur degré de pureté de la méthode nitrate pour cette température. Par contre, cette bande n'apparaît pas

dans l'échantillon SrAlO₃ – sg 900 °C grâce à la température de calcination élevée qui élimine une quantité supérieure de nitrates.

On observe une très faible bande à 1770 cm⁻¹ dans le spectre du deuxième échantillon. Cette valeur marque la présence des liaisons C=O qui sont attribuées à l'acide citrique. Cette bande n'apparaît pas le troisième échantillon qui a été calciné à une température plus élevée que celle du deuxième. On peut en déduire que le degré de pureté est proportionnel à la température de calcination.

Dans le spectre du troisième échantillon on y remarque particulièrement une bande qui s'étend de 2800 à 3030 cm⁻¹ qui comprend deux pics faibles à 2880 et 2960 cm⁻¹, qui révèlent la présence des vibrations d'élongation correspondant aux liaisons C-H et le méthyle CH₃- respectivement. Ce sont les liaisons qui caractérisent les traces restant de l'acide citrique.

En considération de ce qui précède, les résultats de la caractérisation FT-IR appuie sur ceux de la DRX en termes de pureté du système SrAlO₃-sg-900 °C par rapport aux autres corps.

III.4 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la pérovskite SrAlO₃ a été étudiée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les images donnent accès à différentes informations texturales, à savoir, la forme et l'arrangement des grains, la taille des particules et leur homogénéité, etc... Le logiciel ImageJ nous a été utile pour le traitement de ces images et mesurer les tailles des particules capturées par le microscope. Cette technique, permet aussi d'évaluer qualitativement la présence des porosités et des impuretés. Les **Figures (III – 7) et (III - 8)** présentent les micrographies des deux échantillons de SrAlO₃ synthétisés par les méthodes nitrate et citrate, prises par le microscope électronique à balayage (MEB) sous différents spots et grossissements optiques Les **Tableaux (III – 5) et (III - 6)** illustrent les mesures faites par le logiciel ImageJ sur des particules choisies arbitrairement.

• $\text{SrAlO}_3 - \text{NO}_3$

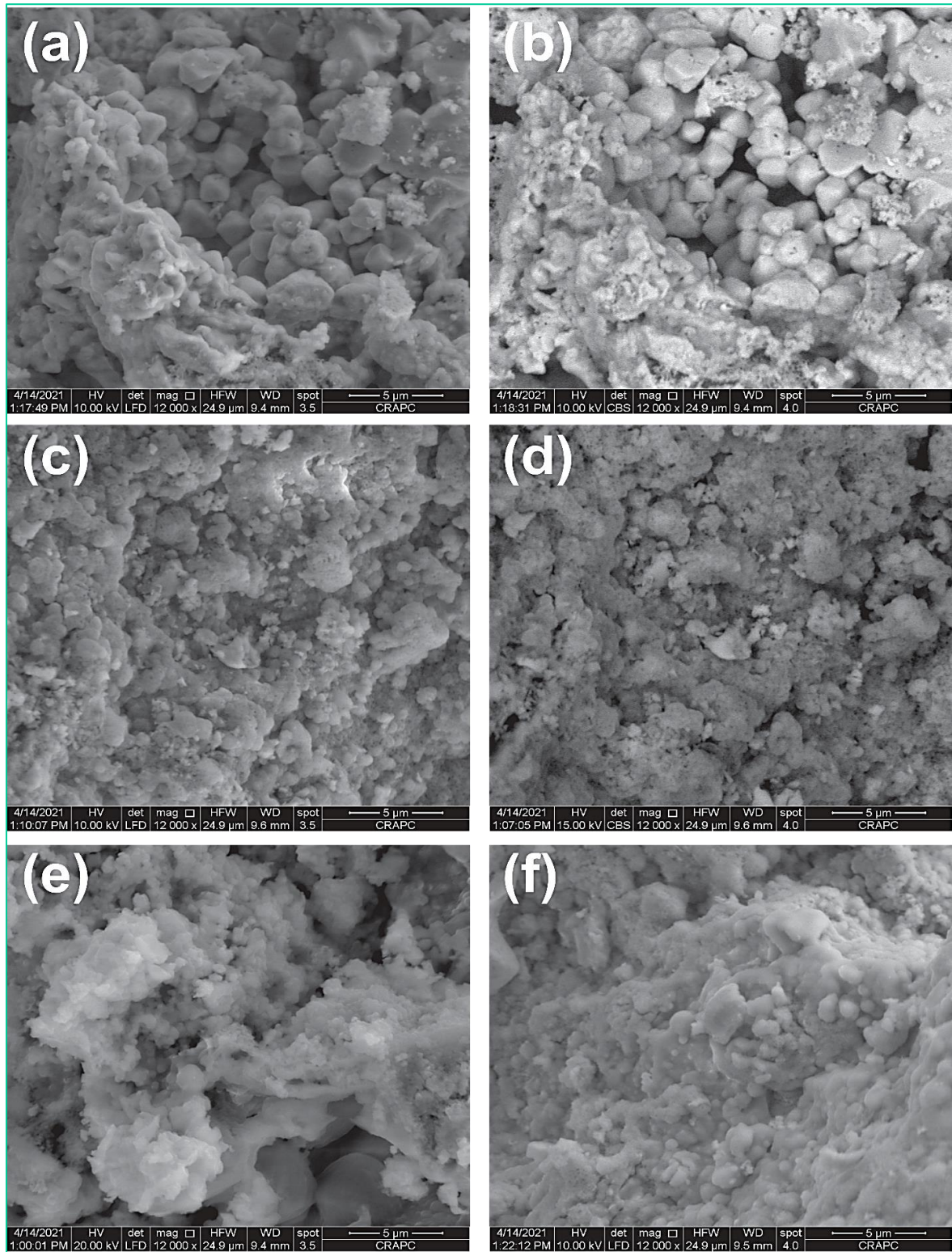


Figure III-7 : Micrographie du solide $\text{SrAlO}_3 - \text{NO}_3$ prise par la MEB.
 (a) : Spot 1 pris par le capteur LFD, (b) : Spot 1 pris par le capteur CBS,
 (c) : Spot 2 pris par le capteur LFD, (d) : Spot 2 pris par le capteur CBS,
 (e) : Spot 3 pris par le capteur LFD, (f) : Spot 4 pris par le capteur LFD.

Pour l'ensemble des spots de la **Figure (III-7)** les particules sont collées l'une à l'autre pour former des petits agrégats. Les particules de la poudre apparaissent de forme majoritairement irrégulière, certaines sphériques et d'autres ressemblent à des flocons de neige. Elles sont de tailles micrométriques avec l'apparition de quelques particules de l'ordre de 500 nm.

On observe une répartition hétérogène de grains avec des micropores visibles à la surface des échantillons. Le contraste de couleur du capteur CBS (**Figure III – 7 – (b)**) et (**III – 7 – (d)**) montre la présence d'impuretés. Nous supposons que ça soit le NO_3 résiduelle d'après les autres caractérisations.

Tableau III-5 : Tailles des particules du $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$ mesurées par ImageJ.

Particules	Taille (μm)
1	0.448
2	2.137
3	2.121
4	3.082
5	1.509
6	0.953
7	0.188
8	1.632
9	0.865
10	0.313
11	0.184
12	0.418
13	0.461
14	0.491
15	2.434
16	2.505
17	1.947
18	2.383
19	2.753

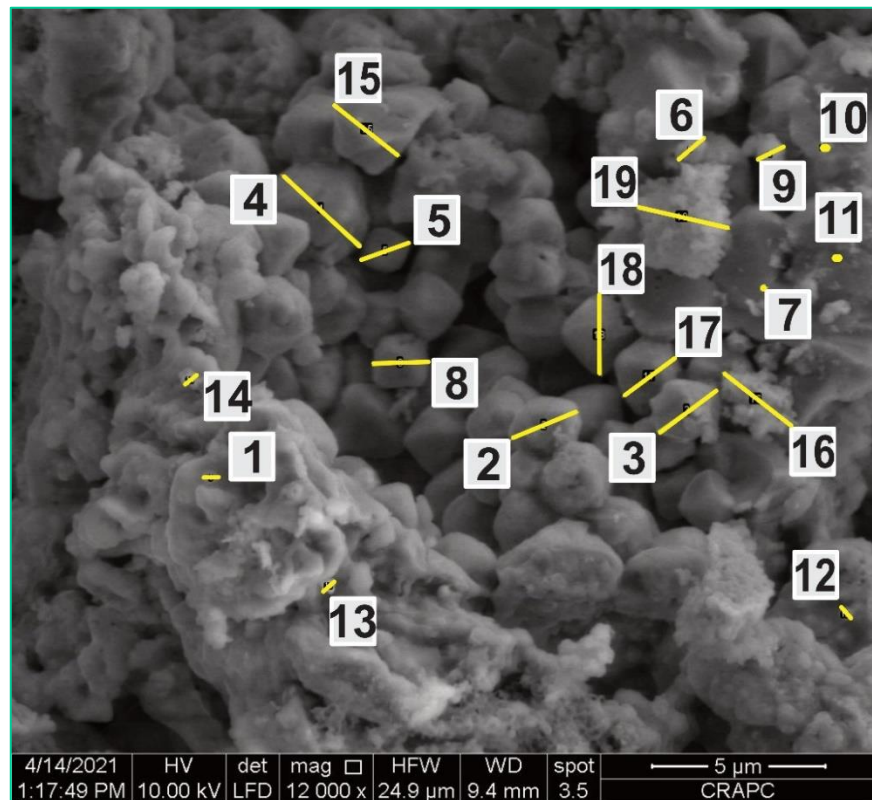


Figure III-8 : (Figure III - 7 – (a)) traitée par le logiciel ImageJ.

Les mesures qui ont été faites à l'aide du logiciel ImageJ confirment notre observation visuelle. Effectivement, les diamètres de particules n'excèdent pas les $3\mu\text{m}$, avec la présence de particules allant jusqu'à 200 nm .

• $\text{SrAlO}_3\text{-sg-900}^\circ\text{C}$

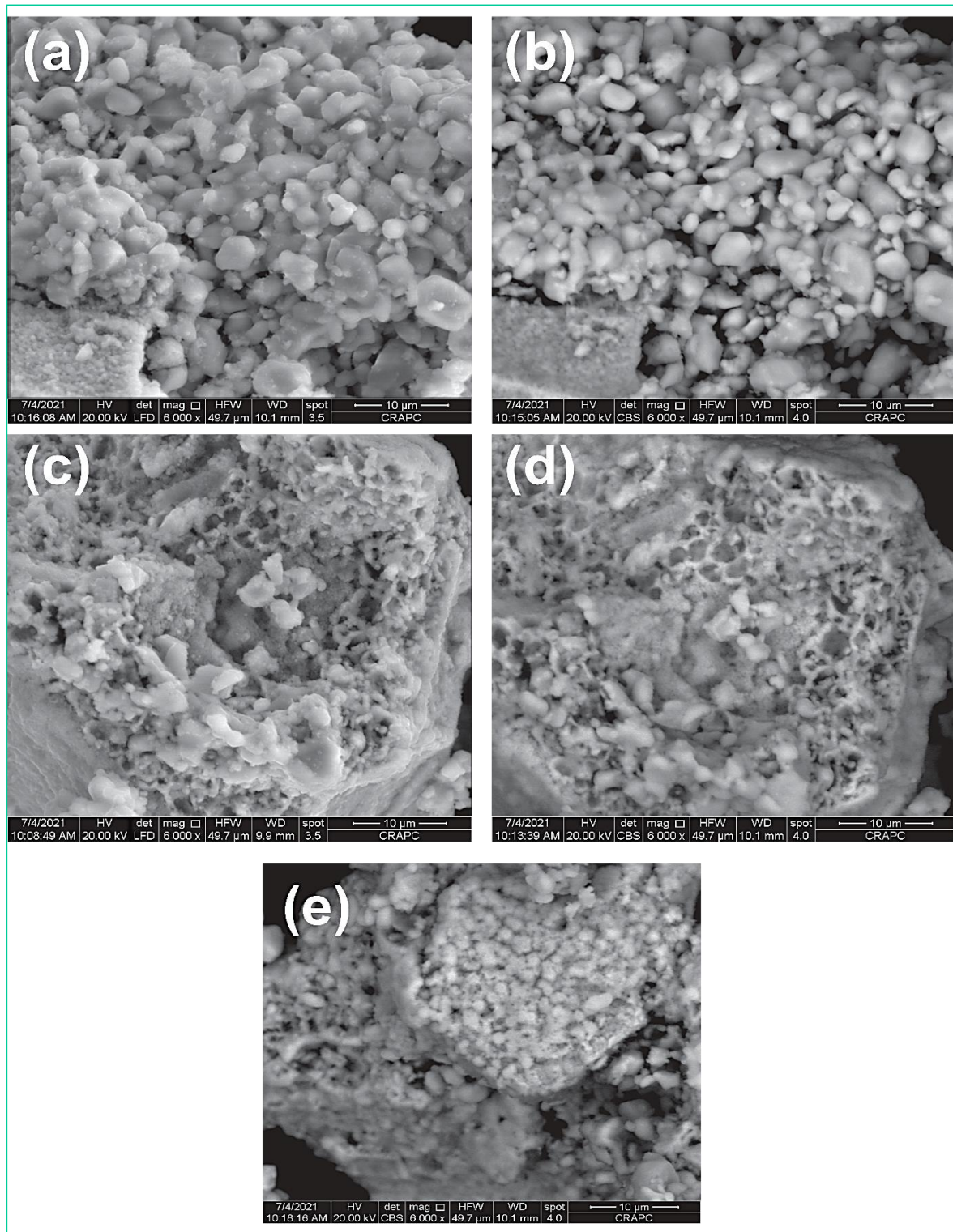


Figure III-9 : Micrographie du solide $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$ prise par la MEB.
 (a) : Spot 1 pris par le capteur LFD, (b) : Spot 1 pris par le capteur CBS,
 (c) : Spot 2 pris par le capteur LFD, (d) : Spot 2 pris par le capteur CBS,
 (e) : Spot 3 pris par le capteur LFD.

On peut remarquer sur les images prises par la MEB de la **Figure (III - 8)** que la poudre est sous forme de grains agglomérés (**Figures (III – 8 – (a))** et **(III – 8 – (b))**), avec l'apparition de micropores donnant l'impression d'une éponge (**Figures (III – 8 – (c))**, **(III – 8 – (d))** et **(III – 8 – (e))**). Les particules sont d'une taille variant de 100 nm à 5 µm et de forme irrégulière de surface lisse et quelques-unes apparaissent sous forme de flocon de neige.

Tableau III-6 : Tailles des particules du SrAlO₃-sg mesurées par ImageJ.

Particules	Taille (µm)
1	3.654
2	0.829
3	1.771
4	2.6
5	2.142
6	0.628
7	5.441
8	3.166
9	5.424
10	4.474
11	2.23
12	0.808
13	3.589
14	0.499
15	4.553
16	0.218
17	6.335
18	6.502
19	0.481
20	0.345
21	2.535
22	2.574
23	2.989
24	3.35

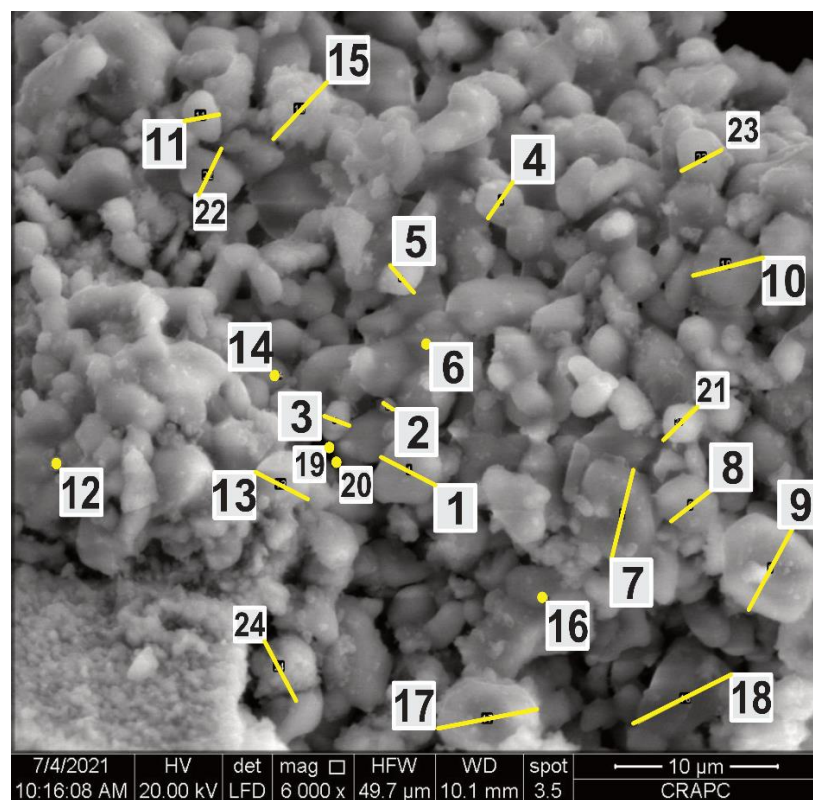


Figure III-10 : Figure (III – 8 – (a)) traitée par le logiciel ImageJ.

D'après les mesures faites à l'aide du logiciel ImageJ, on constate que l'intervalle de variation de la taille des particules est très large. On rencontre des particules de 200 nm, comme on peut rencontrer des particules qui dépassent les 6 µm.

Comparaison :

Nous constatons que les deux méthodes de synthèse ont donné des particules micrométriques et irrégulières. Par contre, les particules obtenues par la méthode nitrate sont plus fines que celles obtenues par la méthode sol-gel, et l'intervalle de distribution de leur taille est plus petit. En plus, le volume poreux apparaît supérieur dans l'échantillon synthétisé par la méthode sol-gel. D'autre part, nous pouvons observer une meilleure pureté de phase dans le SrAlO₃-sg, d'après les images prises par le capteur CBS. Assurément, Ce résultat corrobore de plus ceux de l'analyse par DRX et FT-IR.

III.5 Caractérisation de surfaces spécifiques des solides par BET et volume poreux par BJH

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur la texture de notre pérovskite, l'analyse par adsorption – désorption d'azote liquide a été effectuée. Cette dernière nous permet d'obtenir le volume poreux et le diamètre des pores par la méthode BJH et mesurer les aires spécifiques par la méthode BET. La surface spécifique des solides est obtenue par physisorption d'Azote à -196 °C et mesurée à l'aide d'un appareil micrométrique ASAP 2020. Avant chaque expérience, le solide est dégazé sous vide à 450 °C pendant 3h.

Le résultat obtenu est consigné dans le **Tableau (III – 7)**

Tableau III-7: Résultat de la caractérisation BET.

Solide	S_{BET} (m²/g)	Volume poreux (cm³/g)	Diamètre moyen des pores (nm)
SrAlO₃-NO₃	10.25	0,156	12,71
SrAlO₃-sg	8.06	0,218	13,79

Les deux échantillons présentent des surfaces spécifiques relativement faibles (< 20 m².g⁻¹) [25]. Ce résultat est dû aux températures élevées de calcination (<600 °C) [57, 58] et donc peut être interprété par la bonne cristallisation de la phase pérovskite et les fortes interactions entre les différents atomes [26]. Les faibles surfaces spécifiques limitent encore leur champ d'utilisation à une échelle autre que celle du laboratoire [22]. L'exploitation industrielle de tels matériaux nécessite donc le développement de nouvelles approches de synthèse [22].

Notons également que les diamètres moyens des pores des deux échantillons sont dans le domaine des matériaux mésoporeux (2 nm - 50nm) selon la définition de l'UIPAC.

La structure mésoporeuse réduit sensiblement le nombre de mailles cristallines du matériau [63] ce qui justifie l'obtention des petites tailles des cristallites par la DRX. Notons également que le SrAlO_3 a un fort potentiel pour l'étude des interactions rayonnement-matière (notamment la catalyse, l'optique et l'énergie photovoltaïque), du fait qu'il ait cette propriété [59].

D'autre part, la surface spécifique du $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$ est inférieure à celle du $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$. Contrairement aux volume et diamètre des pores, qui sont supérieurs à ceux de la méthode nitrate.

Ces résultats sont en cohérence avec la caractérisation qualitative effectuée par la MEB.

III.5.1 Conclusion

Les analyses faites par les méthodes de caractérisations sur les deux échantillons ont montré l'obtention de la composition chimique et la structure cristalline caractéristiques de la pérovskite avec des tailles nanométriques de cristallites, des particules micrométriques et irrégulières en plus de faibles surfaces spécifiques et de taille de caractéristique mésoporeuse.

Le $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$ a fait preuve d'une structure cristalline cubique du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, tandis que $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$ a montré une structure cristalline tétragonale du groupe d'espace $P4m$. Les cristallites et les particules du $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$ sont plus fines, ses surfaces spécifiques sont supérieures et son volume poreux est inférieur. Tandis que le $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$ a un meilleur degré de pureté.

Chapitre IV :
Application à la photo-
dégradation du polluant Orange
G

IV. Introduction

Le procédé de la photo-dégradation dépend principalement, des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV ou visible, du type de catalyseur, de la concentration initiale du polluant, pH de la solution de polluant, la masse de semi-conducteur et de la température du mélange. Ce chapitre est donc spécifiquement consacré à l'étude de la dégradation du colorant Orange G par le semi-conducteur de type pérovskite SrAlO₃ obtenu par deux méthodes de synthèses : nitrate et citrate (sol-gel).

IV.1 Analyse du polluant Orange G (OG)

Les mesures de l'activité photo-catalytique dans cette section sont faites avec un photo-catalyseur et un spectrophotomètre UV-Visible « Uviline 9400 ».

IV.1.1 Balayage spectral UV/ Vis

Le dosage de l'OG par spectrophotométrie UV-vis s'avère nécessaire pour suivre la concentration du polluant en question avec le temps et évaluer l'efficacité du traitement envisagé. Afin d'obtenir un spectre UV-visible, un balayage spectral de l'OG a été effectué entre 200 et 800 nm. La concentration du colorant dans ce cas est choisie de 20 ppm à pH naturel (pH =5,8). Les résultats donnés sur la **Figure (IV – 1)** montrent que le spectre d'absorption de l'OG présente un maximum d'absorption à $\lambda = 475$ nm.

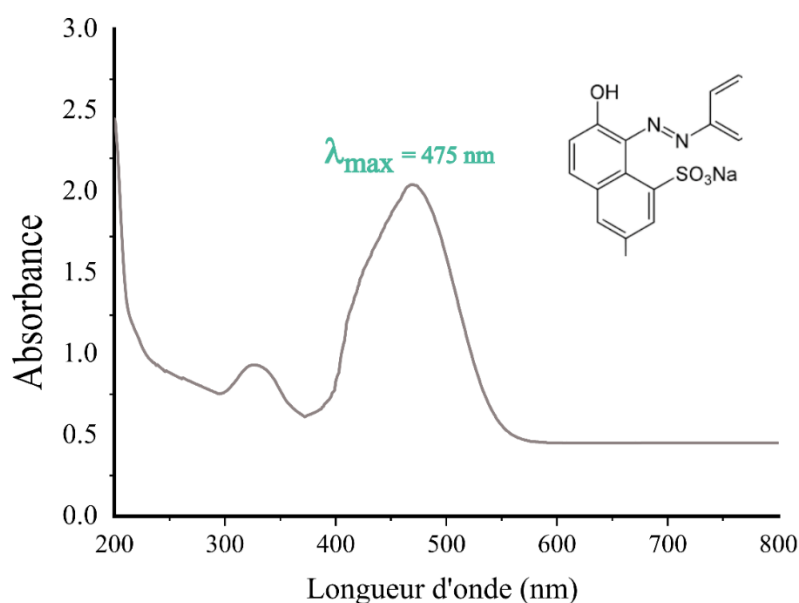


Figure IV-1 : Balayage spectrale UV-visible d'une solution de OG.

IV.1.2 Courbes d'étalonnage

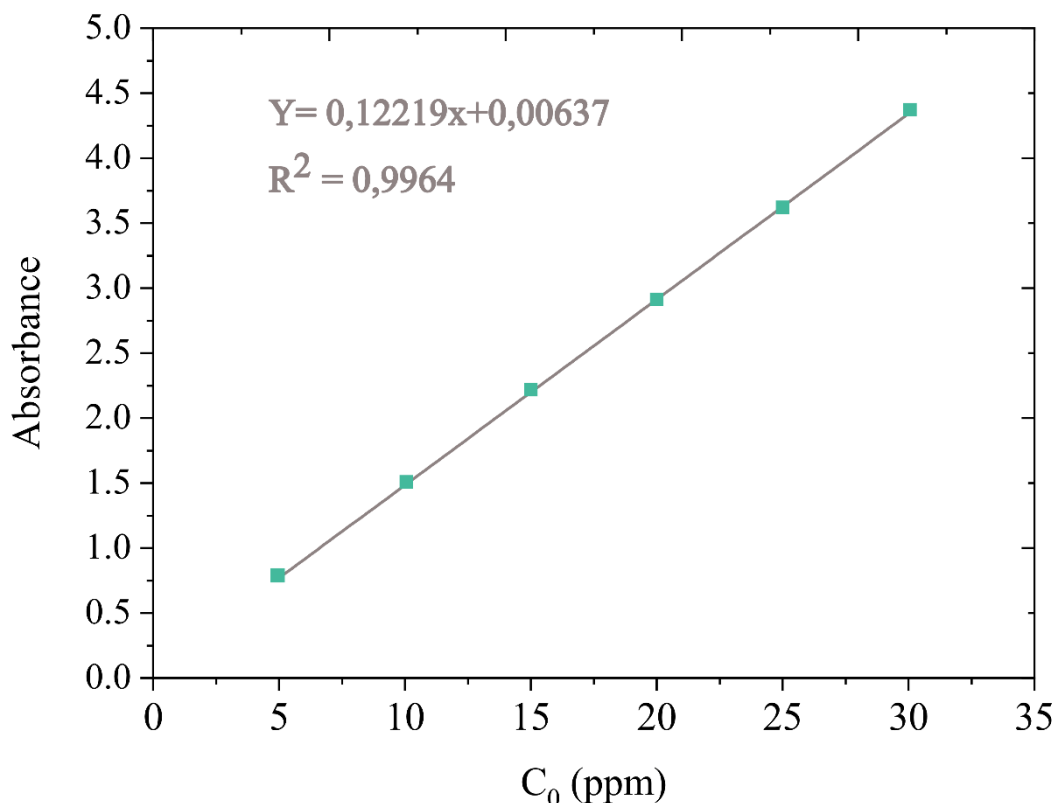


Figure IV-2 : Courbe d'étalonnage de l'OG.

La courbe d'étalonnage est déterminée afin d'effectuer le calcul de la concentration résiduelle après le traitement du colorant. Elle est calculée à la longueur d'onde d'absorbance maximale 475 nm. La courbe d'étalonnage de l'OG est représentée sur la **Figure (VI – 2)**, La linéarité de la courbe $C = f(\text{abs})$ montre que la loi de Beer-Lambert est applicable pour cette série de concentration. Cette loi est vérifiée pour les concentrations comprises entre 5 ppm et 30 ppm.

IV.2 Effet de concentration sur la photo-dégradation du polluant OG

Dans cette partie, nous allons présenter l'étude des résultats de la photo-dégradation de l'OG par le semi-conducteur de type pérovskite SrAlO_3 , en analysant l'effet de la concentration initiale du polluant et la méthode de synthèse du catalyseur à pH libre (pH = 5,8) sur l'efficacité des processus étudiés. Les résultats sont présentés sur les **Figures (IV – 3) et (IV – 4)**.

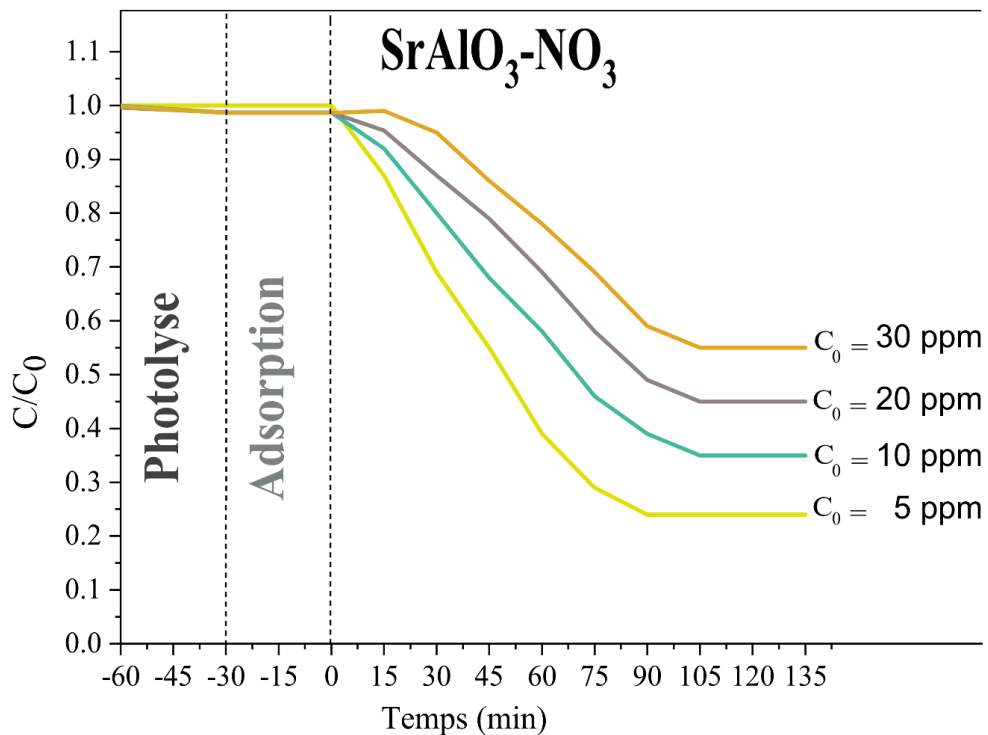


Figure IV-3 : L'influence de la concentration initiale sur l'efficacité de la photo-dégradation de l'OG sur SrAlO₃-NO₃ (pH=8, T= 25 °C).

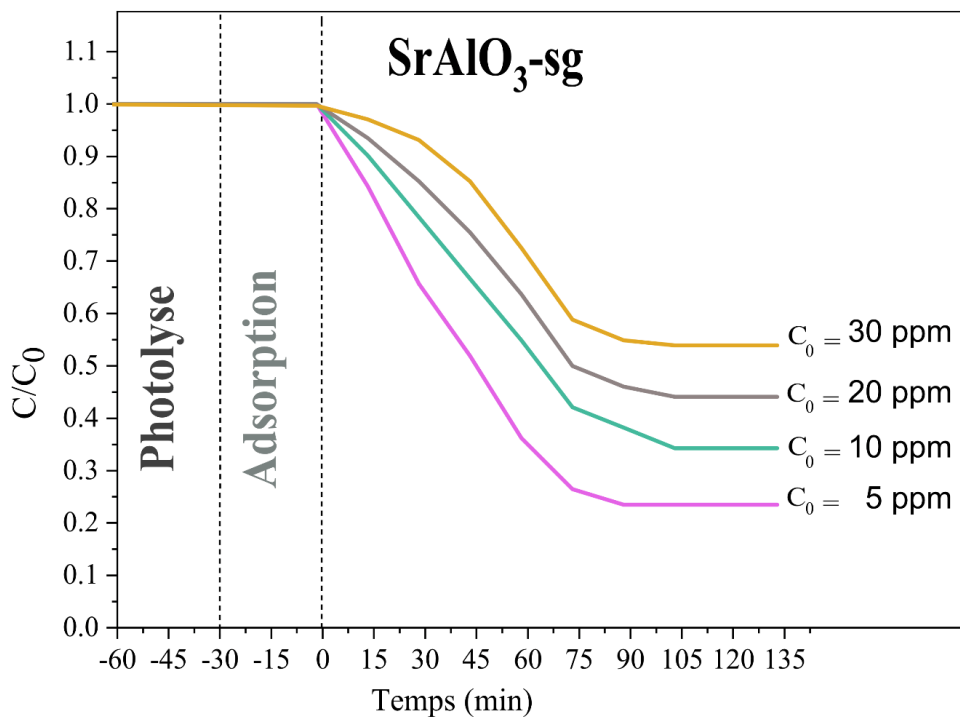


Figure IV-4 : L'influence de la concentration initiale sur l'efficacité de la photo-dégradation de l'OG sur SrAlO₃-sg (pH=8, T= 25 °C).

Les résultats de la photolyse et de l'adsorption à l'obscurité sur le SrAlO_3 montrent des taux de dégradation négligeables ($< 3\%$). Cependant, la photo-dégradation de l'OG est fortement élevée en fonction du temps en présence de la pérovskite SrAlO_3 . Ces résultats confirment l'efficacité d'utilisation de ce type de matériaux comme photo-catalyseurs. Nous constatons également que le processus photo-catalytique est meilleur pour les faibles concentrations en colorant. Effectivement, 5 ppm est la concentration qui a donné les taux de dégradation les plus élevés : 76% pour le $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$ et 78% pour le $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$. Ce résultat est illustré sur la **Figure (IV-5)**.

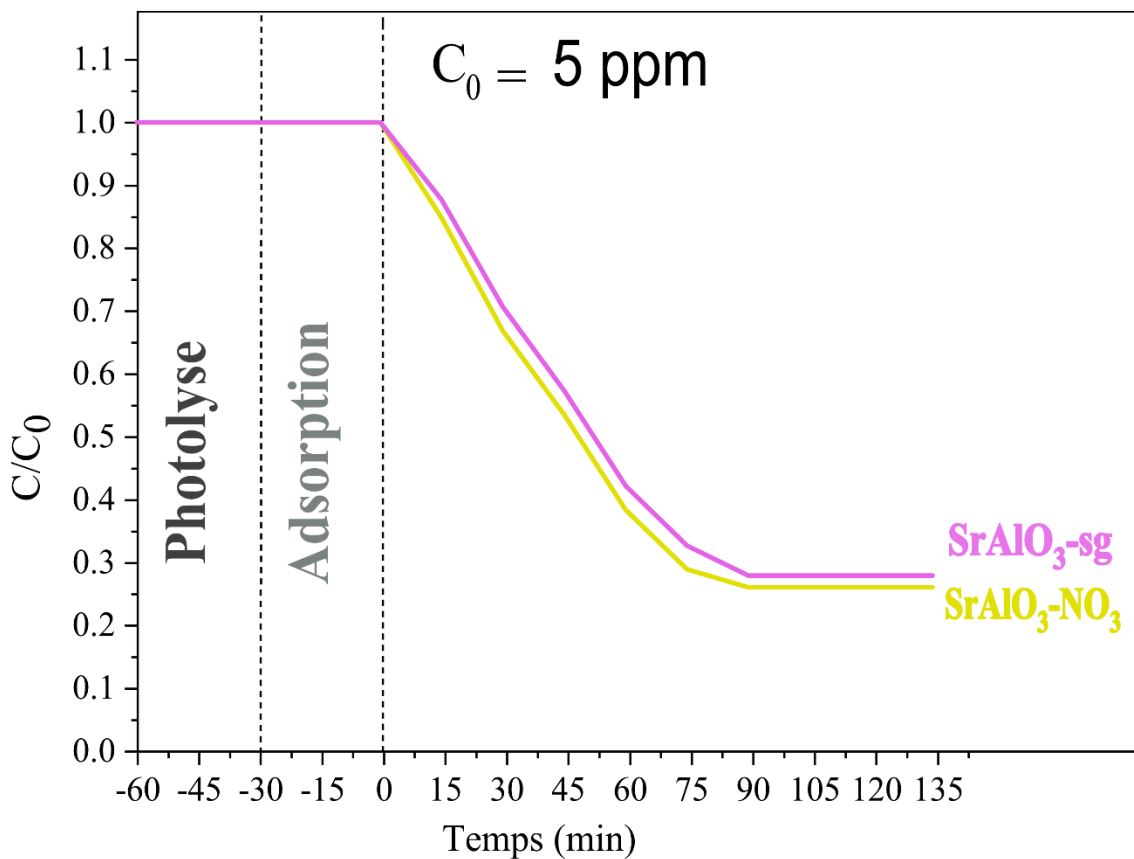
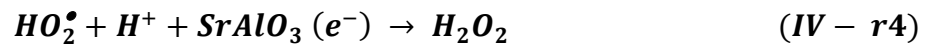
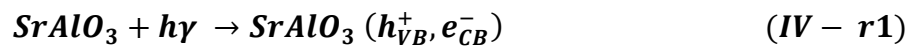


Figure IV-5 : Influence de la méthode de synthèse de SrAlO_3 sur la photo-dégradation de l'OG ($\text{pH}=8$, $T= 25$ °C).

Il est clair que le catalyseur $\text{SrAlO}_3\text{-sg-900}^\circ\text{C}$ a donné de meilleurs rendements que $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$, notamment dans les fortes concentrations en polluant à 75 minutes de sa photo-dégradation. Bien que $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$ présente une meilleure cristallinité et une plus petite taille de particules qui est censé permettre une meilleure mobilité des charges [22], et ainsi une meilleure activité catalytique [42], $\text{SrAlO}_3\text{-sg-900}^\circ\text{C}$ présente un degré de pureté supérieur à

celui de SrAlO_3 - NO_3 , et donc la quantité de catalyseur est supérieure dans le deuxième échantillon pour la même masse.

Les principales réactions possibles ayant lieu durant le processus de la photo-dégradation de l'OG sur la surface de SrAlO_3 sont comme suit :



Sous une irradiation de lumière visible, le semi-conducteur SrAlO_3 absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite, (**IV - r1**, $h^+ > E_g \text{SrAlO}_3$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction de semi-conducteur (**IV - r2**), créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) (**IV - r3**). Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH^{\bullet} et OH^- (**IV - r5**). Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le O_2 pour former des radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ et par la suite H_2O_2 **Figure (IV - 6)**.

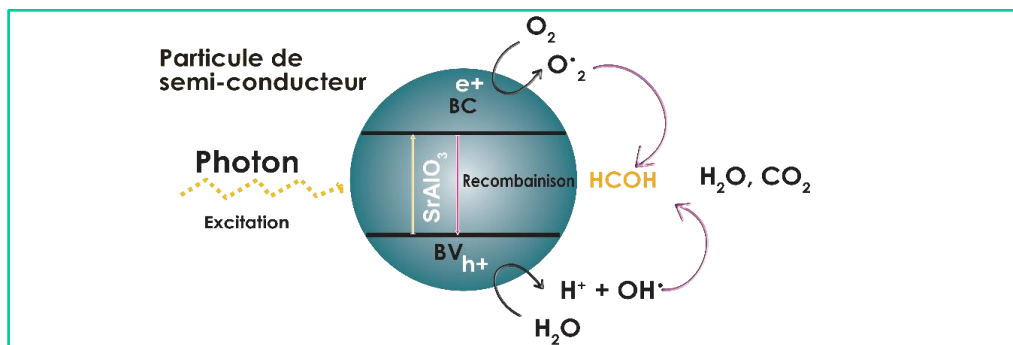


Figure IV-6 : Diagramme énergétique du semi-conducteur SrAlO_3 .

La photo-dégradation en présence d'un catalyseur (SrAlO_3) a permis d'accélérer la dégradation du composé.

En effet, avec une concentration de 5 mg.L^{-1} correspondant à la concentration optimale permettant une dégradation maximale du polluant OG, un taux de 70% a été obtenu après 180 min dans nos conditions opératoires.

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que l'augmentation de la concentration initiale du OG au-delà de 5 mg.L^{-1} fait diminuer la probabilité des réactions entre les molécules du polluant organique et les radicaux hydroxyles $\text{OH}\bullet$. Ce comportement peut être également attribué à une diminution des sites actifs sur la surface du photo-catalyseur, et cela est dû au recouvrement de la surface par les molécules du OG.

The text is framed by two grey L-shaped lines. One line is positioned above and to the right of the text, and the other is positioned below and to the left of the text.

Conclusion générale et perspectives

L'intérêt du présent travail fût d'attirer l'attention sur les caractéristiques structurales et morphologiques du nouveau matériau SrAlO_3 de type pérovskite, et l'influence de la méthode de synthèse sur ses caractéristiques, dans l'ambition de l'exploitation de ses propriétés physico-chimiques dans l'étude de la photo-dégradation d'un polluant organique où on a utilisé notre matériau comme catalyseur.

Les deux procédés de synthèse qu'on a employé dans cette étude sont : la méthode nitrate et la méthode citrate dite sol-gel, qui ont conduit à la formation de la phase perovskite.

Les investigations faites sur les matériaux synthétisés, nous a permis de tirer les conclusions ci-dessous :

Les rapports massiques obtenus par la caractérisation FRX ont mis en évidence que l'élaboration des solides a été faite dans les conditions stœchiométriques établies pour les deux voies de synthèse et témoignent la réussite de notre préparation.

La DRX nous a conduit à valider la présence de la phase pérovskite dans les deux échantillons, à travers l'apparition de ses raies caractéristiques sur les diffractogrammes. Ces derniers ont montré que le solide SrAlO_3 -sg présente le meilleur taux de pureté, des tailles de cristallites nanométriques et une structure de type tétragonale du groupe d'espace $P 4 m m$, tandis que le SrAlO_3 - NO_3 adoptait la structure cubique du groupe d'espace $P m -3 m$, qui est la structure idéale pour les pérovskites. A l'issue de ces résultats on peut mettre en évidence l'effet de la méthode de synthèse ainsi que la température de calcination sur la structure des pérovskites qui est connue pour ses transitions de phases réversibles.

La spectroscopie IR a confirmé la présence des liaisons M-O-M (Sr-O, Sr-O-Sr, Al-O, Al-O-Al, Al-O-Sr) qui caractérisent la structure pérovskite.

L'analyse qualitative des poudres élaborées par la MEB a montré que les deux échantillons ont des particules irrégulières de tailles micrométriques. L'analyse des images du SrAlO_3 - NO_3 a indiqué des particules plus fines que celles du SrAlO_3 -sg.

Le test des surfaces spécifiques des solides par la BET a confirmé les résultats de la MEB en donnant des valeurs supérieures à SrAlO_3 - NO_3 . Le test des volumes poreux des solides par la BJH a fait preuve de valeurs supérieures de l'échantillon SrAlO_3 - sg.

L'application des deux catalyseurs à la photo-dégradation du polluant Orange G a fait preuve d'une amélioration du rendement de sa dégradation. En dépit de la faible surface spécifique du SrAlO_3 -sg, et de la taille de ses particules relativement élevées à celles du SrAlO_3 - NO_3 ,

son activité catalytique s'est démarquée. Ceci est expliqué par son taux de pureté supérieur.

En adoptant les conclusions puisées de nos caractérisations, on peut déduire que lors de la préparation des pérovskites, chaque processus a ses propres mérites d'avantages et d'inconvénients. Ces techniques d'élaboration peuvent être développées pour atteindre des pérovskites avec les propriétés désirées.

Les résultats obtenus de notre étude font preuve de caractéristiques structurales performantes du solide SrAlO_3 obtenu par la méthode nitrate, notamment l'apparition de la phase pérovskite à $800\text{ }^\circ\text{C}$, une température inférieure à celle du $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$. Notons également la formation de la structure cubique qui est l'idéale pour une pérovskite et la taille de cristallites supérieures à celles du $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$. De ce fait, nous supposons que l'augmentation de la température de calcination du $\text{SrAlO}_3\text{-NO}_3$ à 900°C donnerait un meilleur degré de pureté que le $\text{SrAlO}_3\text{-sg}$ et donc une meilleure activité photo-catalytique.

La suite de notre travail de recherche se penchera également sur une étude comparative de la méthode nitrate avec les méthodes de coprécipitation et la méthode micro-onde, tout en utilisant plus de méthodes de caractérisations que celles qu'on déjà utilisé, par exemple : la spectroscopie Ultra-Violet solide (UV), l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG), la Microscopie Electronique à Transmission (MET), la Calorimétrie Différentielle à Balayage (CDB ou DSC en anglais)... Etc., afin d'obtenir plus d'informations caractéristiques du matériau.

Nous souhaitons également exploiter les diverses propriétés prometteuses de ce matériau dans l'optimisation du coût et du rendement des cellules photovoltaïques, ainsi que ses nombreuses applications dans le domaine d'électronique.

Références Bibliographique

- [1] «Business AM,» 2021. [En ligne]. Available: <https://fr.businessam.be/la-perovskite-le-nouveau-materiau-qui-pourrait-revolutionner-les-panneaux-solaires/>.
- [2] F. BOUKHTACHI et S. SAID, Préparation et caractérisations de matériaux oxydes type pérovskites à base de nickel et d'alcalino-terreux, Blida 1: à Université Sand Dahlab, 19/10/2020, p. Blida 1.
- [3] F. G. G. M. L.Simonot, A comparative study of LaCoO₃, Co₃O₄ and LaCoO₃, Co₃O₄: I. Preparation, characterization and catalytic properties for the oxidation of CO. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, pp. 167-179.
- [4] «WIKI-PEROVSKITE-STRUCTURE,» [En ligne]. Available: [https://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A9rovskite_\(structure\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A9rovskite_(structure)).
- [5] Omar.Ben Mya, Synthèse et Caractérisation de la pérovskite La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃, Biskra : Université Mohamed Khider, 10/12/2015 , p. 7.
- [6] N. L. dans, «Le silicium : un matériau incontournable dans la conception des cellules solaires de demain,» *Techniques de l'ingénieur; énergie*, 2020.
- [7] A. F. L. R. V. V. G. Q. M. .. José.Juan, «Advances in the knowledge of the double perovskites derived from the conformation and substitution of the material Sr₂MgMoO_{6-δ} as anode with potential application in SOFC cell,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 March 2021.
- [8] A. Moign, «Une nouvelle électrode pour la production d'hydrogène par électrolyse haute température,» *Matériaux, Biotech & chimie*, 13 mai 2020 .
- [9] A. Boudali., Etude de propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des Pérovskites cubiques LaAlO₃; et XTiO₃; (X= Ca, Sr, Pb)., Université d'Oran., 2011.
- [10] Z. C. P. Kanhere, A Review on Visible Light Active Perovskite - Based Photocatalysts. *Molecules*, 2014.
- [11] E. N. H. S. C. J. A.A.S.Shahraki, A.S.Shahraki, E.T. Nassaj, H. Sharifi. Origin of dielectric loss in Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ microwave ceramics, 2017.

- [12] J. F. A.L. Sauvet, «Catalytic properties of new oxide fuel anode materials for solid cells operated under methane at intermediary temperature,» *Journal of Power Sources* , pp. 259-266., 2001.
- [13] F. Cotton et G.Wilkinson, Chimie inorganique avancée, Wiley-Interscience, 1999, p. 1376 .
- [14] D. Rahima et C. Fethi, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddesden-Popper $\text{La}_{3-x}\text{CaxMn}_2\text{O}_7$ en vue de les utiliser comme électro catalyseur., Université de Jijel, 2007.
- [15] Anderson, Mark et Theodore, Synthesis, crystal chemistry, and physical properties of new mixed metal perovskite related oxides, Northwestern University, 1992, pp. 5,6.
- [16] C. Sébastien, Physico-chimie de cobaltites à monocouches de thallium de type 1222, université bordeaux 1 école doctorale des sciences chimiques, 2002, p. 16.
- [17] A.-Q. Samah, A. R, B. U. Haq, R. D.P. et T. S.A., A comprehensive first-principles computational study on the physical properties of lutetium aluminum perovskite LuAlO_3 , 2020, p. 1.
- [18] C. Perca, Structure cristalline et magnétique de perovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$ (où $d=0$ et 0.5), Université Paris Sud - Paris XI, 2005, pp. 5,6,14,15,16.
- [19] A. AYDI, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba, Ca}$), faculté des Sciences de Sfax, 2005, pp. 27-30.
- [20] A. Malika, Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Tiz}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013, p. 13.
- [21] A. BENAYAD, Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application, Ecole doctorale: Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique, 2005, pp. 42,43.
- [22] S. Laassiri, Synthèse et caractérisation des oxydes-mixtes nanocristallins de type hexaaluminate: Propriétés en mobilité d'oxygène et en catalyse d'oxydation, Québec: Université Laval, 2014, pp. 2 - 3.
- [23] B. Abdellah, Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti , USTO, 2012, pp. 2,14,18,19,24.

- [24] P. Likun et Z. Guang, perovskite materials synthesis, characterisation, properties and applications, *ExLi4EvA*, 2016, pp. 113,115,116.
- [25] B. chahrazed et G. Rachda, Préparation et caractérisation d'oxydes a structure définie type pérovskites a base de lanthane, Univerité Saad DAHLAB, Blida 1, 2020, pp. 19,30.
- [26] A. Radia, Synthèse et caractérisation des catalyseurs de type pérovskite supporté sur silice, *TIZI-OUZOU: UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI*, 2017, p. 17.
- [27] Matthieu.Combe, Les pérovskites en quête de stabilité, *Le Magazine d'Actualité*, 29 juin 2016.
- [28] A. Loubens, La Pérovskite dope le rendement des cellules solaires en silicium, *Le Magazine d'Actualité*, 25 février 2015 .
- [29] V. P. ., R. Gundeboina, Perovskite Material -Based Photocatalysts. Chapitre In *Revolution of Perovskite, Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*, Singapore: Springer Nature Singapore, 2020, pp. 251-287.
- [30] A. A. K. H. L. L. C. P. L. P. R. Prasad, A.A. Aziz, K. H. Leong, L. C.Sim, P.F. Lim, P.Saravanan. Perovskite Oxide-Based Photocatalysts for Excellent Visible Light-Driven Photocatalysis and Energy Conversion. *Plant Nanobionics, Nanotechnology in the Life Sciences*, Springer.
- [31] B. Catal, Ferri D, Forni L. *Appl. Env* 16, 1998, p. 119.
- [32] Slagtern A, Olsbye U. 1994. *Appl. Catal. A: Gen*, 110, 99..
- [33] Lintz H.G, Wittstock K.1996. *Catal. Today*, 29, 457..
- [34] Giannakas A.E, Ladavos A.K, Pomonis P.J. 2004. *Appl. Catal. Env B*, 49,147..
- [35] Dacquin J.P, Lancelot C, Dujardin C, Costa P.Da, Djega-Mariadassou G, Beaunier P, Kaliaguine S, Vaudreuil S, Royer S, Granger P.2009. *Appl. Catal. B: Env*, 91,596.
- [36] Royer S, Ayrault C, Carnevillier C, Epron F, Marecot P, Duprez D. 2006. *Catal. Today*,117,543..
- [37] Libby W.F. 1971. *Science*, 171, 499.
- [38] M. Marghit, M. Marghit. Oxydation partielle du methane sur les catalyseurs La-M-O (M=Ni, Cu, Mn), La-Ni-M-O (M=Cu,Mn) et La-Sr-Ni-O. mémoire de magister en chimie organique, USTHB, 2001.

- [39] «Futura Planet,» 2021. [En ligne]. Available: <https://www.futura-sciences.com/planete/definitions/geologie-perovskite-4808/>.
- [40] H. S. Nadjat, Etude de la dégradation photo-catalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Université Mentouri de Constantine; Université de Grenoble, France, 2012.
- [41] L. TAZEROUT et Z. EMBAREK, Étude de la photo-dégradation d'un colorant textile en présence d'un catalyseur de type pérovskite, 2020, pp. 13-17.
- [42] S. Delphine, C.-J. Christophe et R. Hynd, Photo-catalyse : des matériaux nanostructurés aux réacteurs photo-catalytiques, 2017.
- [43] C. Halima, Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant orange G« ORANGE G » en milieu aqueux homogène et hétérogène, Université-Constantine, p. 48.
- [44] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Université Tunis El Manar Faculté des Sciences ; Université Paris-Est Institut Francilien des Sciences Appliquées., 2008, p. 11.
- [45] K. Daria, Élaboration et caractérisation fine de pérovskites thermochromes., Université de Lorraine, 2019, pp. 64,67,68.
- [46] L. TAZEROUT et Z. EMBAREK, Étude de la photo-dégradation d'un colorant textile en présence d'un catalyseur de type pérovskite., Université M'hamed Bougara de Boumerdès, 2020, p. 31.
- [47] «Wikipedia,» 2021. [En ligne]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence.
- [48] N. Nasar, Développement du mode environnemental en microscopie électronique à balayage pour la caractérisation et l'étude de la matière organique dans des roches de schiste., Université de Cean Basse-Normandie; ENSICAEN; TOTAL, 2016, pp. 17,19.
- [49] «EAG LABORATORIES,» EUROFINS COMPANY, 2021. [En ligne]. Available: <https://eag.com/fr/techniques/spectroscopy/uv-vis-spectroscopy/>.
- [50] «3p-instruments,» 2021. [En ligne]. Available: <https://www.3p-instruments.com/measurement-methods/bet-surface-area/>.

- [51] «Nte-Mines-BJH,» 2021. [En ligne]. Available: https://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc_MethodeBJH.html.
- [52] «Culture sciences-chimie,» ENS-EduSCOL, 2021. [En ligne]. Available: <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible>.
- [53] P. BREUIL, «Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible,» *Spectrométries*, pp. 112,113, 2017.
- [54] «Wikipédia, Rietveld,» 11 05 2021. [En ligne]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Rietveld_refinement.
- [55] M. Lebid, Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO₃, BISKRA: UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER, 2012, p. 13.
- [56] D. J. W. Alexandra. Navrotsky, Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science., Vols. %1 sur %2Maurice Ewing Volumes, Mineral Physics Volumes, 1989, pp. 119,120.
- [57] K. E. H. A. M. Machida, *Journal of Catalysis*, 120, 1989, pp. 377-386.
- [58] M. B. C. C. P. F. P. V. G. Groppi, *Applied Catalysis A: General*, 104, 1993, pp. 101-108.
- [59] «Wikipédia - Matériaux mésoporeux,» [En ligne]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Mat%C3%A9riau_m%C3%A9soporeux.
- [60] «Wikipedia,» 2021. [En ligne]. Available: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Photolyse>.
- [61] «futura-Science,» [En ligne]. Available: <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-catalyse-1992/>.
- [62] Roger H. Mitchell, *Perovskites : Modern and ancient*, Almaz Press, 2002, p. 318.
- [63] J. G. B. e. K. A. Muller, « *Phys. Rev. Lett.* 52 », (1984)., p. 2289.
- [64] V. E. Henrich, *Rep. Prog. Phys.* 48, 1985, p. 1481.
- [65] V. E. Henrichand et P. A. Cox, *The Surface Science of Metals Oxides*, New York: Cambridge University , 1994.
- [66] R. S. e. S. E. E. Mete, *Phys. Rev. B* 68, 2003.

- [67] EMPA Dübendorf, St-Gall, Thoune, 2005.
- [68] J. Guilan, Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO₃, SrTiO₃ et SrTiO₃/BaTiO₃ déposées par pulvérisation par faisceau d'ions., Université Joseph Fourier, 2005, p. 266.
- [69] R. G. U. D. D. M. P. Nripendra K. Patel, Dégradation de surface des électrodes de pérovskite à base de strontium des piles à combustible à oxyde solide, Center for Advanced Life Cycle Engineering, University of Maryland, College Park, 31 octobre 2019.
- [70] M. T. SEBASTIAN, «CATION-DEFICIENT PEROVSKITES,» *Dielectric Materials for Wireless Communication*, 2008.
- [71] Guo J, Lou H, Zhu Y, Zheng X. 2003. Mater. Letters, 57, 4450..
- [72] Provendier H, Petit C, Estoumes C, Kiennemann A. 1998. Stud. Surf. Sci. Catal. 119,741..
- [73] H. P. R. Frederikse; W. R. Thurber; W. R. Hosler; Phys. Rev. 134, 1964, p. A442.
- [74] C. S. Koonce; M. L. Cohen; J. F. Schooley; W. R. Hosler; E. R. Pfeiffer; Phys. Rev. 163, 1967, p. 380.
- [75] C. B. Samantaray; H. Sim; H. Hwang; Physica B 351, 2004, p. 158.
- [76]] Faye J, Guelou E, Barrault J, Tatibouet J.M. 2009. Top Catal, 52, 1211..
- [77] Royer S, Levasseur B, Alamdari H, Barbier Jr.J, Duprez D, Kaliaguine S. 2008. Appl. Catal. B: Env, 80, 5..
- [78] Xavier Deschanel ; Frédéric Goettmann ; Guillaume Toquer ; Philippe Makowski ; Agnès Grandjean, «De l'intérêt des solides mésoporeux pour le nucléaire,» Institut de chimie séparative de Marcoule (ICSM), Valrhô-Marcoule, 2010.