

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :



DOMAINE : Science de la matière

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

- KHODJA IMANE
- DERAM ABIR

Intitulé

Influence de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés physico-chimique d'un oxyde mixte LaFeO_3 .

Soutenu devant le jury composé de:

BERARMA.KHADIJA	Université	M'sila.	Président
LEBID. MAHMOUD	Université	M'sila.	Rapporteur
BOUZENIT. Yazid	Université	M'sila.	Examineur

Année universitaire : 2022 /2023

Remerciements :

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux et qui nous a conduit toutes les années d'étude et nous a voir donné la volonté et le courage pour achever ce travail. La première personne que nous tenons remercier est notre encadreur **Dr. Lebid Mahmoud** pour avoir accepté de nous encadrer et diriger le long de la préparation de ce mémoire, ainsi pour ses conseils , son soutien ,sa disponibilité et ses encouragements très bénéfiques.*

Nous souhaitons remercier les membres du jury :

***Mme. Berarma Khadija** (Présidente du jury) et **Pr. Bouznit Yazid** (Examineur) pour avoir accepté de juger ce travail et d'être venu assister à la soutenance de notre mémoire de master. Nous tenons à exprimer nos sincère remerciement à tous les enseignants qui nous ont enseignés et qui par leurs compétences nous ont soutenus dans la poursuite de nos études un merci sans bornes à nous très chers parents.*

Dédicace :

IMANE :

*A mes chers **parent** pour leur soutien et leur affection et qu'il voient en ce travail le fruit de leur amour et leur grand sacrifice, qu'ils trouvant ici ma profonde reconnaissance et mon immense respect.*

*A **mes sœurs** et ma famille et a mon oncle*

KH.djalel-eddine

*ma chère amie **Amira** .*

A mes collègue et toute la promotion de master chimie des matériaux 2021/2023

ABIR:

A celui à qui Dieu a confié prestige et dignité. A celui qui m'a appris à donner sans attendre. A celui dont je porte le nom avec fierté.

*Mon cher **père** et à mon ange dans la vie.*

Au sens de l'amour et au sens de la tendresse

*ma chère **mère***

*Et à mes frères (**Khaled, Belkacem, Assassi**), ma sœur (**Hajar**), mes professeurs, mes parents, mes amis et tous ceux qui nous ont souhaité bonne chance.*

Et je prie Dieu de m'aider à me rendre la faveur de votre don et de votre soutien

SOMMAIRE

Introduction.....	2
Référence.....	4

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Cristallographie des oxydes à structure pérovskite.....	6
I.1. Introduction.....	6
I.2. Maille élémentaire	6
I.3. Structure pérovskite idéale	7
I.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	8
I.4.1. Pérovskite tétragonale.....	11
I.4.2. Pérovskite rhomboédrique.....	11
I.4.3. Pérovskite orthorhombique.....	11
I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	12
I.4.5. Polymorphisme.....	12
I.5. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite.....	12
I.6. Défauts dans la structure pérovskite.....	12
I.6.1. Description des défauts dans les cristaux.....	13
I.6.2. Défauts ponctuels	13
I.6.3. Association des défauts ponctuels.....	13
I.6.4. Mécanisme de la diffusion des défauts.....	14
I.7. Propriétés des matériaux pérovskites.....	15
II. Application des oxydes de type pérovskite (ABO ₃).....	15
II.1. Introduction.....	15
II.2. Eléments de base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC).....	17
II.3. Principe de fonctionnement.....	18
Référence.....	20

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation de LaFeO₃

II.1. Généralité sur les méthodes de synthèse.....	22
II.1.1. Synthèse par réaction à l'état solide.....	22
II.1.2. Synthèse par co-précipitation.....	23
II.1.3. Synthèse par voie sol-gel.....	23
II.2. Méthode de caractérisations.....	24

II.2.1. Analyse thermique différentielle (A.T.D)et thermogravimétrie(ATG)...	24
II.2.2.Diffracton des rayon X-Méthode des poudres.....	26
II.2.2.1.Appareillage et principe.....	26
II.2.2.2.Analyse des spectres de diffraction de rayon X.....	27
II.2.2.3.Détermination des paramètres des mailles.....	28
II.2.2.4.Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	29
II.2.3.Spectroscopie infrarouge.....	30
II.2.4.Analyse granulométrique.....	32
Références.....	33
Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃	
III.1. Introduction.....	35
III. 2. Préparation de l'oxyde LaFeO ₃	35
III. 2.1Synthèse de LaFeO ₃ préparé par l'acide citrique, et l'éthanol comme un solvan.....	36
III .2. 2. Synthèse de LaFeO ₃ avec saccharose, et l'eau comme un solvant.....	39
III. 2. 3. Synthèse de LaFeO ₃ préparé par l'acide citrique, et l'eau distillée comme un solvant.....	42
III .2 4. Synthèse de LaFeO ₃ avec l'acide ascorbique et l'eau distillée comme un Solvant.....	43
III .3. Méthodes de caractérisation des poudres LaFeO ₃	44
III. 3. 1. Analyse par la diffraction des rayons X.....	44
III. 3. 2. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	48
III. 3. 3. Analyse thermique(ATG ATD)du précurseur.....	55
III .3. 4. Analyse granulométrie laser.....	57
Références.....	63

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale	65
---------------------------	----



Liste de symboles

ΔE	L'iconicité des liaisons anions-cations
σ	Conducteurs protoniques
VO ^{••}	Lacune d'oxygène
βk	La largeur du rectangle
$\Phi(\text{cm})$	Diamètre de l'échantillon
$\theta(^{\circ})$	Angle de Bragg
$\lambda (\text{Å})$	Longueur d'onde
$\rho (\mu\Omega/\text{m})$	Rayonnement en Résistivité
CH ₃ OH	Méthanol
KOH	Hydroxyde potassium
LaFeO ₃	L'oxyde de Fer et de lanthane
C ₆ H ₈ O ₇	Acide citrique
ABO ₃	Oxydes type pérovskite
T	Facteur de tolérance
A.T.G	Analyse thermogravimétrique
A.T.D	Analyse thermique différentielle
$d (\text{hkl})$	La distance entre les plans réticulaires
a, b, c	Le paramètre de maille de la Structure pérovskite
$V (\text{Å}^3)$	Volume de maille
α, β et γ	Les angles formés Taille moyenne des Cristallites nm
D RX	Diffraction des rayons X Spectroscopie
IR	Infrarouge Surface de l'échantillon
$S(\text{cm}^2)$	Surface de l'échantillon
AFC	Alcaline Fuel Polymère
PEMFC	Electrolyte Membrane Fell cell
PAFC	phosphoric acid
MCFC	Molten Carbonat Fuel
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO₃

Figure I.2 : Direction des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Figure I.3 : Maille de la structure pérovskite simple ABO₃ cubique

Figure I.4 : Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

Figure I.5 : Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible

Figure I.6: Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC

CHAPITRE II

Figure II.1 : Principe de fonctionnement du système ATD

Figure II.2 : appareil linéaire STA PT1600

Figure II.3 : diffractomètre de type D8 Advance-Brucker

Figure II.4 : Représentation schématique d'une raie de diffraction

Figure II.5 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S

Figure II.6 : Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000

CHAPITRE III

Figure III.1 : Les différentes étapes de synthèse sol-gel

Figure III.2 : Les trois mélanges de synthèse 1

Figure III.3 : Procédure de la formation du Gel

Figure III.4 : Schéma de la procédure du passage de l'état solide de synthèse 1

Figure III.5 : Les trois mélanges de synthèse 2

Figure III.6 : Procédure de la formation Gel

Figure III.7 : Diffractogramme de l'échantillon E1

Figure III.8 : Diffractogramme de l'échantillon E2

Figure III.9 : Diffractogramme de l'échantillon E2

Figure III.10 : Diffractogramme de l'échantillon E2

Figure III.11 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X des quatre échantillons (E1, E2, E3, E4) calciné à 800°C

Figure III.12 : Fiche ASTM (logiciel X'pert Highscore) de l'oxyde LaFeO₃

Figure III.13 : Diffractogrammes des échantillons E1 (calciné à 800°C) , E5 (calciné à 600°C et E6 (calciné à 400°C)

Figure III.14 : Spectre infrarouge de l'échantillon (E1) avant calcination

Figure III.15 : Spectre infrarouge de l'échantillon (E2) avant calcination

Figure III.16 : Spectre infrarouge de l'échantillon (E3) avant calcination

Figure III.17 : Spectre infrarouge de l'échantillon (E4) avant calcination

Figure III.18 : Spectre infrarouge des échantillons (E1,E2,E3,E4) avant calcination.

Figure III.19 : Spectre infrarouge de l'échantillon (E1a) calciné à 800°C

Figure III.20 : Spectre infrarouge de l'échantillon (E1b) calciné à 600°C

Figure III.21 : Spectre infrarouge de l'échantillon (E1c) calciné à 400°C

Figure III.22 : Spectre infrarouge des échantillons (E1a , E1b , E1c) calciné aux température 400°C , 600°C et 800°C

Figure III.23 : Spectre infrarouge de l'échantillons E1 avant et après calcination

Figure III.24 : spectre infrarouge de l'échantillon E2 avant et après calcination

Figure III.25 : spectre infrarouge de l'échantillon E3 avant et après calcination

Figure III.26 : Spectre infrarouge de l'échantillon E4 avant et après calcination

Figure III.27 : thermogrammes ATG -ATD de l'échantillon E1

Figure III.28 : distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO_3 .préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol

Figure III.29 : distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO_3 préparé par le saccharose dans le solvant l'eau

Figure III.30 : distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO_3 préparé par l'acide citrique dans le solvant l'eau

Figure III.31 : distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO_3 préparé par l'acide ascorbique dans le solvant l'eau

Figure III.32 : distribution granulométrique par l'acide citrique dans le solvant éthanol calciné à 600° C

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

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

Tableau I.2: Caractéristiques principales des piles à combustible

CHAPITRE III

Tableau III.1: Les tailles des particules des six échantillons





INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie appliquée est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et cout faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau [1]. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux.

Les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours sur les matériaux de type pérovskite démontrent la richesse de cette famille. En effet, il existe de multiples combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations utilisés, on peut avoir des combinaisons I-V comme KNbO_3 , II-IV comme SrCoO_3 ou bien III-III comme LaCoO_3 . D'autres combinaisons sont encore possibles en remplaçant l'oxygène par un autre anion comme S ou F. Bon nombre de ces phases ABO_3 acceptent des sous stœchiométries plus ou moins importantes qui se traduisent par des lacunes sur les deux sites cationiques mais aussi sur le site atomique. Cette caractéristique unique permet d'atteindre des états de valence mixtes qui confère aux phases pérovskites des propriétés physiques ou chimiques remarquables.

Les caractérisations des oxydes type pérovskite ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [2-3], bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et /ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs (transport d'oxygène, transfert d'électron...etc.) [4].

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, co-précipitation, la technique hydrothermale et la sol-gel [5].

Les pérovskites à base de lanthane LaMO_3 ont une stabilité mécanique et chimique élevée tout en montrant des températures de fusion élevées, une excellente stabilité contre la réduction et l'oxydation atmosphérique, grande conductivité électrique et une activité catalytique d'oxydation relativement élevée [3-6].

De telles propriétés les rendent plus intéressantes en particulier comme électrode ou matériau d'interconnexion des oxydes solides de piles à combustion (SOFC), aussi bien que pour d'autres applications catalytiques exigeant des matériaux fortement réfractaires (traitement à hautes températures des gaz d'échappement, des électrodes de fours, etc.) [7-8]. A partir de ces références, les études intenses de base de Lanthane ont surtout porté sur les propriétés structurales (défauts chimiques) et les propriétés électriques. Dans ce cadre, la préparation et l'étude des caractérisations d'oxydes LaMO_3 nous a semblé très intéressantes.

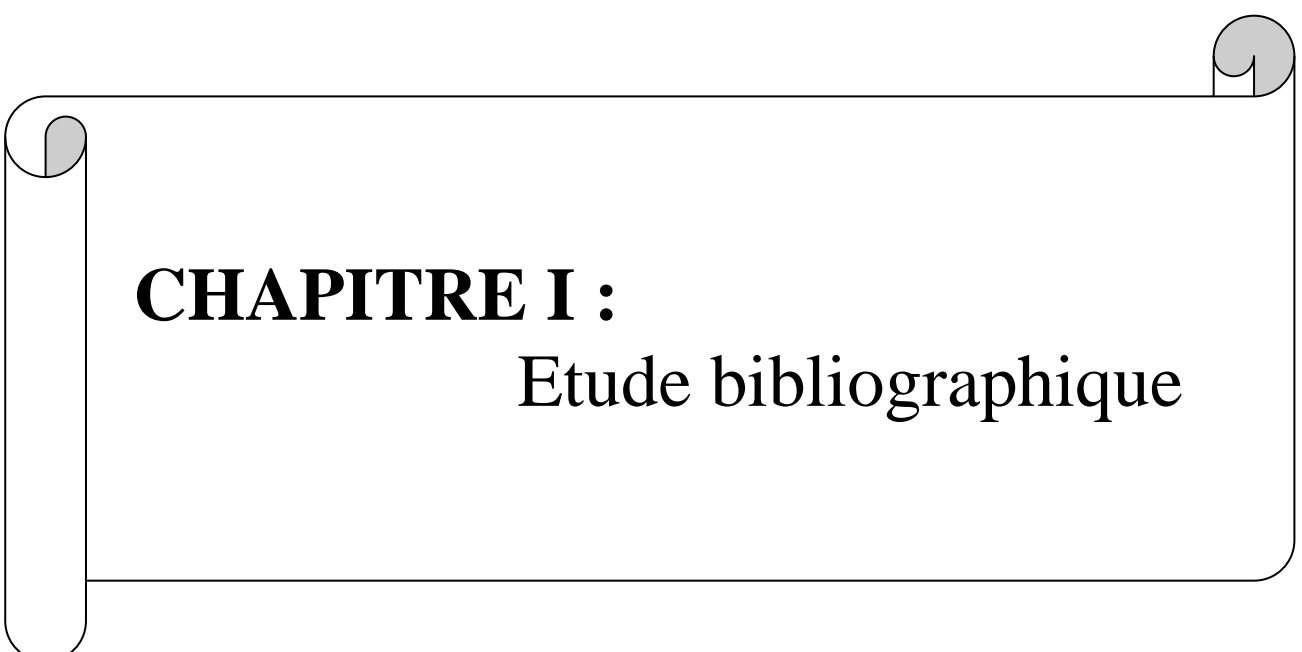
Le matériau à base de Lanthane qui fait l'objet de ce travail est LaFeO_3 . Le but de ce travail est premièrement ; la synthèse d'un matériau de structure pérovskite par différents agents de complexation avec différents solvants, puis calcinés à différentes températures, et deuxièmement les caractérisations de ce matériau. Notre travail est composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre fait une brève présentation générale des pérovskites de type ABO_3 ainsi que les propriétés physiques.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des méthodes expérimentales de préparation des oxydes type pérovskites par voie solide et par voie humide qui comporte la technique sol-gel et la technique de la co-précipitation. On présente aussi les méthodes de caractérisations utilisées (ATG-ATD, DRX, FTIR, granulométrie laser).
- Le troisième chapitre présente la synthèse de l'oxyde LaFeO_3 par différents agents de complexation. Ainsi que la caractérisation des échantillons par les rayons X, spectroscopie infrarouge, analyse thermique (ATD-ATG) et granulométrie laser. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

En fin, une conclusion générale de ce travail qui rassemble le résumé des résultats obtenus.

Bibliographique :

- [1] R.Kamel « Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M=Sr et Ce) ». Thèse doctorat, Université MentouriCanstantine. (2008).
- [2] S. Ponce, M. A. Peña, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal.B* 24 (2000) 193.
- [3] M. A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem, Rev.* 101 (2001) 1981.
- [4] K. S. Song, H. Xing-Cui, S.D. Kim, S.K. Kang. *Catal.Today* 47 (1999) 155.
- [5] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Appl, Catal. A* 245 (2003) 231
- [6] H. Taguchi, S.I. Matsuura, M. Nagao, H. Kido, *Physica B* 270 (1999) 325.
- [7] K. Huang, J. Wan, J. B. Goodenough, *J. Mater Science.* 36 (2001) 1093.
- [8] S. P. Jiang, J.P. Zhang, X.G. Zheng, *J. Eur. Ceramic. Soc* 22 (2002) 36.



CHAPITRE I :
Etude bibliographique

I- Cristallographie des oxydes à structure pérovskite

I.1-Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites (ABO_3) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques.

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

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

Afin de présenter une introduction générale consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristallographie de ce type structural sera donnée.

I.2-Maille élémentaire

Une maille élémentaire (ou primitive) est une maille de volume minimal qui contient un seul nœud du réseau. La répétition périodique de cette maille dans les trois dimensions de l'espace suffit à reproduire l'intégralité du réseau et de la structure. Souvent, pour des raisons de commodité ou pour faire mieux ressortir la symétrie, on utilise pour décrire le cristal une maille multiple, contenant plusieurs nœuds et qui n'est donc pas élémentaire : c'est la maille conventionnelle.

Une maille est définie par les trois vecteurs a , b et c , linéairement indépendants. Le choix de ces trois vecteurs n'est pas unique, on peut donc définir plusieurs mailles élémentaires qui pourront plus ou moins bien montrer la symétrie du réseau. On utilise généralement les paramètres de maille : les longueurs des vecteurs, a , b et c , et les angles formés entre eux, α , β et γ .

I.3. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex: Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta,) et l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les centres des faces (figure I.1).

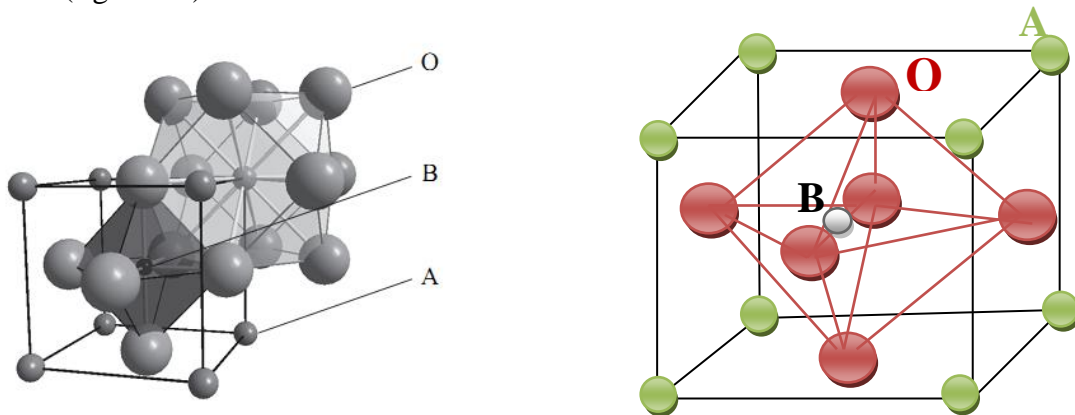


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

1. Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$,...
2. Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondant à un tassement 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, c'est à dire suivant (**Figure I.2**) :

- Les 3 axes d'ordre 4 (**L4**) dans la phase quadratique ;
- Les 6 axes d'ordre 2 (**L2**) dans la phase orthorhombique,
- Les 4 axes d'ordre 3 (**L3**) dans la phase rhomboédrique.

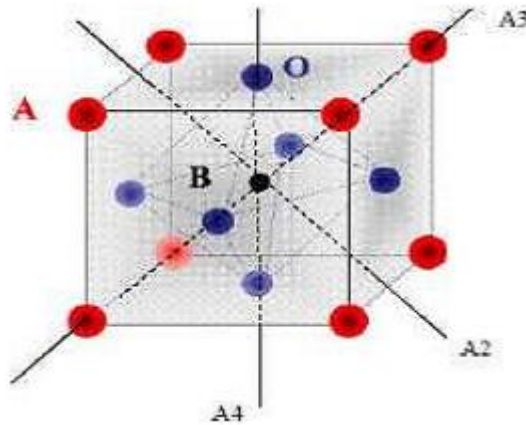


Figure I.2 : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison Interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubooctaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A. [1]

I.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

- **Stabilité de la structure**

Toutes ces distorsions peuvent être prévues en considérant le paramètre de Goldschmidt [2] où facteur de tolérance t qui permet de définir la stabilité de la structure pérovskite.

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

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

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

Dans ces cas-ci, la structure tordue à symétries tétraogonales, rhomboédriques ou autres inférieures. En effet, beaucoup d'oxydes pérovskites sont des polymorphes.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

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

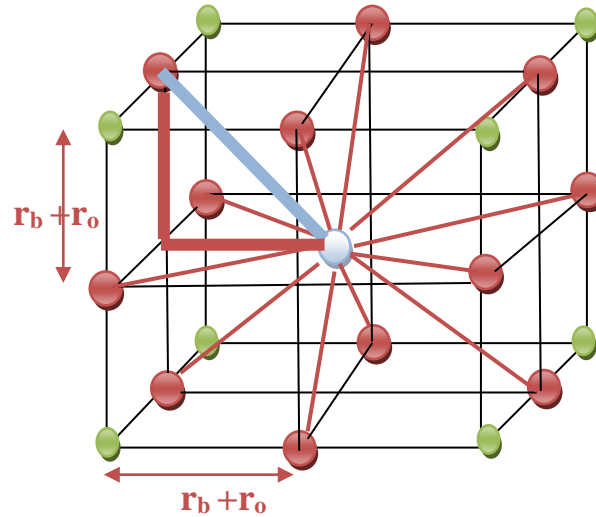


Figure I.3 : Maille de la structure pérovskite simple ABO_3 cubique.

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

Tableau I.1 : évolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance t .

$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$ Hexagonal
	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion Rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ Cubique	

- **L'ionicité des liaisons anions-cations :**

Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence d'électronégativité :

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

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

CHAPITRE I : Etude bibliographique

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

Il faut noter que dans notre cas (surtout pour les composés substitués), l'utilisation des rayons ioniques n'est pas vraiment fiable. En fait, pour beaucoup de cations ainsi que d'anions les valeurs de rayons ionique de Shannon et Prewitt représentent un modèle de sphères dures qui n'arrive pas bien prendre en compte tous les facteurs qui les influencent comme la distorsion de polyèdres de coordination, la présence des lacunes, la covalence des liaisons ou leur caractère métallique. Les quantités pertinentes dans cette situation sont plutôt les distances interatomiques obtenues par analyse cristallographique du composé. La structure pérovskite ABO_3 est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites A et B dès lors que A^{m+} est un cation de la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition, et B^{n+} un cation de la famille des métaux de transition ou des terres rares. Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple (A^{m+} , B^{n+}) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications. D'une part, la somme des nombres d'oxydation m et n des cations doit être égale à +6 pour que la charge du composé soit globalement nulle, d'autre part, l'encombrement des ions dans la structure implique que les rayons ioniques des actions soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite (Figure I.1). Le cation de plus petite taille (B^{n+}) est placé au sommet d'un cube dont les anions O^{2-} occupent le centre des arêtes et le cation A^{m+} le centre du cube. Les coordinences des ions O^{2-} et B^{n+} sont alors de 6 alors que le cation A^{m+} est placé dans la cavité cube octaédrique en coordinence 12.

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de propriétés conduction (isolant, conduction ionique, semi conduction électronique ou supraconduction), piézo- et ferroélectricité, ferromagnétisme et magnéto résistivité et catalyse de réactions à moyennes et hautes températures [3].

I.4.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'isotope PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [4].

I.4.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO₃, PrAlO₃, LaNiO₃ et LaCoO₃.

LaCoO₃ a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [3] se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change de 60.4 à 60.0° [5].

I.4.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO₃ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [4]. Dans cette structure les octaèdres de FeO₆ sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO₁₂ est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4).

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO₃, NaMgF₃, LaYbO₃ et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO₃, LnGaO₃, LnFeO₃, LnMnO₃, LnRhO₃ [6], etc

I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudomailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

I.4.5. Polymorphisme

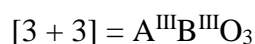
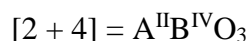
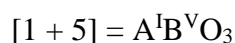
Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudocubique avec $a \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température.

I.5. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$, $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$, $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$, $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_9$, etc... D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres que ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés.

I.6. Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A où de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [7].

I.6.1. Description des défauts dans les cristaux

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

I.6.2. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la figure I.4 :

- **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- **Interstitial** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle.
- **Substitution** : La présence d'un atome étranger a la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.
- **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), que les autres sites du même type.
- **Défauts d'anti-site** : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est à dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

I.6.3. Association des défauts ponctuels

- **Défaut de schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.
- **Défaut de Frenkel** : un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions.
- **Amas de défauts** : Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle « amas » ou de « complexes ».

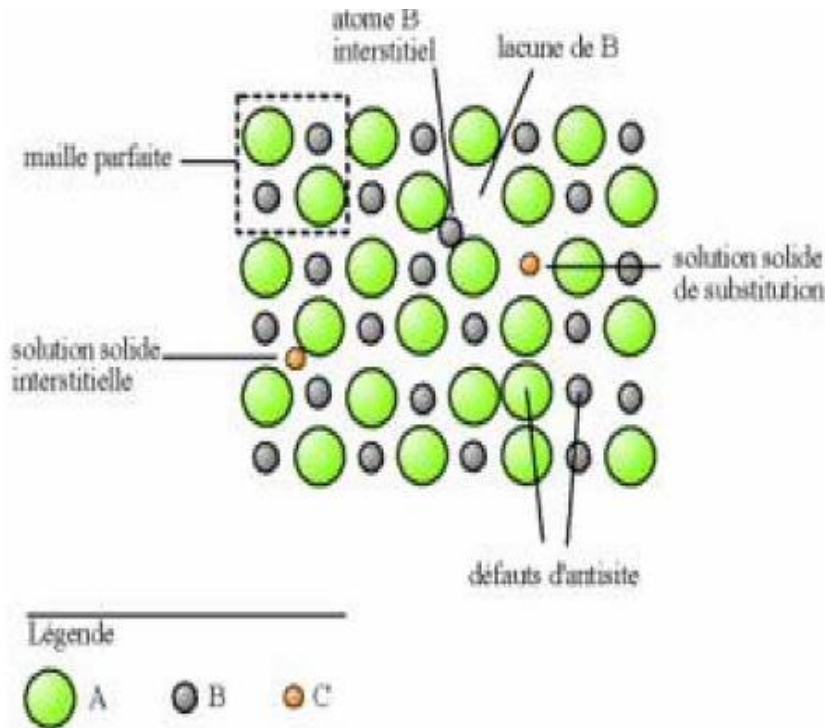


Figure I.4: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.

I.6.4. Mécanisme de la diffusion des défauts

Les atomes sont tout le temps en train de s'agiter sur place. Lorsque la température devient importante, les atomes bougent suffisamment pour pouvoir sortir de leur logement et se déplacent, ce phénomène est appelé diffusion.

- **Mécanisme lacunaire** : Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.
- **Mécanisme interstitiel** : Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle. Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect.

I.7. Propriétés des pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) accélèrent les réactions chimiques (catalyseur) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance)

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible, les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés, pour cette raison A. Reller et T. Williams les a appelé les caméléons chimiques «pérovskites chemical chameleons » [8].

II- Applications des oxydes de type pérovskite (ABO₃) :

II.1 Introduction :

Les piles à combustible sont parmi les alternatives énergétiques actuelles les plus prometteuses grâce à leurs efficacités et à leurs incidences favorables sur le plan de l'environnement. Elles ont un grand potentiel pour devenir la technologie propre la plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Dans le cas où le combustible est l'hydrogène, la réaction chimique globale est la suivante (la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau) :



La réaction chimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte conducteur ionique. Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'un matériau d'interconnexion conducteur électronique formant ainsi un empilement ou "stack".

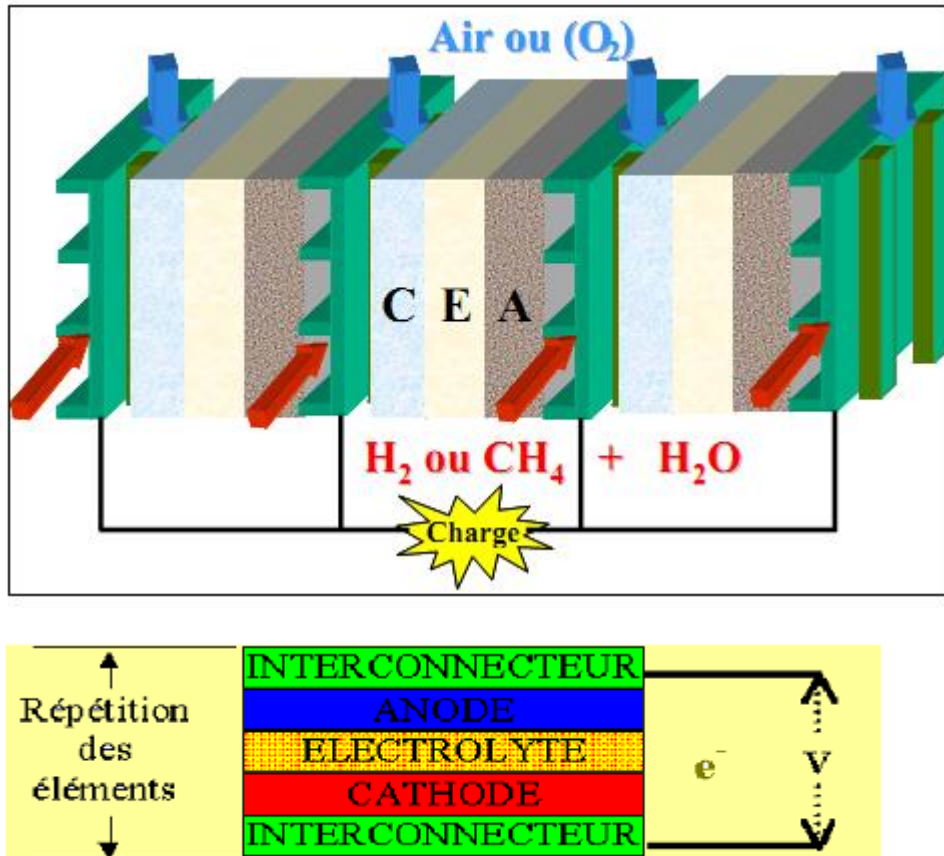


Figure I.5: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.

Il existe plusieurs types de piles à combustible qui se différencient par le type d'électrolyte utilisé et la température de fonctionnement. On distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température. Les piles à basse température sont les piles alcalines (AFC), les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et les piles à acide phosphorique (PAFC). Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000°C. Deux types ont été développés, les piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) et les piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). Le **Tableau I-2** résume les caractéristiques des différentes piles à combustible [9-10].

Tableau I-2: Caractéristiques principales des piles à combustible

Type de pile	Température de travail (°C)	Electrolyte	combustible	rendement	Ion utilisé	Application
Alcaline Fuel (AFC)	60-90	Potasse (liquide)	H ₂	35%	OH ⁻	Spatial Transport
Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell (PEMFC)	80-110	Polymère (solide)	H ₂ réformé	35%	H ⁺	Portable Transport stationnaire
phosphoric acid (PAFC)	160-200	acide phosphorique (liquide)	H ₂ réformé	40%	H ⁺	stationnaire
Molten Carbonat Fuel (MCFC)	600-800	Sels fondus (liquide)	H ₂ /CO réformé	>50%	CO ₃ ²⁻	stationnaire
Solid Oxide Fuel Cell, (SOFC)	600-1000	Ceramique (solide)	H ₂ /CO/CH ₄ réformé	>50%	O ²⁻	stationnaire Transport

La technologie PEMFC est aujourd'hui la plus développée, mais on peut constater par ailleurs que les SOFC sont les plus prometteuses avec un rendement total pouvant atteindre 82% en cogénération (production d'électricité et de chaleur). La suite de ce travail est consacrée à ce dernier type de générateur "tout solide".

II.2. Eléments de base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

La technologie SOFC retient l'attention pour les raisons suivantes :

- Leur haute température de fonctionnement (600 à 1000°C) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Cette température permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures. Elle produit d'autre part une chaleur à température élevée facilement exploitable en cogénération avec ou sans turbine à gaz.
- Le fait qu'elle constitue la technologie "tout solide" et donc qu'elle peut à la fois prétendre à des durées de vie supérieures aux piles à électrolyte liquide ainsi qu'à une industrialisation plus aisée.

- La large variété de géométries et d'architectures parmi lesquelles la technologie tubulaire développée par le groupe Siemens-Westinghouse, la technologie à géométrie plane (utilisée par exemple par l'entreprise Sulzer Hexis) et la technologie monolithique développée par le groupe américain Honeywell.
- Leur faible émission de CO₂ (le CO₂ émis par les piles SOFC provient du gaz naturel utilisé comme combustible pour être reformé en hydrogène) et l'absence de NO_x.
- Pas de pollution sonore grâce à l'absence de parties mécaniques.

II.3. Principe de fonctionnement

Une pile à combustible à électrolyte solide est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un oxydant (oxygène). Le schéma de principe de fonctionnement de la cellule élémentaire d'une pile SOFC est reporté sur la **Figure I-6**. La cellule élémentaire SOFC est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte solide. Le combustible, hydrogène en général, est introduit dans le compartiment anodique où il subit une réaction d'oxydation. Les électrons produits passent dans le circuit électrique externe. L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions oxyde O²⁻ grâce aux électrons provenant de l'oxydation. Ces ions O²⁻ diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique. Les matériaux utilisés pour fabriquer les différents composants d'une cellule SOFC doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de préserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile. Une stabilité et compatibilité chimique à la température de fonctionnement sont requises afin d'éviter la formation de phases isolantes. Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustible).

Les caractéristiques et propriétés des différents matériaux et composants d'une pile SOFC sont décrits ci-dessous ; pour plus d'informations reportez vous aux références suivantes [11,12,13].

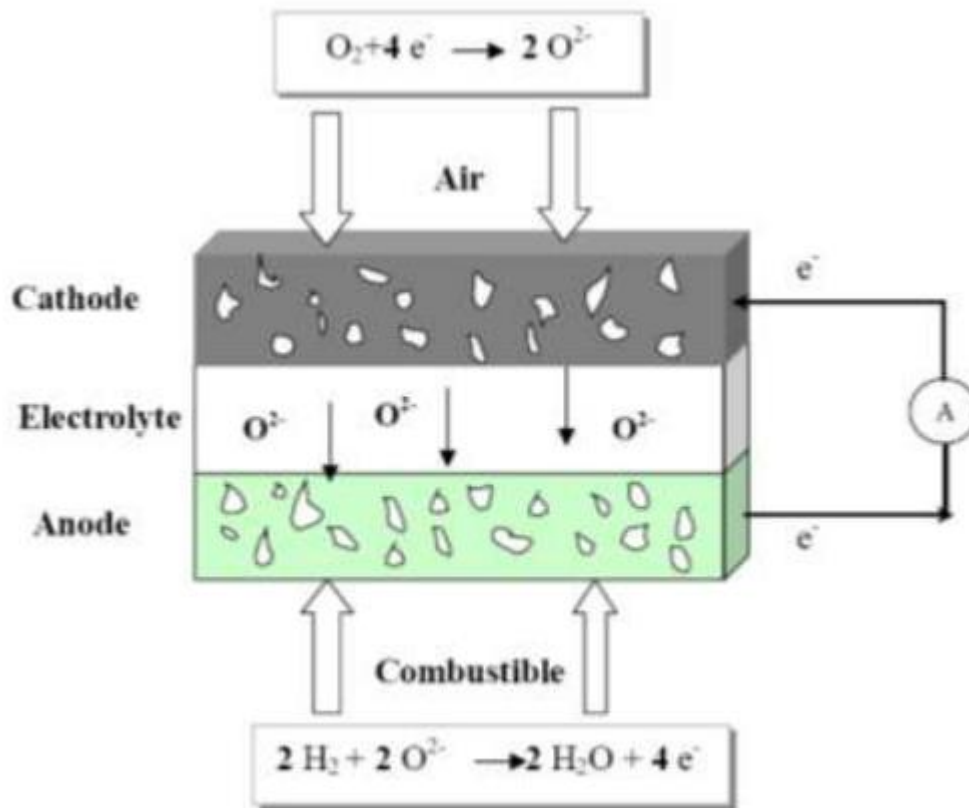
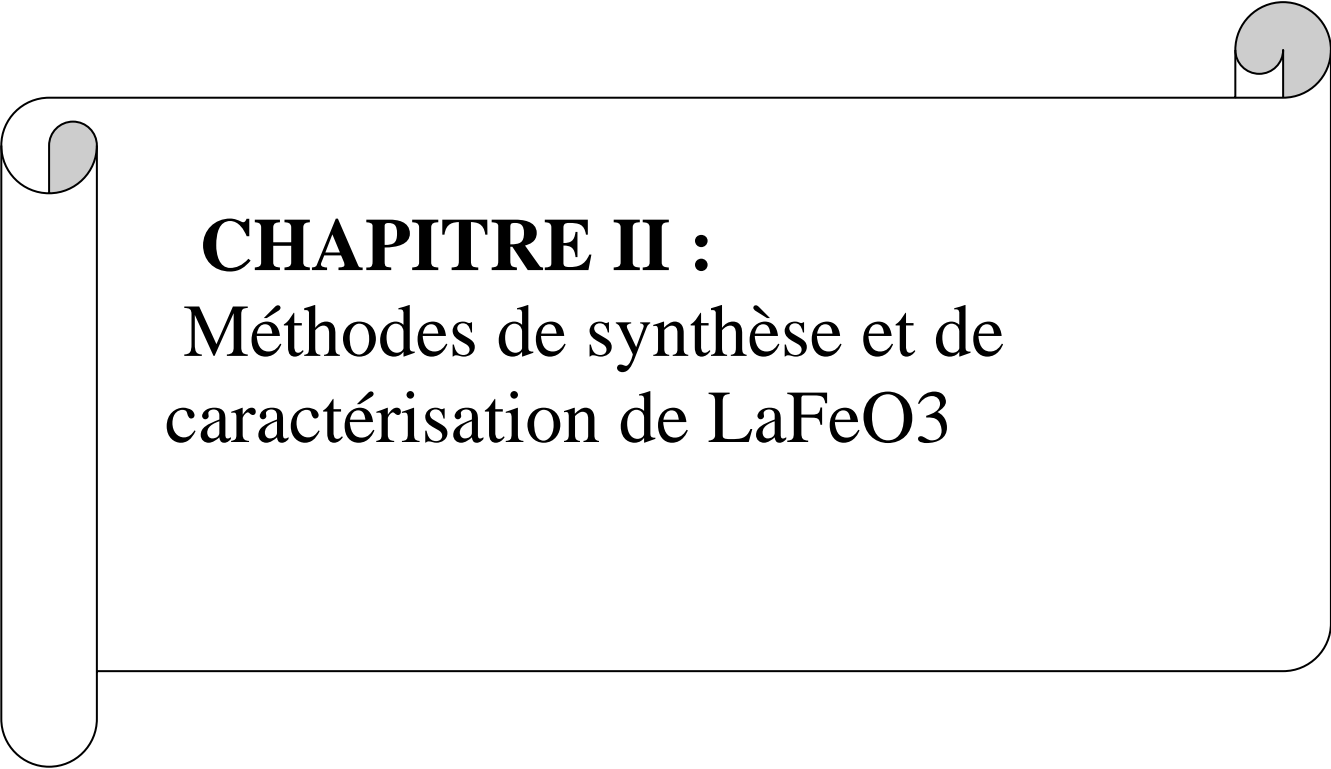


Figure I-6: Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC.

Bibliographie

- [1] V.M. Goldschmidt, *Shrifter Norske Videnskaps –Akad.Oslo*; *Matemot. Naturide. Klasse n°2* (1927).
- [2] E.J. Baran, P. J. Amnion, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56 (1968) 11.
- [3] Smyth, D. M., *Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors*, *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater*, 1989, 18, 1-3, 355-375.
- [4] E.J. Baran, P.J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56 (1968) 11
- [5] P.M. Racciah, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155 (1967) 932.
- [6] S. Geller, E.A. Wood, *Acta Crystallography.* 9 (1956) 563.
- [7] O. Mdller, R. Roy, *the Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [8] Zhang, R. Jiang, B. and CAO, W. *elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain .0.67PB(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-0.33}PbTiO₃ single crystals*. *Journal of applid Physic*, 2001. 90(7):p3471-3475.
- [9] F. Alcaide, P. –L. Cabot, E. Brillas, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 47.
- [10] B. C. H. Steele, *Journal of Materials Science*, 36 (2001) 1053.
- [11] *Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2008.*
- [12] *Thèse de doctorat Université Bordeaux 1, 2005.*
- [13] *Thèse de doctorat Université Joseph Fourier, Grenoble, 2006.*

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the rolled-up ends, framing the text.

CHAPITRE II :
Méthodes de synthèse et de
caractérisation de LaFeO₃

CHAPITRE II : **Méthodes de synthèse et de caractérisation de LaFeO₃**

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation, en deuxième lieu aux techniques de caractérisation

II .1. Généralités sur les méthodes de synthèse

L'essor de la chimie douce peut être expliqué comme un phénomène découlant de la crise de l'énergie de 1974 durant laquelle les scientifiques ont cherché à diminuer les coûts énergétiques d'élaboration des matériaux. Le développement de cette technique plus sophistiquée que la voie céramique traditionnelle, n'a été possible que grâce au développement d'outils analytiques performants permettant des investigations locales telles que : la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM).

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électrocatalytiques des oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore, ...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

II.1.1- Synthèse par réaction à l'état solide

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie.

Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [1-3] :

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée

II.1.2-Synthèse par Co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel,...), la Co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [4].

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires.

La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la coprécipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la coprécipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration, température .

II.1.3-Synthèse par voie sol-gel

Le mot sol-gel est composé de sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. La méthode sol-gel est une méthode qui a connu un grand essor ces dernières années. Elle consiste à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés.

CHAPITRE II : **Méthodes de synthèse et de caractérisation de LaFeO₃**

Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Pour la voie aux hydroxy-acides (dite des nitrates), on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques.

La méthode pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer (par chauffage à 80°C environ) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux. En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe.

Ce dernier est traité à plus haute température.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [5] :

- Elle permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO₃.
- Elle permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Elle permet la formation de cristallites beaucoup plus petits du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

Il ressort de cet exposé des méthodes de préparation, que chacune présente des avantages et des inconvénients, le choix de l'une d'entre elles, pour la préparation des oxydes, devra tenir de sa capacité de fournir de bon catalyseurs.

II.2. Méthodes de caractérisations

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

II.2.1-Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrique (ATG)

C'est l'œuvre de Le Chatelier en 1887, avec ces recherches sur les argiles, qui attira l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique.

CHAPITRE II : **Méthodes de synthèse et de caractérisation de LaFeO₃**

Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée. D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques [6].

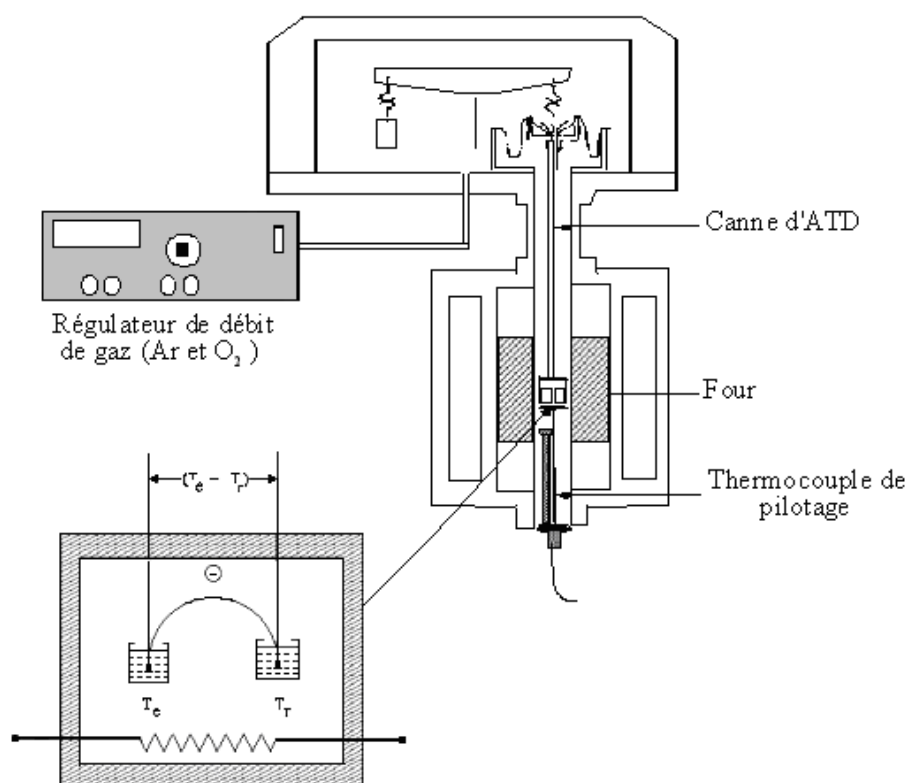


Figure II .1 : Principe de fonctionnement du système ATD.

L'ATD est généralement associé à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple. L'appareil utilisé est de type **Appareil Linseis STA PT1600** (Figure II.2).



Figure II. 2: Appareil Linseis STA PT1600.

II.2.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

II.2.2. 1-Appareillage et principe

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence satisfaisant l'équation de Bragg (formule 1) ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre n :

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

CHAPITRE II : **Méthodes de synthèse et de caractérisation de LaFeO₃**

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé $\theta - 2\theta$. [7]. L'ensemble du dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac –AT.



Figure II.3 : diffractomètre de type D8 Advance- Bruker

II.2.2. 2- Analyse des spectres de diffraction de rayons X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- 1. La position :** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- 2. La forme :** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- 3. L'intensité relative :** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [8].

CHAPITRE II :
Méthodes de synthèse et de caractérisation de LaFeO3

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Commuté For Powder Diffraction Standards) [9].

II.2.2. 3- Détermination des paramètres des mailles :

La formule de l'équidistance entre les familles de plans d'indice de Miller hkl pour le système cristallin **triclinique** est :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + 2 \frac{hk(\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma)}{ab} + 2 \frac{kl(\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha)}{bc} + 2 \frac{lh(\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta)}{ca}}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}$$

La complexité de cette formule est due au fait qu'elle s'applique au système triclinique. Particularisez cette formule pour les systèmes monoclinique, orthorhombique, tétragonal, hexagonal et cubique [10].

Distances réticulaires pour les différents systèmes cristallographiques

hexagonal : $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2)$$

cubique : $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{l^2 + h^2 + k^2}} \quad (3)$$

Orthorhombique : $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (4)$$

Tétragonal : $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (5)$$

Rhomboédrique : $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a \sqrt{(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}}{\sin \alpha \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2) + 2(hk + kl + hl) \frac{\cos \alpha (\cos \alpha - 1)}{\sin^2 \alpha} (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}} \quad (6)$$

CHAPITRE II : **Méthodes de synthèse et de caractérisation de LaFeO3**

Le volume V de la maille est donné par le produit mixte $(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$. On peut démontrer l'expression générale du volume V d'une maille triclinique (trièdre $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ le plus général) en fonction de ses paramètres de maille $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$:

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma} \quad (7)$$

II.2.2.4- Détermination de la taille moyenne des cristallites

L'étude des diagrammes des diffractions des rayons x des poudres permet d'estimer les informations suivantes :

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies ;
- La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies ;
- La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse de profil des raies.

Trois grandeurs définissent une raie de diffraction (Figure II.4) l'intensité, la position et le profil de la raie

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons uniquement au profil des raies pour déterminer la taille des cristallites.

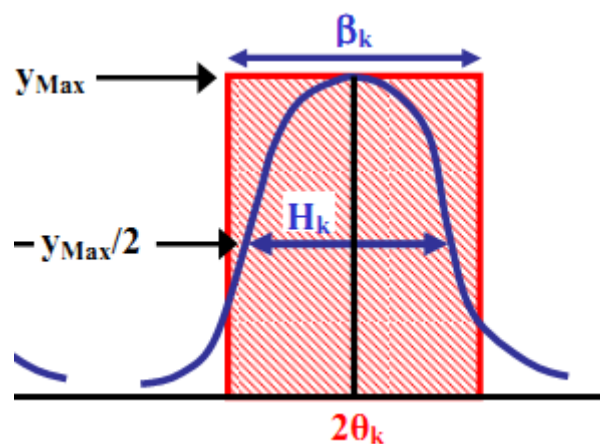


Figure II .4 : représentation schématique d'une raie de diffraction

CHAPITRE II : **Méthodes de synthèse et de caractérisation de LaFeO3**

Le profil d'une raie de diffraction est caractérisé par différentes grandeurs :

- ❖ Largeur angulaire à mi-hauteur H_K :

$$h_k = \Delta(\theta) = \Delta(\theta)_{exp} - \Delta(\theta)_s$$

- ❖ La largeur intégrale β_k définie comme la largeur du rectangle de même hauteur y_{max} et de même surface S que le pic : $\beta_k = S/y_{max}$ avec $S = \int_{2\theta} y(\theta) d(2\theta)$
- ❖ Le paramètre de forme ϕ de la raie est défini par : $\phi = H_K / \beta_k$

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées [11].

$$D = \frac{0.9\lambda}{H_K \cos \theta} \quad (8)$$

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

H_K : Largeur angulaire à mi-hauteur H_k ou FWHM (Full Width at Half Maximum)

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

II.2.3-Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

CHAPITRE II : **Méthodes de synthèse et de caractérisation de LaFeO₃**

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm² (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C, car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.

Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier **FTIR- Shimadgu 8400s** (Figure II .5), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm⁻¹. Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



Figure II.5: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S.

CHAPITRE II : **Méthodes de synthèse et de caractérisation de LaFeO₃**

II.2.4-Analyse Granulométrique

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différents types d'interaction entre les particules et le rayonnement laser.

Pour la mesure, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumises, aux ultrasons on prélève ensuite une quantité suffisante de la solution très diluée que l'on introduit dans la cuve durant la mesure, les poudres sont dispersées dans un module d'échantillonnage équipé d'une sonde à ultrasons, une circulation entraîne en suite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le laser, la connaissance des propriétés optiques des poudres et celles des solvants est nécessaire [12]. L'appareil utilisé est un granulomètre laser type **Malvern Mastersizer 2000/3000**, cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage 0.3 μm à 300 μm ce qui lui confère la possibilité de couvrir une large gamme de taille de particules, nous l'avons mis à profit pour déterminer la distribution de tailles des particules des poudres. Il permet d'accéder aux informations telles que la forme de la distribution les diamètres caractéristiques dont le diamètre moyen, le diamètre médian (d_{50}).



Figure II .6 : granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

CHAPITRE II : ***Méthodes de synthèse et de caractérisation de LaFeO₃***

Bibliographique

- [1] L. Smart et E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997).
- [2] A. Hammouche, Thèse de Doctorat, Grenoble (France), (1989).
- [3] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002).
- [4] M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental 6 (1995) 325-337.
- [5] B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry », Ed Plenum press New York (1982).
- [6] A.G. Murillo, thèse de l'université Claude Bernard Lyon I (2002).
- [7] R. Ouahes, Eléments de Radiocristallographie (1984).
- [8] Première école Marocaine de cristallographie EMC1, cours et travaux pratiques, 29 janvier-1 Février (2002) Université Cadi Ayyad, Marrakech.
- [9] Powder Diffraction File PDF data base sets. JCPDS, International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A., U.S.A. (1994).
- [10] The International Union of Crystallography, Vol. A, Springer (2005).
- [11] R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. Alloys Compd.,414 (2006) 169.
- [12] J.L. Chermant « caractérisation des poudres et des céramiques» forceram . Hermés (1992).264.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the text.

Chapitre III :
Synthèse et caractérisation des
oxydes LaFeO_3

Chapitre III : **Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃**

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé l'oxyde mixte de structure pérovskite à base de lanthane LaFeO₃ par la méthode d'humide (sol-gel) à partir des différents d'agents de complexations :

- 1- Synthèse de LaFeO₃ avec l'acide citrique, et avec l'éthanol comme un solvant.
- 2- Synthèse de LaFeO₃ avec Saccharose, et avec l'eau distillée comme un solvant.
- 3- Synthèse de LaFeO₃ avec l'acide citrique, et avec l'eau distillée comme un solvant.
- 4- Synthèse de LaFeO₃ avec l'acide ascorbique, et avec l'eau distillée comme un solvant.

Puis nous avons calciné l'échantillon préparé par l'acide citrique (solvant éthanol) à trois températures différentes (400°C, 600°C et 800°C).

On a été utilisées des différentes techniques de caractérisation :

La diffraction des rayons X (DRX), Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), Granulométrie laser et les analyses thermiques ; analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD).

III.2 Préparation de l'oxyde LaFeO₃

➤ La méthode sol-gel :

Dans ce genre de procédé, très répandu pour synthétiser le composé LaFeO₃, les précurseurs utilisés sont généralement des nitrates (nitrates de Lanthane et nitrates de Fer). Les nitrates sont mis en solution dans de l'eau distillée ou de l'éthanol.

Les solutions correspondantes sont ensuite mélangées à température ambiante dans les proportions stœchiométriques puis on y ajoute une quantité connue d'agent de gélification. Le mélange est porté à 75-80°C pendant plusieurs heures jusqu'à l'obtention d'un gel qui est ensuite séché à l'étuve à 90°C. Le produit qui en résulte est légèrement broyé puis calciné afin d'obtenir la poudre cristallisée.

Ce type de protocole est relativement efficace et permet de synthétiser le composé LaFeO₃ à de température de l'ordre de 800°C, cette température dépendant de la nature exacte des précurseurs utilisés.

Chapitre III :
Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃

III.2.1 Synthèse de LaFeO₃ préparé par l'acide citrique, et l'éthanol comme un solvant

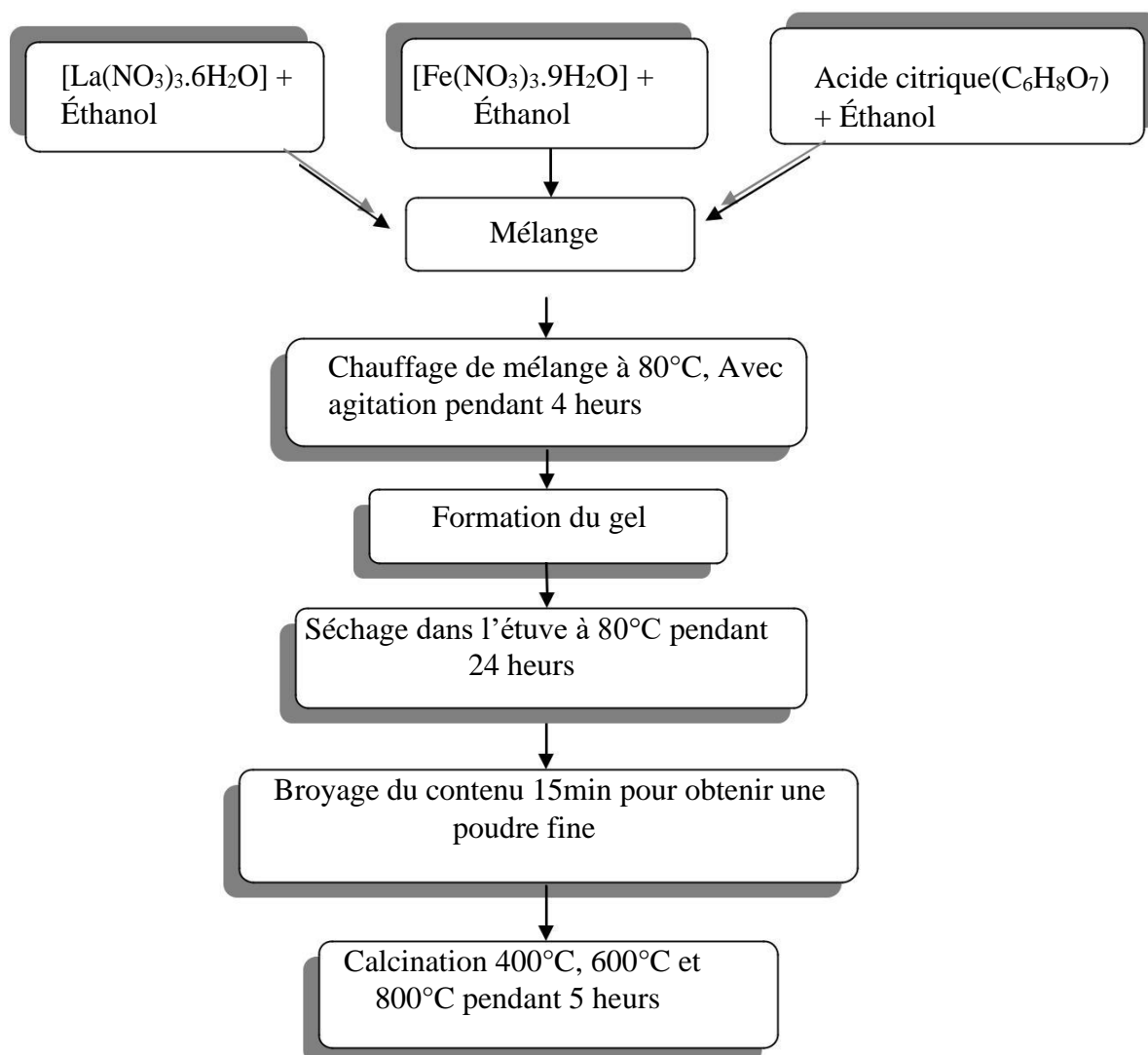


Figure III.1 : Les différentes étapes de synthèse sol-gel.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

La première étape est la dissolution des 3 composés dans l'éthanol afin d'obtenir 3 mélanges différents (figure III.2) :

- **Mélange 1 : $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + Ethanol**
- **Mélange 2 : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + Ethanol**
- **Mélange 3 : Acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) + Ethanol**

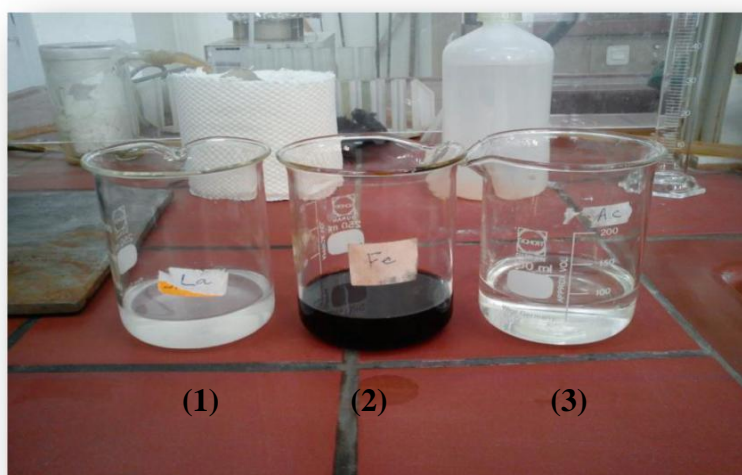


Figure III.2 : Les trois mélanges de synthèse 1.

On ajoute le mélange 3 goutte à goutte au mélange (1+2), la solution obtenue est mise sous agitation thermique 80°C pendant 4heurs, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (Gel) (figure III.3). Le gel est placé dans l'étuve à 80°C pendant 24h.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

Le précurseur obtenu ensuite broyé et calciné sous air pendant 5h à différentes températures (400°C , 600°C et 800°C) (figure III.4).

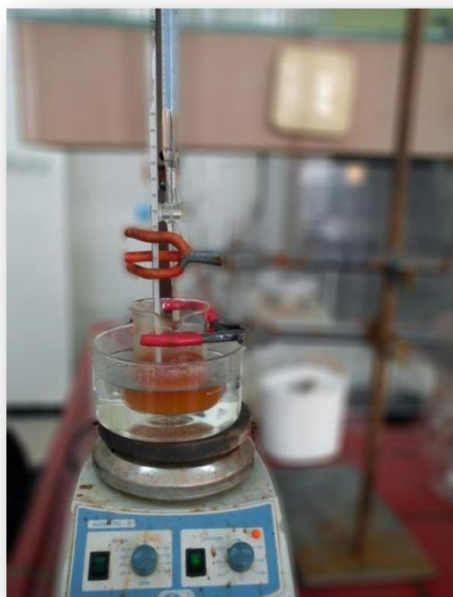
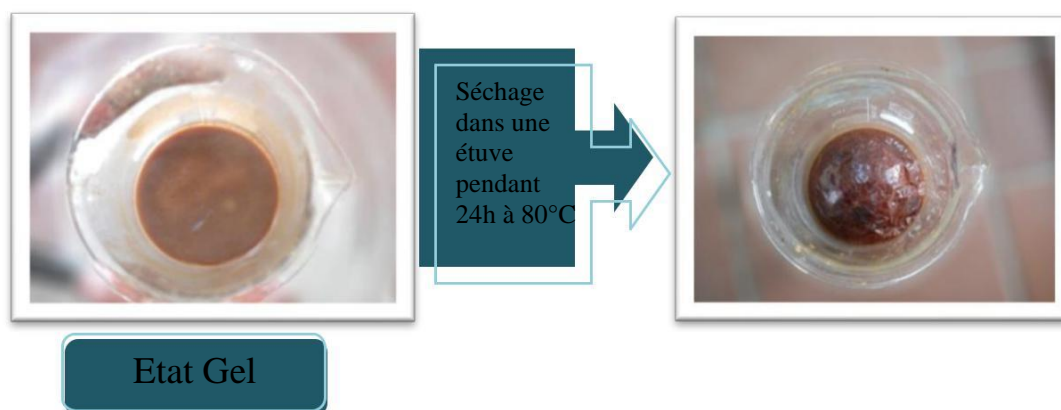


Figure III.3 : procédure de la formation du Gel.



Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

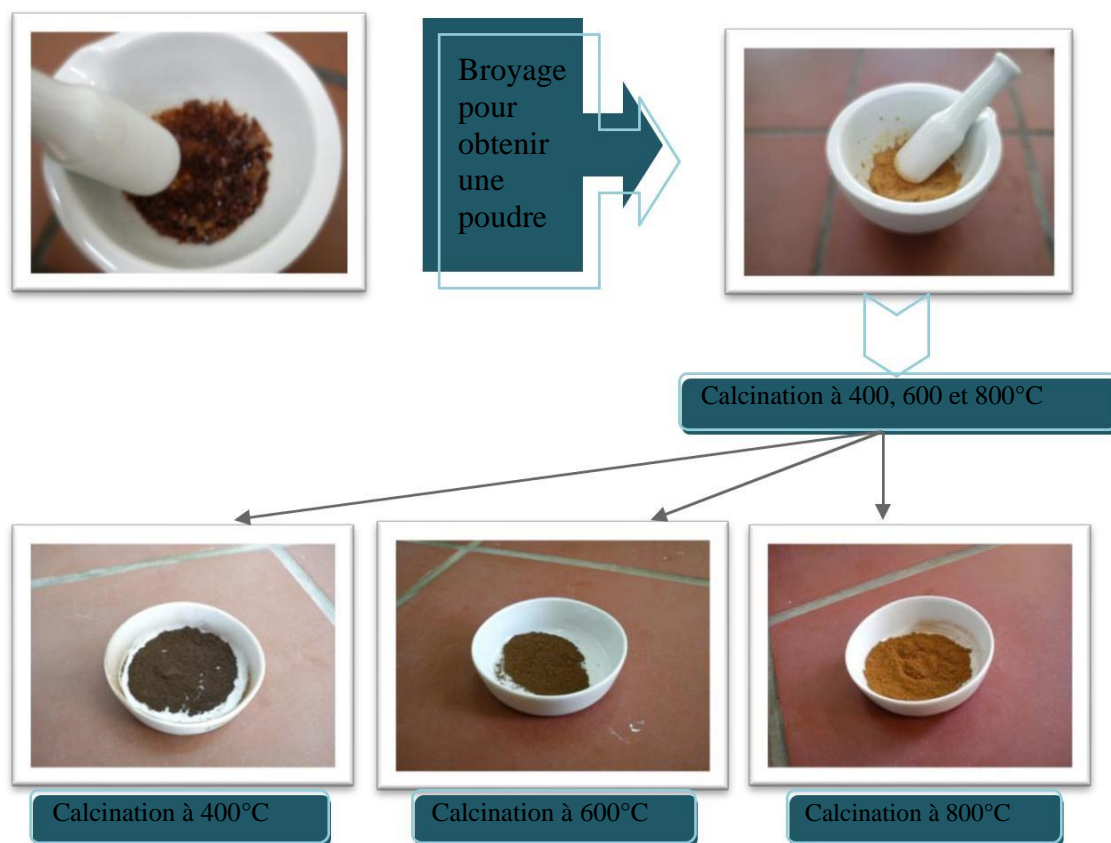


Figure III.4 : Schéma de la procédure du passage de l'état Gel à l'état solide de synthèse 1.

III.2.2 Synthèse de LaFeO_3 avec Saccharose, et l'eau comme solvant

Saccharose n'est pas soluble dans l'éthanol, pour cela on a utilisé l'eau distillée. La dissolution des trois composés dans l'eau distillée afin d'obtenir trois mélange différents énumérés ci-dessous :

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

- Mélange 1 : $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + Eau distillée
- Mélange 2 : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + Eau distillée
- Mélange 3 : Saccharose + Eau distillée



Figure III.5 : Les trois mélanges de synthèse 2.

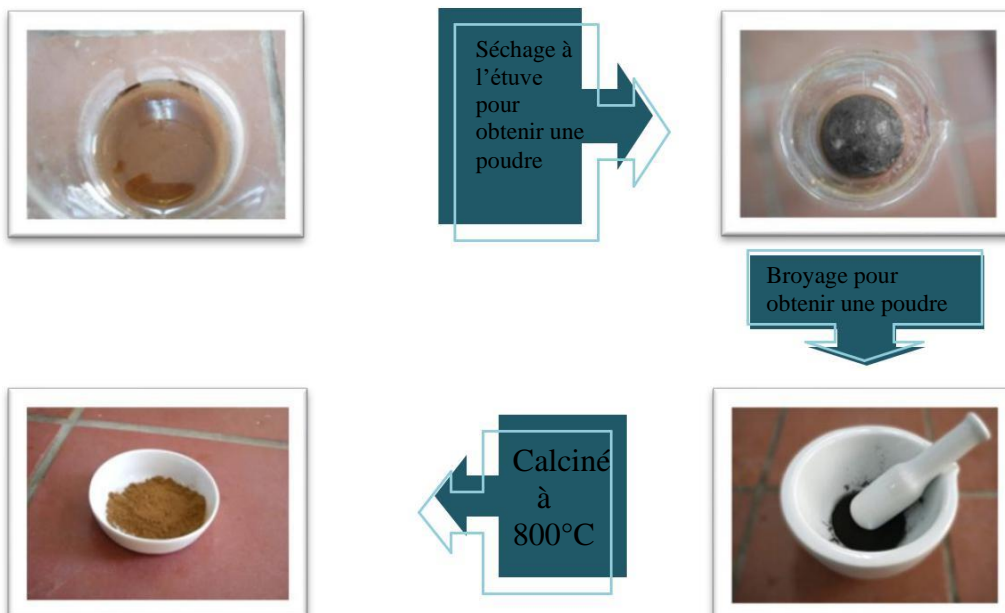
On ajoute le mélange 3 goutte à goutte au mélange (1+2), la solution obtenue est mise sous agitation thermique 90°C pendant 4heurs, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (Gel) (figure III.6). Le gel est placé dans l'étuve à 80°C pendant 24h.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3



Figure III.6 : Procédure de la formation Gel.

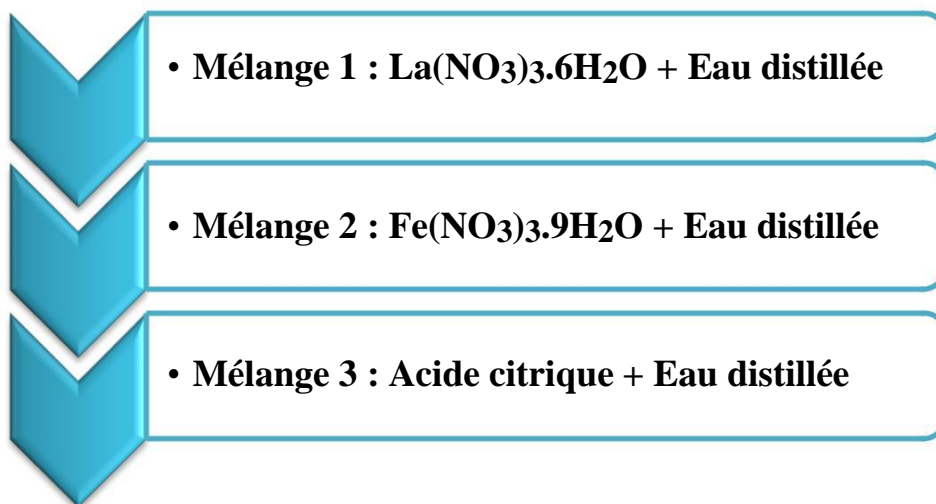
Le précurseur obtenu ensuite broyé et calciné sous air pendant 5h à la température 800°C .



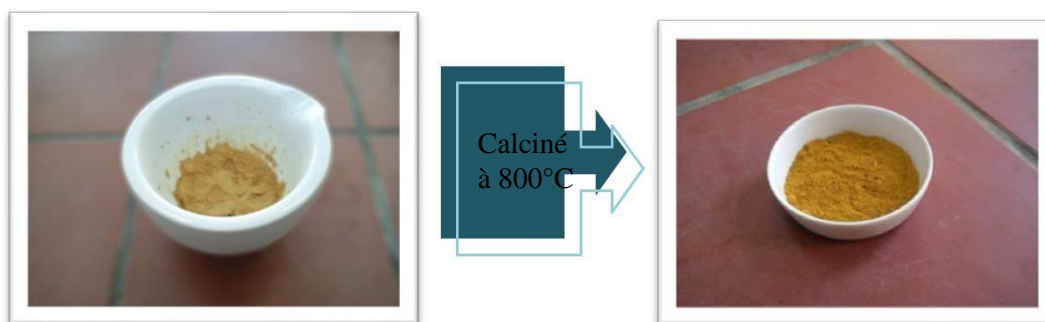
Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

III.2.3 Synthèse de LaFeO_3 avec l'acide citrique, et l'eau distillée comme un solvant :

Comme les étapes précédentes, mais dans ce cas on utilise l'acide citrique et on dissout les trois composés dans l'eau distillée :



Nous mélangeons les solutions (1+2) et on ajoute goutte à goutte le mélange 3 au mélange (1+2), la solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à 80°C jusqu'à l'obtention d'un Gel. Puis on le place dans une étuve pendant 24h à 90°C . Le précurseur obtenu ensuite broyé et calciné sous air pendant 5h à la température 800°C .

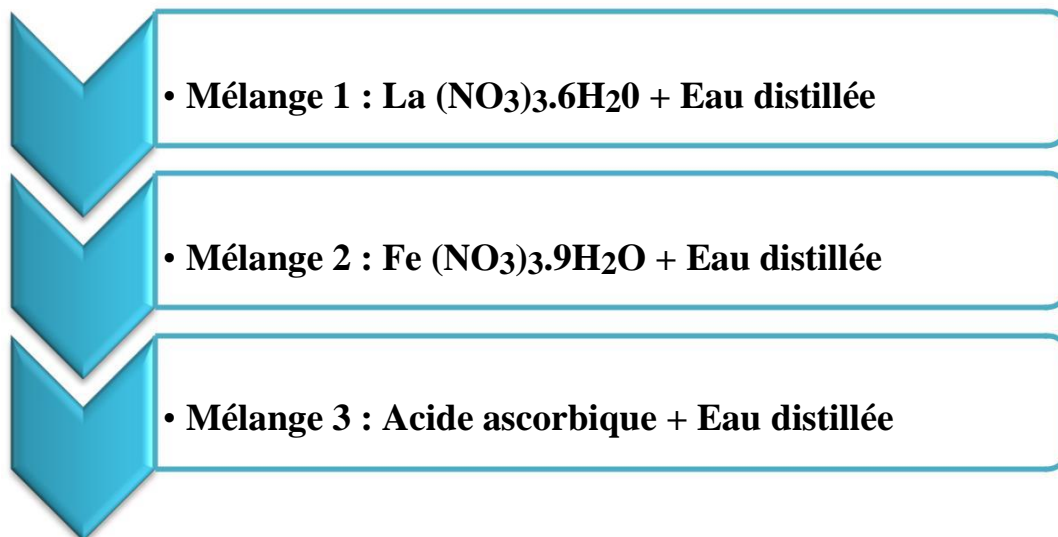


Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

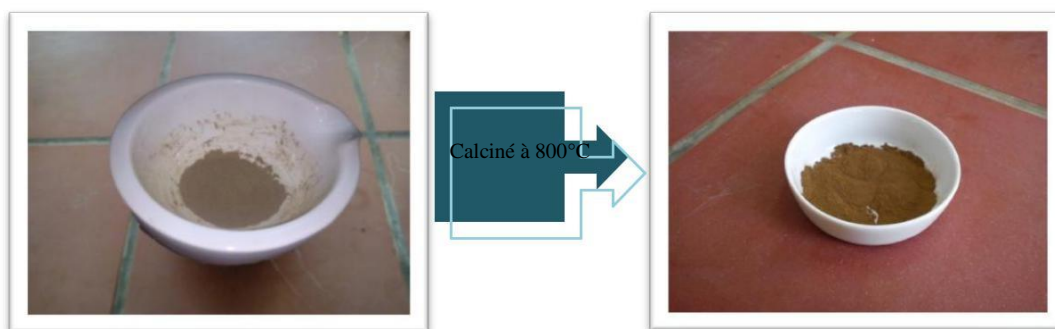
III.2.4 Synthèse de LaFeO_3 avec l'acide ascorbique, et l'eau distillée comme un solvant

On a utilisé l'acide ascorbique comme agent de gélification car il possède la propriété de chélateur des métaux et il forme un complexe soluble et très stable.

Les 3 composés $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ et l'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) sont dissoutes dans l'eau distillée. Nous obtenons trois mélanges :



On a mélangé les solutions 1 et 2, et on ajoute goutte à goutte la solution 3 au (1+2). La solution obtenue mise sous agitation thermique $80\text{-}90^\circ\text{C}$ jusqu'à l'obtention d'un Gel. Puis on le placé dans une étuve à $T=90^\circ\text{C}$ pendant 24h. Puis on le broyé jusqu'à obtenue une poudre fine. Le précurseur obtenu ensuite calciné sous air pendant 5h à la température 800°C .



Chapitre III : **Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃**

III.3 Méthodes de caractérisation des poudres LaFeO₃

Les caractéristiques de la poudre LaFeO₃ obtenue par le processus Sol-Gel ont été réalisées par les méthodes suivantes :

III.3.1 Analyse par la diffraction des rayons X

L'analyse de diffraction a été effectuée sur les six échantillons LaFeO₃

E1 : préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol, calciné à 800°C pendant 5 heures.

E2 : préparé par saccharose dans le solvant l'eau distillée, calciné à 800°C pendant 5 heures.

E3 : préparé par l'acide citrique dans le solvant l'eau distillée, calciné à 800°C pendant 5 heures.

E4 : préparé par l'acide ascorbique dans le solvant l'eau distillée, calciné à 800°C pendant 5 heures.

E5 : préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol, calciné à 600°C pendant 5 heures.

E6 : préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol, calciné à 400°C pendant 5 heures.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons a été effectuée sur un diffractomètre en poudre du type (D8 Advance Bruker) en utilisant le rayonnement K α d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de l'ordre de 1.541874 Å. Pour la mesure des profils des raies on a utilisé le système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° et pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 10° et 90°.

Les figures III. (7, 8, 9, 10) présentent les diffractogrammes des échantillons préparés par des agents de complexation différents et calcinés à 800°C.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

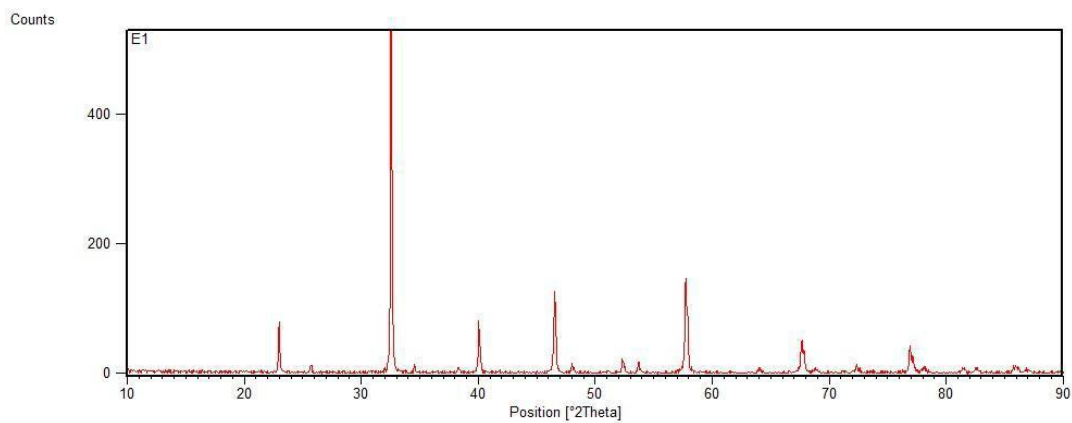


Figure III.7 : Diffractogramme de l'échantillon *E1*.

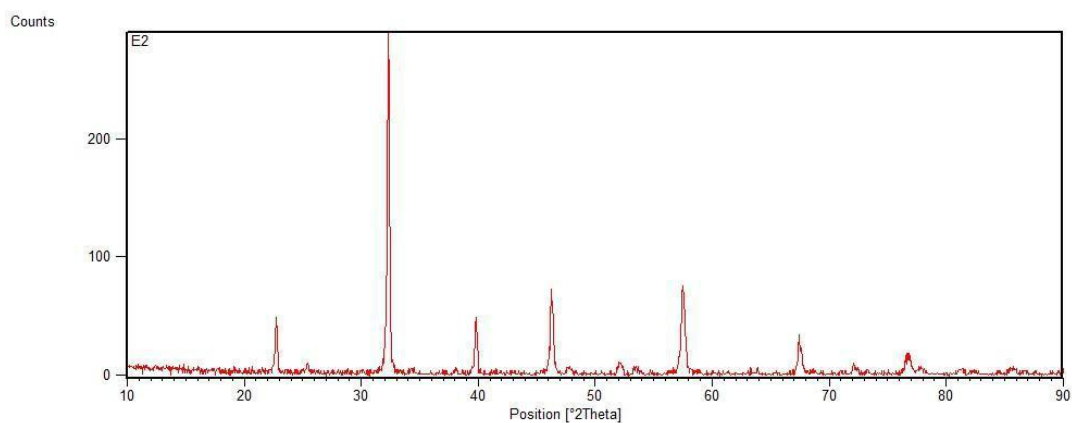


Figure III.8 : Diffractogramme de l'échantillon.

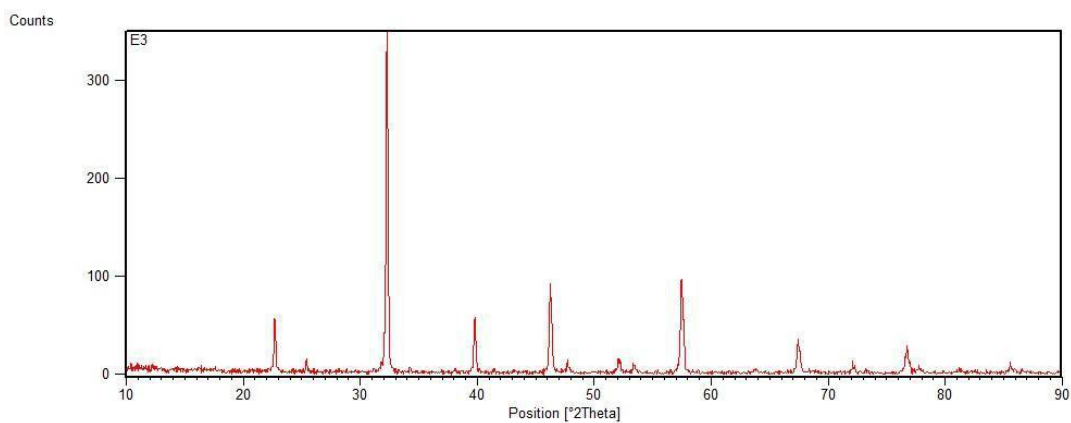


Figure III.9 : Diffractogramme de l'échantillon *E3*

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

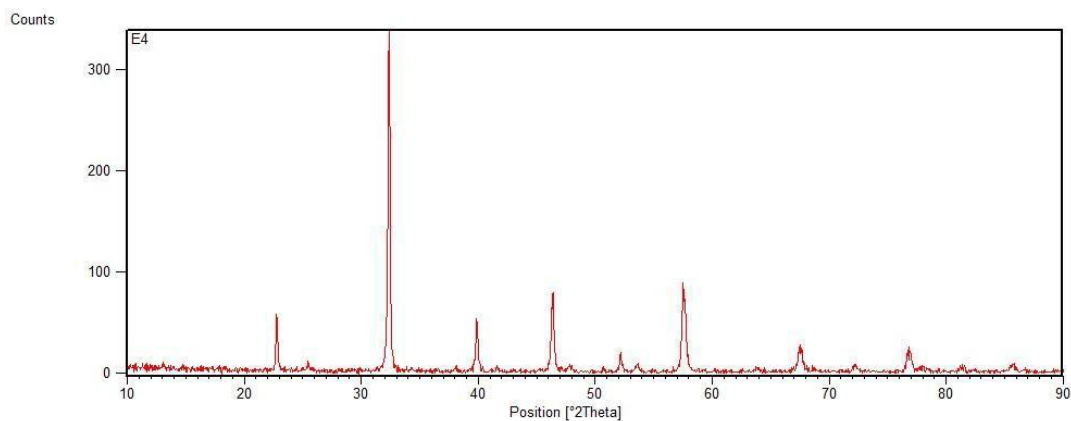


Figure III.10 : Diffractogramme de l'échantillon *E4*.

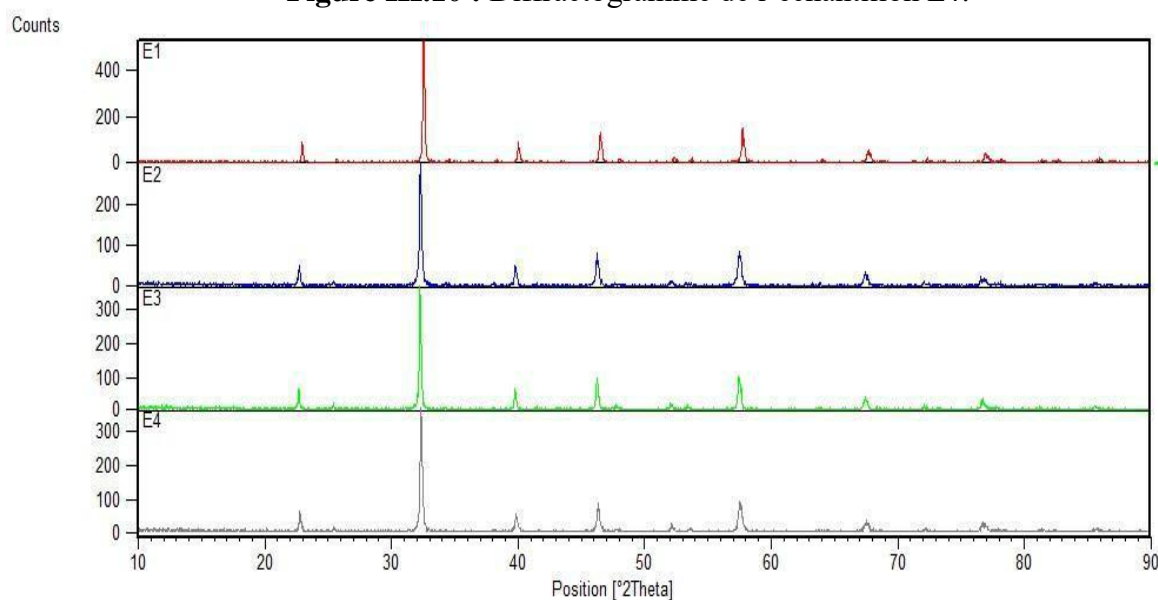


Figure III.11 Diffractogrammes de diffraction des rayons X des quatre échantillons (*E1*, *E2*, *E3* et *E4*) calciné à 800 °C.

Les valeurs observées de 2θ sont comparées aux fiches *ASTM* de ce type de composé (logiciel X'pert highscore) (Figure III.12) nous montrer la présence d'une seule phase qui est la pérovskite LaFeO_3 (*E1*, *E2*, *E3* et *E4*) ou le système de cristallisation de cette pérovskite est orthorhombique avec un groupe d'espace Pnma et paramètres : $\mathbf{a} = 5.5669 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 7.8547 \text{ \AA}$ et $\mathbf{c} = 5.5530 \text{ \AA}$ ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Chapitre III :
Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃

Date: 10/03/2023 Time: 12:42:25

File: 1 à 800°C

Name and formula

Reference code:	00-037-1493
Common name:	lanthanum orthoferrite
PDF index name:	Iron Lanthanum Oxide
Empirical formula:	FeLaO ₃
Chemical formula:	FeLaO ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pn [*] a
Space group number:	62
a (Å):	5,5669
b (Å):	7,8547
c (Å):	5,5530
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	242,81
Z:	4,00
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Corrosion Common Phase NBS pattern
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Dark brown
Sample preparation:	A stoichiometric mixture of La(OH) ₃ and Fe ₂ O ₃ was heated 1 day each at 1200° and 1350°.
Structure:	The structure was qualitatively determined by Geller and Woo.

Figure III.12 : Fiche ASTM (logiciel X'pert Highscore) de l'oxyde LaFeO₃.

Chapitre III : **Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃**

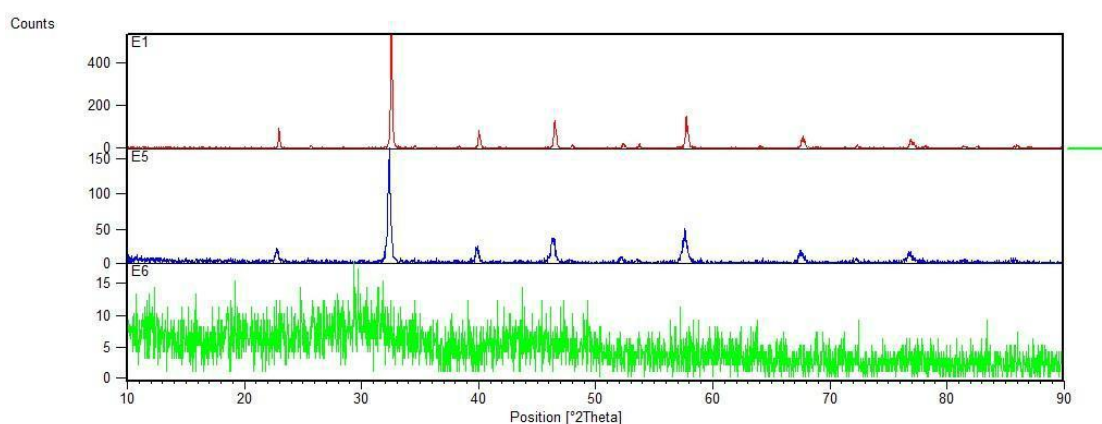


Figure III.13 : Diffractogrammes des échantillons *E1* (calciné à 800°C), *E5* (calciné à 600°C) et *E6* (calciné à 400°C).

Des différences principales d'ordre qualitatif sont observées dans la figure (III.13), lors de la comparaison des diffractogrammes des échantillons calcinés à 400°C avec ceux des échantillons calcinés à 600 et 800°C. Tandis que les derniers indiquent la présence d'une seule phase pure pérovskite LaFeO₃.

Le degré de cristallisation observé augmente avec l'élévation de la température de calcination et semble relativement très faible pour l'échantillon calciné à 400°C (*E6*).

III.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur les échantillons de LaFeO₃ avant et après calcination sur celui préparé par la voie humide Sol-Gel

E1 : préparé par l'acide citrique, et avec l'éthanol comme un solvant.

- *E1a* : calciné à 800°C
- *E1b* : calciné à 600°C
- *E1c* : calciné à 400°C

E2 : préparé par le Saccharose, et avec l'eau distillée comme un solvant.

E3 : préparé par l'acide citrique, et avec l'eau distillée comme un solvant.

E4 : préparé par l'acide ascorbique, et avec l'eau distillée comme un solvant.

Les spectres infrarouges en transmission ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de Fourier (FT-IR 8400s Shimadzu).

La technique de granulé de KBr a été utilisée par 1 mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

Les spectres infrarouges des 4 échantillons (*E1*, *E2*, *E3* et *E4*) avant calcination sont représentés sur les figures suivantes :

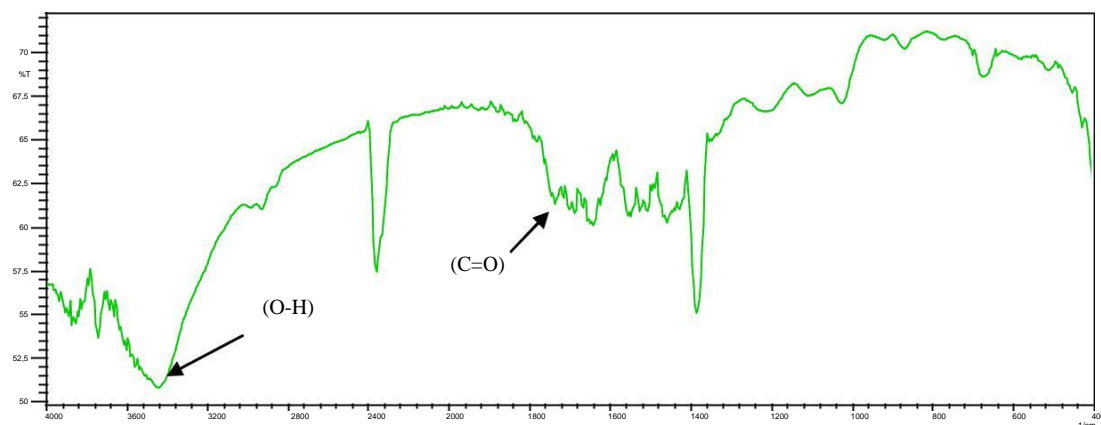


Figure III.14 : Spectre infrarouge de l'échantillon (*E1*) avant calcination.

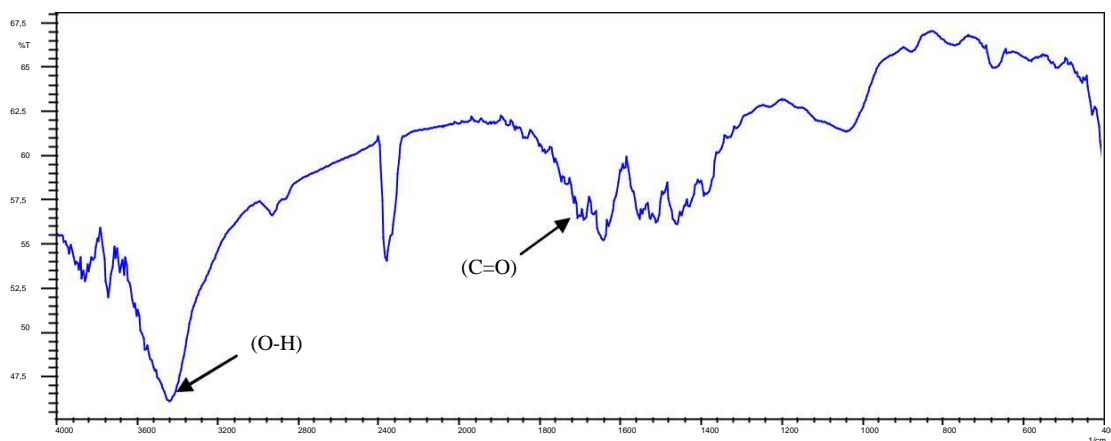


Figure III.15 : Spectre infrarouge de l'échantillon (*E2*) avant calcination.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃

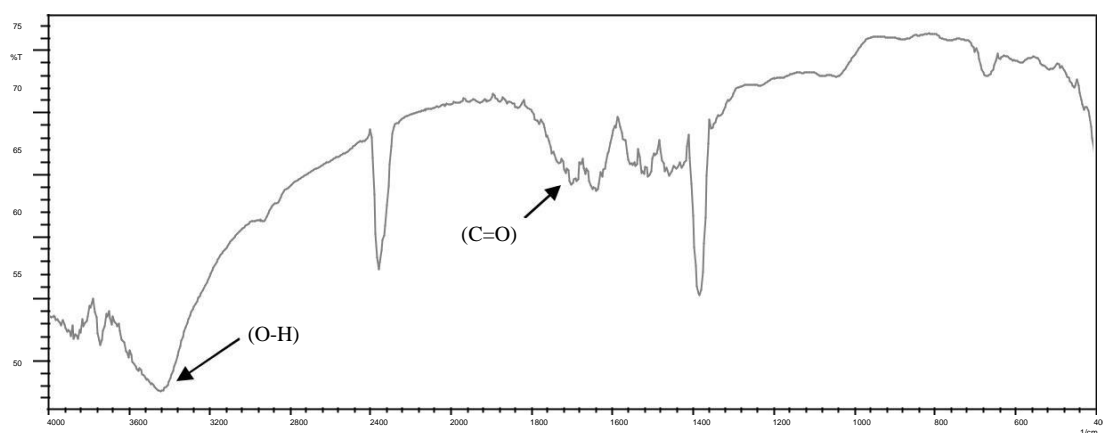


Figure III.16 : Spectre infrarouge de l'échantillon (*E3*) avant calcination.

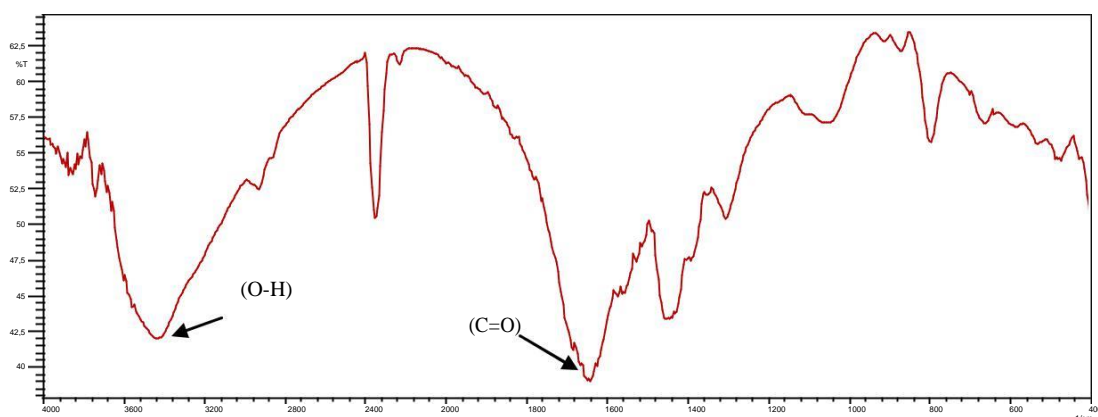


Figure III.17 : Spectre infrarouge de l'échantillon (*E4*) avant calcination.

Les spectres infrarouges obtenus pour ces échantillons préparés par des agents de complexations différents présentent une large bande d'absorption, le plus caractéristique est à : 3450 cm^{-1} . La large bande évidente apparaitre à environ 3450 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation d'hydroxyde (O-H) de l'eau absorbée par les molécules [1]. Ou attribuée au (O-H) des agents de complexations (acide citrique, acide ascorbique et saccharose). Le spectre infrarouge de l'échantillon *E4* présente une bande intense à environ 1670 cm^{-1} qui caractérise la fonction carboxyle (C=O) de l'acide ascorbique. Tandis que cette bande est moins intense dans les spectres des échantillons *E1* et *E3* ou on a utilisé l'acide citrique comme un agent de complexations.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

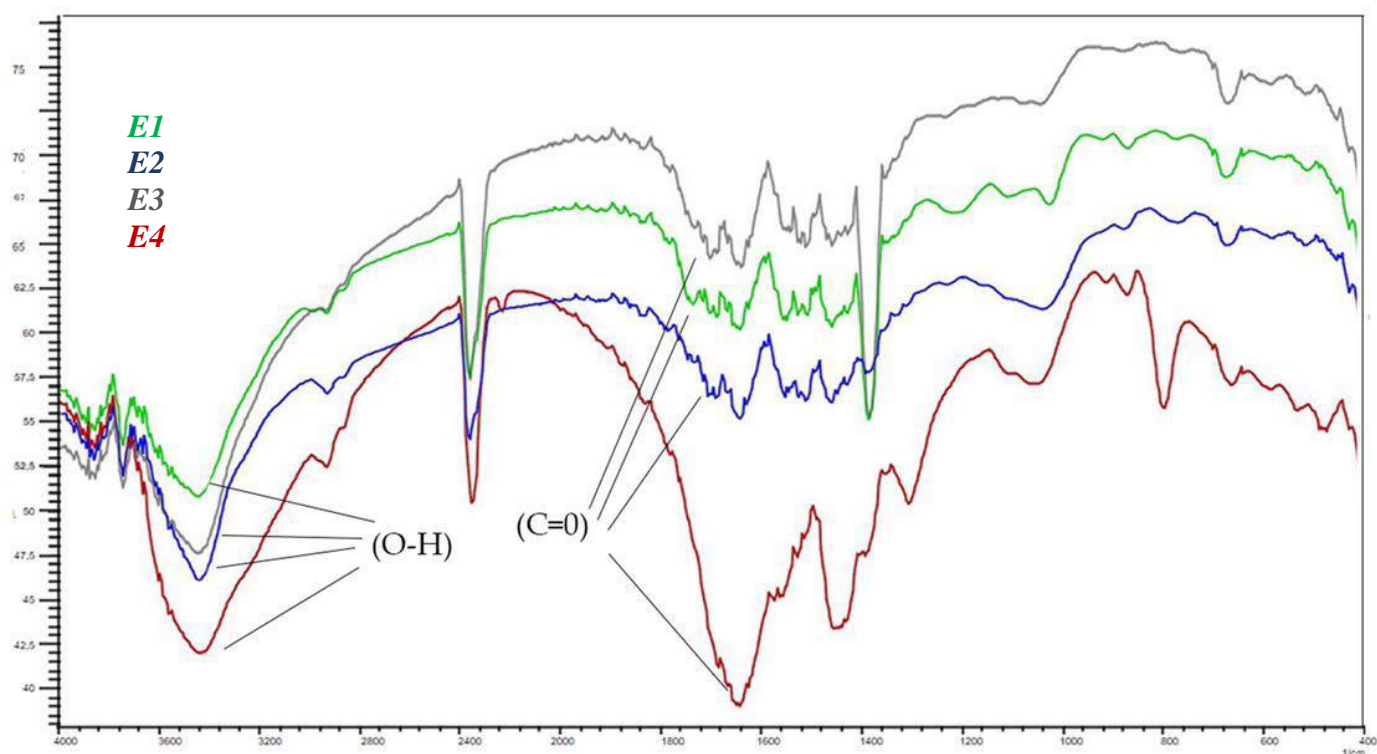


Figure III.18 : Spectre infrarouge des échantillons (*E1, E2, E3, E4*) avant calcination.

Et on observe aussi une bande intense vers $1330\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$ et vers $1280\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ qui caractérise la vibration de déformation dans le plan des respectivement des Alcool et des acides carboxyliques.

Les spectres infrarouges de l'échantillon (*E1*) calcinés à trois températures différentes ($400, 600$ et 800°C) sont représentés sur les figures suivantes :

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

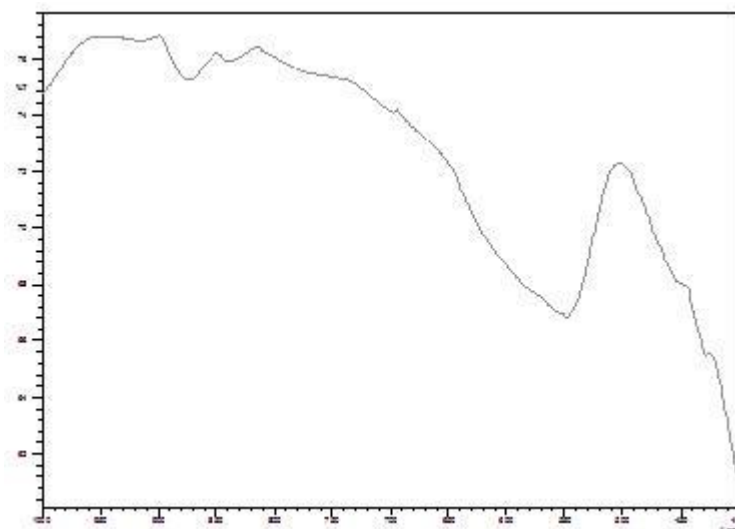


Figure III.19 : Spectre infrarouge de l'échantillon (*E1a*) calciné à 800°C.

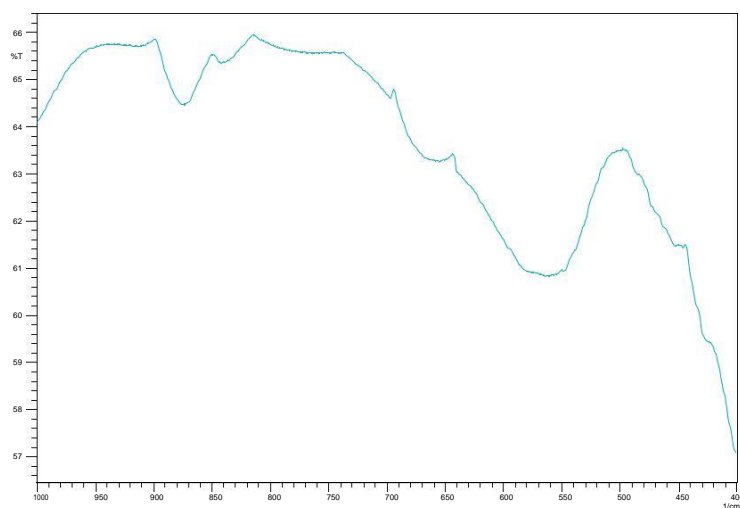


Figure III.20 : Spectre infrarouge de l'échantillon(*E1b*) calciné à 600°C.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

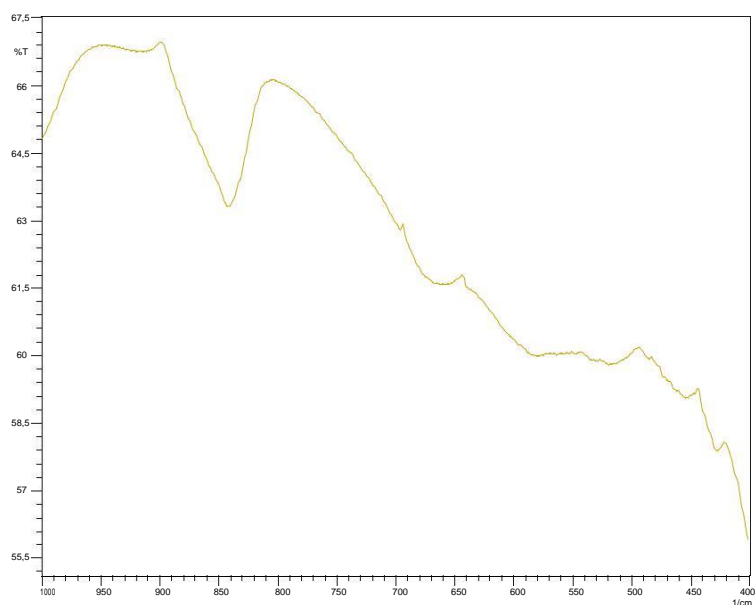


Figure III.21 : Spectre infrarouge de l'échantillon (*E1c*) calciné à 400°C.

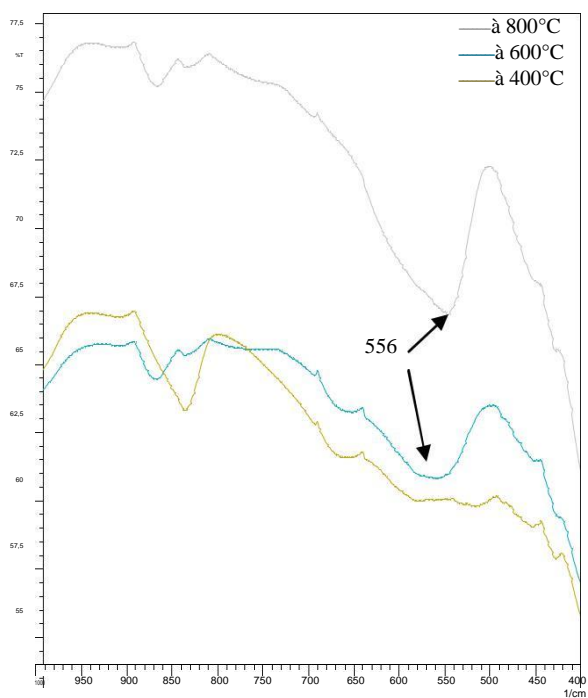


Figure III.22 : Spectres infrarouges des échantillons (*E1a*, *E1b*, *E1c*) calcinés aux températures 400°C, 600°C et 800°C.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃

Les spectres infrarouges des échantillons calcinés à 600 et 800°C montrent une bande fine d'absorption de valeur environ 556 cm⁻¹ attribuée aux vibrations de la liaison Fe-O dans la pérovskite LaFeO₃ [2].

Les spectres infrarouges des échantillons préparés par différents agents de complexations avant et après calcination sont représentés sur les figures suivantes :

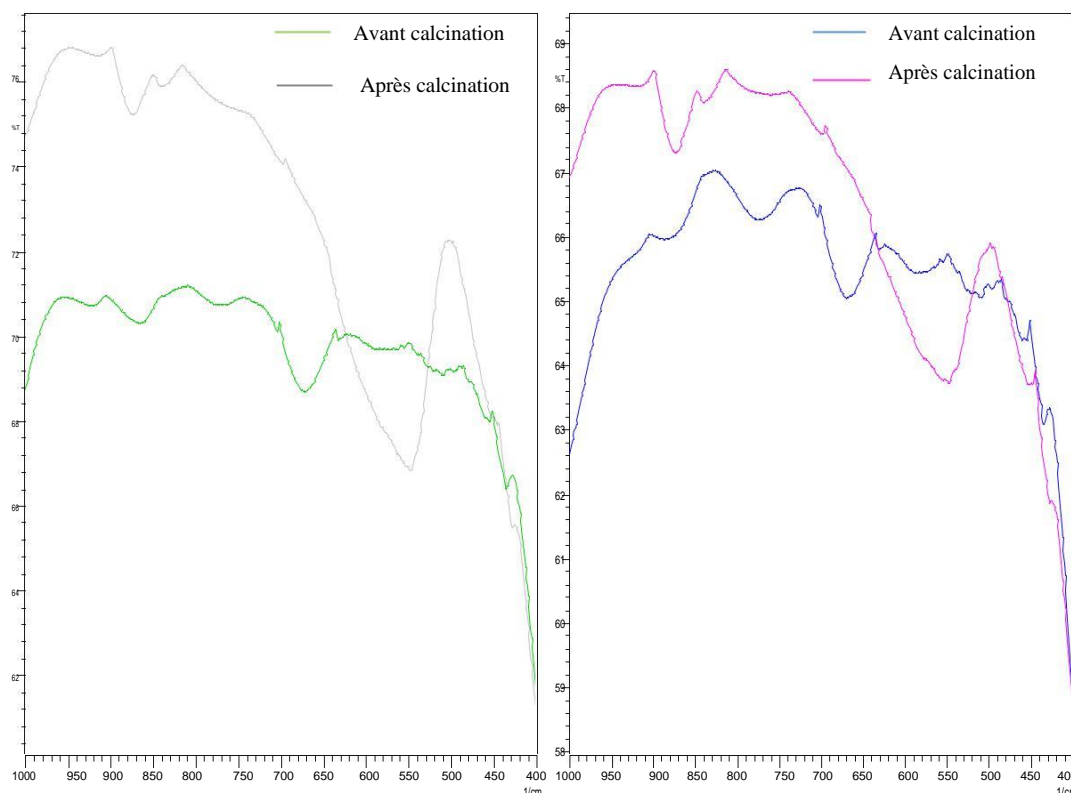


Figure III.23 : Spectre infrarouge de l'échantillon E1 avant et après Calcination.

Figure III.24 : Spectre infrarouge de l'échantillon E2 avant et après Calcination.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃

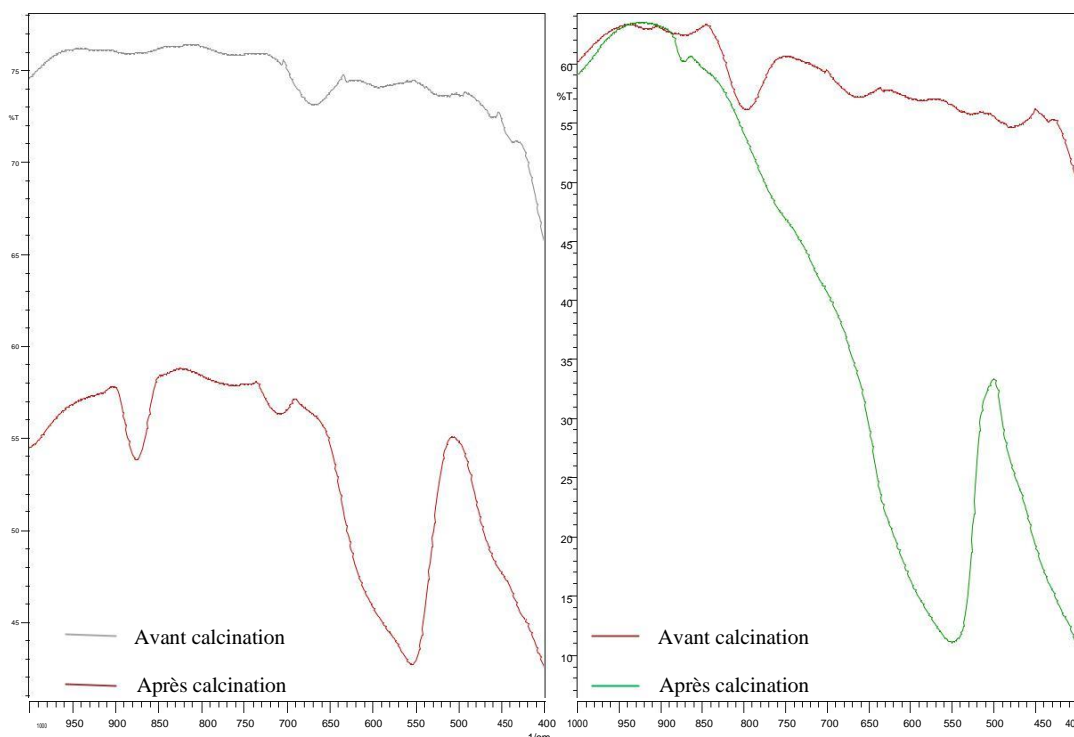


Figure III.25: Spectre infrarouge de l'échantillon E3 avant et après calcination

Figure III.26 : Spectre infrarouge de l'échantillon E4 avant et après calcination

Les spectres infrarouges de ces quatre échantillons après calcination à 800°C montrent une bande d'absorption de valeur environ 556 cm⁻¹ attribuée aux vibrations de la liaison Fe-O dans la pérovskite LaFeO₃ [2], par rapport les spectres infrarouges avant calcination.

III.3.3 Analyse thermique (A.T.G – A.T.D) du précurseur :

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, le précurseur de LaFeO₃ a été analysé par thermogravimétrie (A.T.G) et par analyse thermique différentielle (A.T.D) respectivement. Sur un appareil de type **Linseis 2400**, sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 900°C, on a analysé notre échantillon.

Le résultat obtenu pour le composé précurseur élaboré dans le solvant ethanol est représenté sur la figure (III.26) :

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃

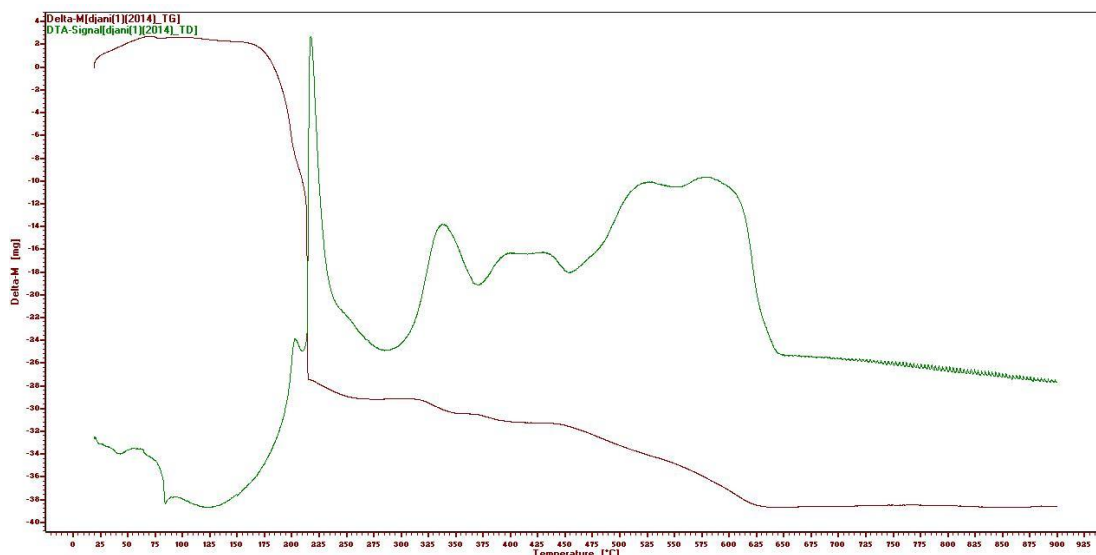


Figure III.27 : Thermogrammes ATG-ATD de l'échantillon E1.

La courbe (ATG.ATD) du précurseur LaFeO₃ pendant le processus de perte de poids peut être partagé en différentes parties :

La première étape de perte progressive de poids de 20 à 190°C, représente une perte de masse de (4%) environ, accompagné d'un pic endothermique et un pic exothermique peut être attribué à l'élimination de l'eau résiduelle [3] et une décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique.

La seconde étape de perte de poids dans la plage de température de 190 à 295°C, représente une perte de masse de (26%), accompagné d'un pic exothermique correspond à la décomposition des citrates et certains des nitrates [4-5].

La troisième partie comprise entre 295 à 375°C, représente une perte de masse de (2%), correspond probablement à la décomposition de la matière organique restante et la formation du LaFeO₃ désordonnée [6].

Une quatrième partie représente une perte de masse de (1%) est comprise entre 375 à 450°C, accompagné avec un pic exothermique correspond à la combustion du carbone résiduel et les nitrates.

Une dernière partie de perte de poids comprise entre 450 à 640°C a été détecté, représente une perte de masse relativement faible de (6%) environ. Elle est accompagnée d'un petit pic exothermique qui peut être attribuée à la formation du cristal LaFeO₃.

Ce processus correspond très probablement à une perte de l'oxygène ayant pour résultat la recristallisation progressive du produit final de la pérovskite LaFeO₃ [7].

Chapitre III : **Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃**

Les résultats obtenus de l'analyse thermique en accord avec les résultats DRX et FTIR qui on a discutés. Il n'y a pas de perte de poids au-delà de 640°C.

III.3.4 Analyse granulométrie laser

L'analyse de la distribution de la taille des grains du LaFeO₃ en été choisies dans le but de montrer l'influence de l'agent de complexations sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser.

A l'issue de la calcination à 800°C la poudre a été dispersée dans l'eau déionisée dans un bécher sous agitation magnétique et combinée aux ultrasons pendant 15 minutes.

Les figures suivantes donnent la distribution des tailles de grains de respectivement, dans une gamme de tailles comprises entre 0,02 et 2000µm.

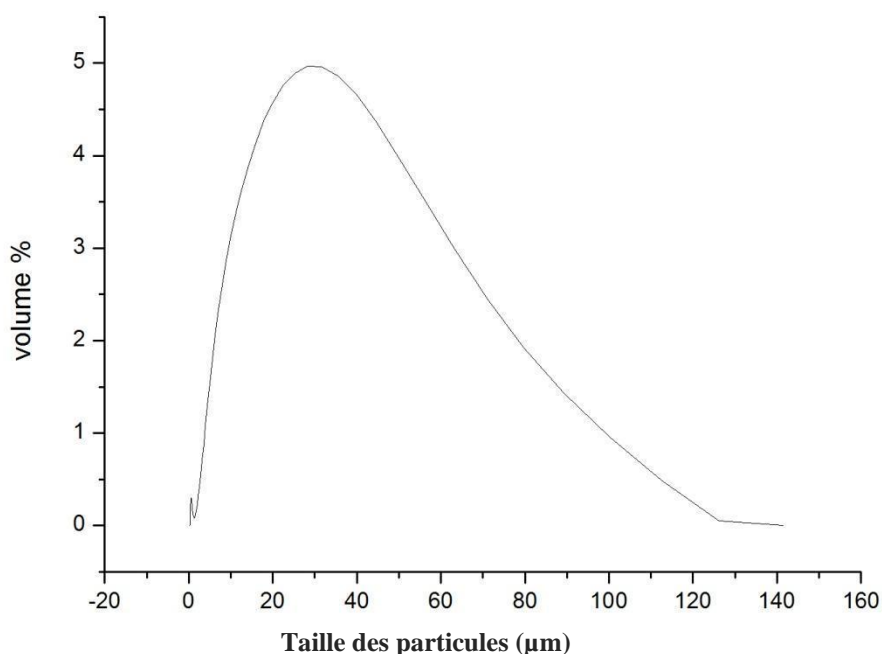


Figure III.28 : Distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO₃ préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol.

Les résultats portés sur la figure, montrent une répartition granulométrique deux modes en nombres de particules, le premier mode dont le pic est centre à 0.564 µm de la distribution volumique est 0.30%, il suit le deuxième mode de 4.97% de la distribution dont le diamètre des particules est 28.251 µm.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃

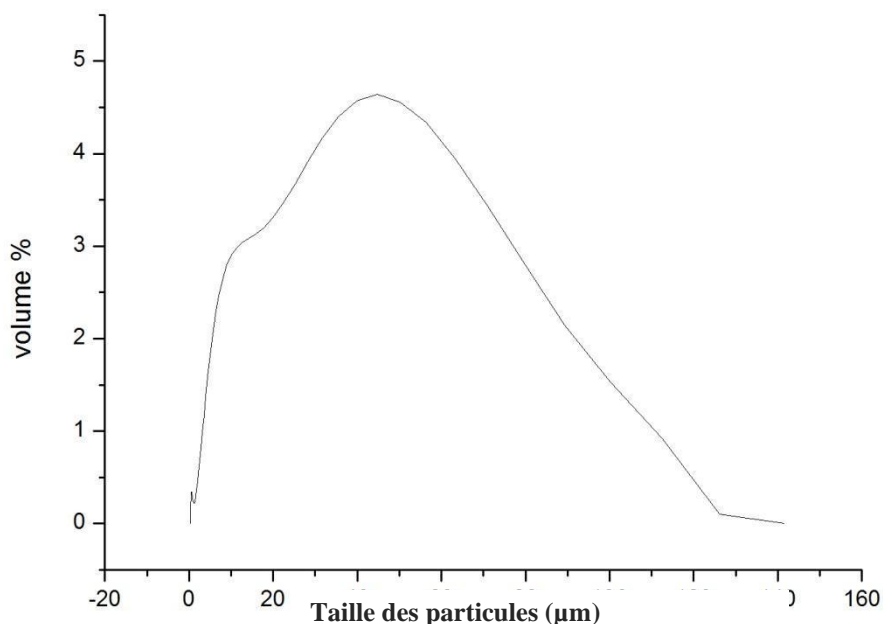


Figure III.29 : Distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO₃ préparé par le saccharose dans le solvant l'eau.

La distribution des diamètres moyens des grains du LaFeO₃ préparé par le saccharose dans le solvant l'eau, présente deux populations, le premier mode représente le pic est centré à 0.34 % de la distribution volumique est 0.564 µm, il suit le deuxième mode dont le maximum est centré à 4.64% représente la distribution volumique de diamètre des particules est 44.774µm.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO_3

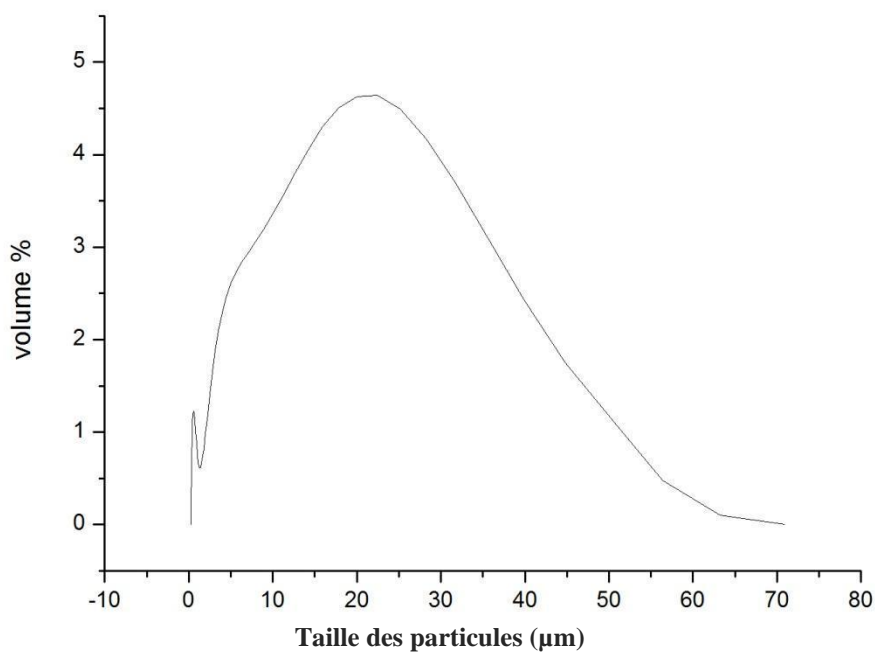


Figure III.30 : Distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO_3 préparé par L'acide citrique dans le solvant l'eau.

La distribution des diamètres moyens des grains du LaFeO_3 préparé par l'acide citrique dans le solvant l'eau, présente deux populations, le premier mode représente le pic est centre à 1.23% de la distribution volumique est 0.564 µm, il suit le deuxième mode de 4.64% uniquement de la distribution dont le diamètre des particules est 22.44 µm.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃

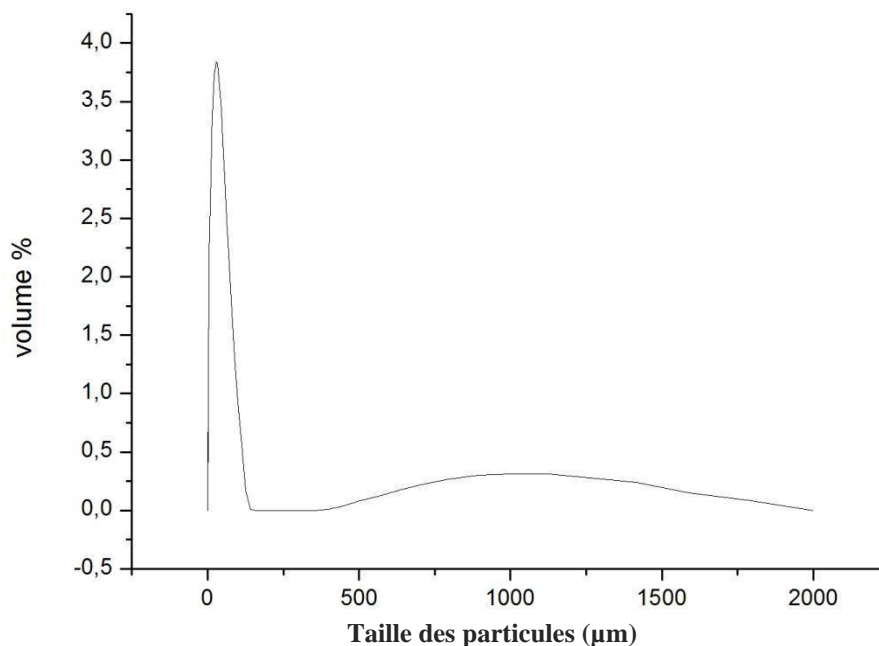


Figure III.31 : Distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO₃ préparé par l'acide ascorbique dans le solvant l'eau.

La distribution des diamètres moyens des grains du LaFeO₃ préparé par l'acide ascorbique dans le solvant l'eau, présente trois populations, le premier mode représente le pic est centre à 0.67 µm de la distribution volumique est 3.84%, il suit le deuxième mode dont le maximum est de 0.31% de la distribution dont le diamètre des particules est 1002.374 µm, en fin le troisième mode est centre à 0.31% représente la distribution volumique de diamètres 1002.374 µm.

La figure (III.31) présente la distribution des tailles des grains de l'oxyde LaFeO₃ préparé par l'acide citrique, dans le solvant éthanol, calciné à 600°C :

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃

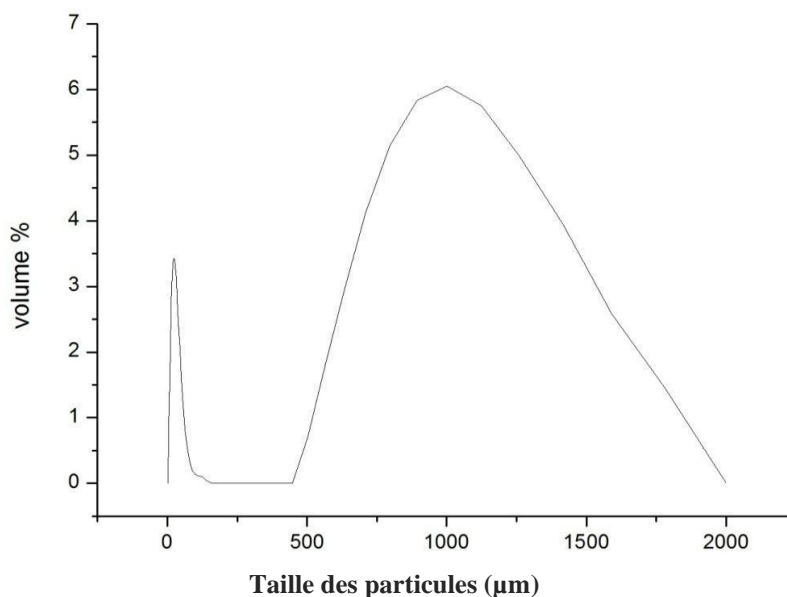


Figure III.32 : Distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO₃ préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol calciné à 600°C.

La distribution des diamètres moyens des grains du LaFeO₃ préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol calciné à 600°C présente deux populations, le premier mode représente le pic est centre à 3.42% de la distribution volumique est 22.440 µm, il suit le deuxième mode de 6.05% de la distribution dont le diamètre des particules est 1002.374 µm.

Le tableau suivant (tableau 5), représente la taille des particules des échantillons préparés par différents agents de complexations et calciné à différentes températures :

Chapitre III :
Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃

Tableau III.1 : Les tailles des particules des six échantillons

Ech	Agent de Complexation	Solvant	T° de Calcination	Taille des particules (µm)			Volume%		
E1	Acide citrique	Éthanol	800°C	0.564	28.25	-	0.30	4.97	-
E2	Saccharose	Eau	800°C	0.564	44.774	-	0.34	4.64	-
E3	Acide citrique	Eau	800°C	0.564	22.44	-	1.23	4.64	-
E4	Acide ascorbique	Eau	800°C	0.564	28.25	1002.374	0.67	3.84	0.31
E5	Acide citrique	Éthanol	600°C	22.440	1002.374	-	3.42	6.05	-
E6	Acide citrique	Éthanol	400°C	-	-	-	-	-	-

On remarque que la taille des grains de l'échantillon préparé par l'acide citrique dans le solvant eau est petite que celle préparés par le saccharose, l'acide ascorbique et l'acide citrique (dans l'éthanol) et qui est inférieur à celle de LaFeO₃ synthétise par l'acide citrique dans solvant méthanol 45µm [8]. Mais la distribution de l'échantillon préparé par l'acide citrique dans solvant éthanol est plus homogène (28.25 µm).

Chapitre III : **Synthèse et caractérisation des oxydes LaFeO₃**

Bibliographique

- [1] T. Yosuke. S. Hiromi.N. Kazuya.S. Wataru.S.Yoshiyuki.Mater.Res. Bull.41 (2006) 834.
- [2] K.Maths.M.Aleksander.B.Pedro.B.Lars.Solid.State Ionics176(2005)2971.
- [3] P.Duran, J.Tartaj, F.Capel, C.Moure,J.Eur, ceram.soc.24(2004) 2619.
- [4] Z.Marcos, L.David.chem.Mater.12(2000)2763.
- [5] P.Irena.M.Darko, D.Miha, chem..Mater, 17(2005)2953.
- [6] N. Serpone, E. Pellizzetti, Photocatalysis: Fundamental and Applications, Wiley Publisher, 1989, p. 1.
- [7] N.Yoshio.K.Mitsou.N.Junichi.J.Phys, chem..B.102(1998) 10279.
- [8] Lebid Mahmoud «Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO₃ », Mémoire de magister, Université med khider BISKRA, (2012)



*Conclusion
générale*

Conclusion

Dans notre travail, l'élaboration de nos matériaux par la méthode de synthèse dite sol-gel ou (méthode citrates) dans les deux solvants (Ethanol et L'eau) à différentes températures de calcinations et différents agents de complexation et la caractérisation physico-chimique du système LaFeO_3 ; nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes:

- ❖ L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase du système LaFeO_3 à différentes températures. Ainsi nous avons montré que les oxydes ont une structure de pérovskite. L'existence de la structure orthorhombique pour les échantillons de différentes températures de calcination (600°C et 800°C) dans les deux solvants (l'éthanol / l'eau) et avec différents agents de complexation. Les paramètres de maille (a , b , c , α , β , γ) et le volume (V) ajusté par le programme (X'Pert High Score) pratiquement constante à différentes températures de calcination et sont proches de celles de la littérature.
- ❖ L'analyse chimique élémentaire par granulométrie laser, nous a permis de suivre l'évolution de la taille des grains de l'oxyde LaFeO_3 à différentes températures et de les confirmer avec la proche des celles de la littérature ; afin d'obtenir la composition de la structure des échantillons préparés initialement à partir des différents sels précurseurs utilisés, et d'optimiser leurs performances catalytiques.
- ❖ L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) nous a permis de d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage et la température de calcination correspondante au passage de la forme hydroxyde des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 450°C , de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.
- ❖ Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde LaFeO_3 pour différentes températures (400°C , 600°C et 800°C) réalisés montrent que les bandes liées au groupement hydroxyde et l'eau ainsi qu'aux nitrates ont complètement disparues. La bande intense observée vers 556 cm^{-1} correspond à la vibration de valence qui indique la formation de la liaison Fe-O dans tous les échantillons de l'oxyde LaFeO_3 élaborée dans les deux solvants (éthanol-eau) à différentes températures de calcination (600°C et 800°C) et différents agents de complexations pour former la structure pérovskite.

Enfin, tous ces résultats que nous venons de présenter, nous laisse envisager comme perspectives pour nos travaux, de poursuivre notre étude par d'autres mesures physiques telle que la conductivité, la spectroscopie d'impédance, la surface spécifique, la micro texture, l'activité catalytique, photocatalytique, la voltametrie cyclique et éventuellement voir l'effet de la substitution du lanthane et du fer par d'autres cations ainsi que l'influence des conditions de synthèse telle que la nature du solvant.

ملخص:

يهتم هذا البحث بتحضير و دراسة خصائص مركبات الاكاسيد المختلطة من أجل استعمالها كمواد جديدة في بطارية المحروقات ذات المحلول القاعدي و بطارية معدن / O₂. في هذا العمل نتطرق إلى دراسة تأثير شروط التحضير من الحرارة، المذيب المناسب و عامل التخلب على خصائص الاكاسيد LaFeO₃. لقد تم تحضير عينات منه عن طريق (Sol-gel) ، لتحديد مميزات بنية Pérovskite أجريت بعض التحاليل بواسطة أشعة تحت الحمراء، الأشعة السينية و التحليل الحراري كذلك التحليل بالليزر لتحديد حجم الجسيمات.

الكلمات المفتاحية: Pérovskite, LaFeO₃, تركيب Sol-gel، الأشعة السينية ، التحليل الحراري.

Résumé

La synthèse et l'étude des propriétés des oxydes mixtes pour la mise en forme de nouveaux matériaux d'électrode à oxygène dans les générateurs électrochimiques (Piles à combustibles, batteries Métal / O₂) de point de vue technologique. Dans ce travail nous aborderons l'étude de l'effet des conditions de synthèses (température, solvant et agent de complexation) sur les propriétés physico-chimiques de l'oxyde mixte LaFeO₃. Des échantillons d'oxyde ont été préparés par voie sol-gel. La structure pérovskite de ces composés a été confirmée par DRX et par spectroscopie infrarouge (IR), analyse thermique et l'analyse par granulométrie laser a montré que le catalyseur dans le solvant H₂O a de petite taille mais dans le solvant éthanol est plus homogène, et donc de surface spécifique plus élevée ce qui influe sur l'activité catalytique du système.

Mots clés : LaFeO₃; Pérovskite ; synthèse sol-gel ; DRX ; IR ; Analyse thermique.

Abstract :

The synthesis and study of properties of mixed oxides to form new oxygen electrode materials in electrochemical generators (fuel cells, batteries Metal / O₂) from a technological point view. In this work we will study the effect of synthesis conditions (temperature, solvent and chelat agent) on physicochemical properties of the mixed oxide LaFeO₃. Oxide samples were prepared by sol-gel method. The perovskite structure of these compounds was confirmed by XRD and infrared spectroscopy (IR), analysis by laser granulometry showed that the catalyst in small size of the solvent H₂O but is more homogeneous of the solvent ethanol, and therefore higher specific surface area which affects the catalytic activity of the system.

Keywords: LaFeO₃, perovskite, synthesis by sol -gel, XRD, IR, thermal analysis.