



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

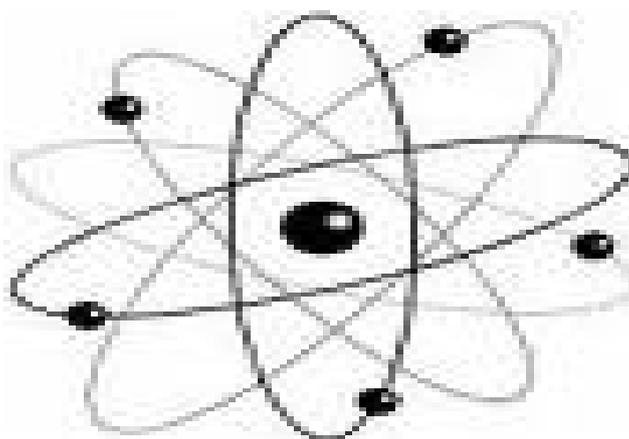
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



Département des Sciences de la Matière      Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Chimie

Spécialité : Chimie Fondamental et Appliqué



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

*Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte*

*Présenté par :*

*Rima HASSENI*

*Devant le jury :*

*Mme. ABDESLAM Nora*

*Mr. DJANI Fayssal*

*Mr. MAKHLOUFI Rachid*

*Université Med Khider de BISKRA*

*Université Med Khider de BISKRA*

*Université Med Khiderde BISKRA*

*Présidente*

*Rapporteur*

*Examineur*

*Année Universitaire*

*2013-2014*

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'université Mohamed Khider de Biskra. Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur Mr. Fayssal DJANI (M.A.A à l'université de BISKRA) pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury: Mme. ABDESLAM Nora (M.C.A à l'université de BISKRA) et Mr. MAKHLOUFI Rachid (M.A.A à l'université de BISKRA) pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner, et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous remercions aussi le technicien de laboratoire de chimie en l'université de Biskra « DEKHILI Mourad » pour leur aide.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans nos études.*

*Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*

## ***DEDICACES***

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère « **Fatima Hasseni.H** »*

*A mon père « **Abdelkader** » école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

*Que dieu les gardes et les protège.*

*A ma sœur **Majda***

*A mes frères : **Seif El Islam, Mohamed Nacer Eddine et Djamel Eddine***

*A ma cousine et meilleure amie de ma vie : **Ibtissem (SAMIA)***

*A mes amies : **Najah, Sara, Rima, Bicha, Baraa, Ines** et ma chère amie **Sarah.H***

*A ma grand-mère, mes oncles et mes tantes*

*A toute promotion « **Master 2** » Chimie Fondamentale et Appliquée 2014.*

*A tous ceux qui me sont chères.*

*A tous ceux qui m'aiment.*

*A tous ceux que j'aime.*

*Je dédie ce travail...*

***Rima HASSENI***

*Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte*

# SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

## CHAPITRE I

### Présentation générale sur les pérovskites

I.1	Introduction.....	4
I.2	Structure pérovskite idéale.....	4
I.3	Stabilité de la structure.....	7
I.4	Type des pérovskites .....	9
I.4.1	Pérovskite tétragonale.....	9
I.4.2	Pérovskite Rhomboédrique.....	10
I.4.3	Pérovskite Orthorhombique.....	10
I.4.4	Pérovskite monoclinique et triclinique.....	10
I.4.5	Polymorphisme.....	11
I.5	Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications.....	12

## CHAPITRE II

### Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.1	Méthodes de préparation des oxydes mixtes.....	16
II.1.1	Synthèse par réaction à l'état solide (céramique).....	16
a)	Matières premières.....	16
b)	Mélange, broyage.....	17
c)	Calcination.....	17
d)	Rebroyage.....	17
II.1.2	Synthèse par voie humide (par voie liquide).....	18
II.1.2.1	Méthode Sol-Gel.....	18
a)	Synthèse Sol-Gel citrate.....	19
b)	Synthèse Sol-Gel pechini.....	20

# *Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte*

II.1.2.2	La co-précipitation.....	21
II.1.3	La comparaison entre ces méthodes.....	22
II.2	Méthodes de caractérisation.....	23
II.2.1	Analyse thermique.....	23
II.2.1.1	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	23
II.2.1.2	Analyse thermique différentielle (ATD).....	23
II.2.2	Diffraction des rayons X - Méthode des poudres.....	25
II.2.2.1	Principe de la méthode.....	25
II.2.2.2	Appareil utilisé.....	26
II.2.2.3	Affinement de structure.....	27
II.2.3	Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR).....	28
a)	Qualitatives.....	28
b)	Quantitatives.....	28
II.2.3.1	L'appareillage.....	28
II.2.4	Analyse Granulométrique laser.....	29
II.2.4.1	L'analyse des courbes granulométriques.....	30
II.2.5	Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	31
II.2.5.1	Principe.....	31
II.2.5.2	Appareillage.....	31

## **CHAPITRE III**

### **Synthèse et caractérisation de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> et discussion des résultats obtenus**

III.1	Introduction.....	34
III.2	Préparation de l'oxyde LaFeO <sub>3</sub> .....	34
III.2.1	Synthèse de LaFeO <sub>3</sub> préparé par l'acide citrique, solvant éthanol.....	35
III.2.2	Synthèse de LaFeO <sub>3</sub> avec Saccharose (solvant l'eau).....	38
III.2.3	Synthèse de LaFeO <sub>3</sub> avec l'acide citrique (solvant l'eau).....	41
III.2.4	Synthèse de LaFeO <sub>3</sub> avec l'acide ascorbique (solvant l'eau).....	42
III.3	Méthodes de caractérisation des poudres LaFeO <sub>3</sub> .....	43

# *Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte*

III.3.1	Analyse par la diffraction des rayons X.....	43
III.3.2	Analyse par spectroscopie infrarouge.....	48
III.3.3	Analyse thermique (A.T.G – A.T.D) du précurseur.....	54
III.3.4	Analyse granulométrie laser.....	56
	Conclusion générale.....	64
	Bibliographie	
	Annexe	

N°	Figures	Page
I.1	Structure cubique idéal de la pérovskite $ABO_3$ .....	5
I.2	Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	6
I.3	Les mailles du type pérovskite $ABO_3$ .....	11
II.1	Synthèse de pérovskites par la méthode aux citrates.....	20
II.2	Appareil ATD-ATG de marque LINSEIS STA 2400.....	24
II.3	Principe de la loi de Bragg.....	26
II.4	Le diffractomètre des rayons X.....	27
II.5	Spectromètre infrarouge IR.....	29
II.6	Vue générale de Granulométrie laser.....	30
II.7	Microscopie Electronique à Balayage MEB.....	33
III.1	Les différentes étapes de synthèse de la méthode de sol-gel.....	35
III.2	Les trois mélanges de synthèse 1.....	36
III.3	Procédure de la formation du Gel.....	37
III.4	Schéma de la procédure du passage de l'état Gel à l'état solide.....	38
III.5	Les trois mélanges de synthèse 2.....	39
III.6	Procédure de la formation Gel.....	40
III.7	Diffractogramme de l'échantillon <i>E1</i> .....	44
III.8	Diffractogramme de l'échantillon <i>E2</i> .....	44
III.9	Diffractogramme de l'échantillon <i>E3</i> .....	45
III.10	Diffractogramme de l'échantillon <i>E4</i> .....	45
III.11	Diffractogrammes de diffraction des rayons X des quatre échantillons ( <i>E1</i> , <i>E2</i> , <i>E3</i> et <i>E4</i> ) calciné à 800°C.....	46
III.12	Fiche ASTM (logiciel X'pertHighscore) de l'oxyde $LaFeO_3$ .....	47
III.13	Diffractogrammes des échantillons ; <i>E1</i> (calciné à 800°C), <i>E5</i> (calciné à 600°C) et <i>E6</i> (calciné à 400°C).....	48
III.14	Spectre infrarouge de l'échantillon <i>E1</i> avant calcination.....	49
III.15	Spectre infrarouge de l'échantillon <i>E2</i> avant calcination.....	49
III.16	Spectre infrarouge de l'échantillon <i>E3</i> avant calcination.....	50
III.17	Spectre infrarouge de l'échantillon <i>E4</i> avant calcination.....	50

III.18	Spectre infrarouge de l'échantillon ( <i>E1a</i> ) calciné à 800°C.....	51
III.19	Spectre infrarouge de l'échantillon ( <i>E1b</i> ) calciné à 600°C.....	51
III.20	Spectre infrarouge de l'échantillon ( <i>E1c</i> ) calciné à 400°C.....	52
III.21	Spectres infrarouges des échantillons calcinés aux températures 400°C, 600°C et 800°C.....	52
III.22	Spectre infrarouge de l'échantillon E1 avant et après calcination.....	53
III.23	Spectre infrarouge de l'échantillon E2 avant et après calcination.....	53
III.24	Spectre infrarouge de l'échantillon E3 avant et après calcination.....	54
III.25	Spectre infrarouge de l'échantillon E4 avant et après calcination.....	54
III.26	Thermogramme ATG-ATD de l'échantillon E1.....	55
III.27	Distribution granulométrique de l'oxyde de LaFeO <sub>3</sub> préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol.....	57
III.28	Distribution granulométrique de l'oxyde de LaFeO <sub>3</sub> préparé par le saccharose dans le solvant eau.....	58
III.29	Distribution granulométrique de l'oxyde de LaFeO <sub>3</sub> préparé par l'acide citrique dans le solvant eau.....	59
III.30	Distribution granulométrique de l'oxyde de LaFeO <sub>3</sub> préparé par l'acide ascorbique dans le solvant eau.....	60
III.31	Distribution granulométrique de l'oxyde de LaFeO <sub>3</sub> préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol, calciné à 600°C.....	61

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

N°	Tableaux	Page
1	Composés pérovskites typiques.....	9
2	Principales céramiques utilisées dans divers applications.....	13
3	Problèmes et causes liés à la méthode céramique.....	18
4	Etude comparative des différentes méthodes de synthèse.....	22
5	Les tailles des particules des six échantillons.....	62

Effet de la température de calcination et de  
l'agent de complexation sur les propriétés  
structurales d'un oxyde mixte



*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 coût 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  $\text{KNbO}_3$ , II-IV comme  $\text{SrCoO}_3$  ou bien III-III comme  $\text{LaCoO}_3$ . D'autres combinaisons sont encore possibles en remplaçant l'oxygène par un autre anion comme S ou F. Bon nombre de ces phases  $\text{ABO}_3$  acceptent des sous-stœchiométries plus ou moins importantes qui se traduisent par des lacunes sur les deux sites cationique mais aussi sur le site atomique. Cette caractéristique unique permet d'atteindre des états de valence mixtes qui confèrent aux phases pérovskites des propriétés physiques ou chimiques remarquables.

Les caractérisations des oxydes type pérovskite  $\text{ABO}_3$ , 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  $\text{LaMO}_3$  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  $\text{LaMO}_3$  nous a semblé très intéressantes.

Le matériau à base de Lanthane qui fait l'objet de ce travail est  $\text{LaFeO}_3$ . 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  $\text{ABO}_3$  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 et MEB).
- Le troisième chapitre présente la synthèse de l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$  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.

***Chapitre I :***  
*Présentation générale sur les*  
*pérovskites*

### I.1 Introduction

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  $\text{CaTiO}_3$  avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique  $\text{ABX}_3$ , 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 hydruure.

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition  $\text{ABX}_3$ , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural [1].

### I.2 Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $\text{ABO}_3$ . Sa maille contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  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, ...). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces (Figure I.1).

## CHAPITRE I : Présentation générale sur les pérovskites

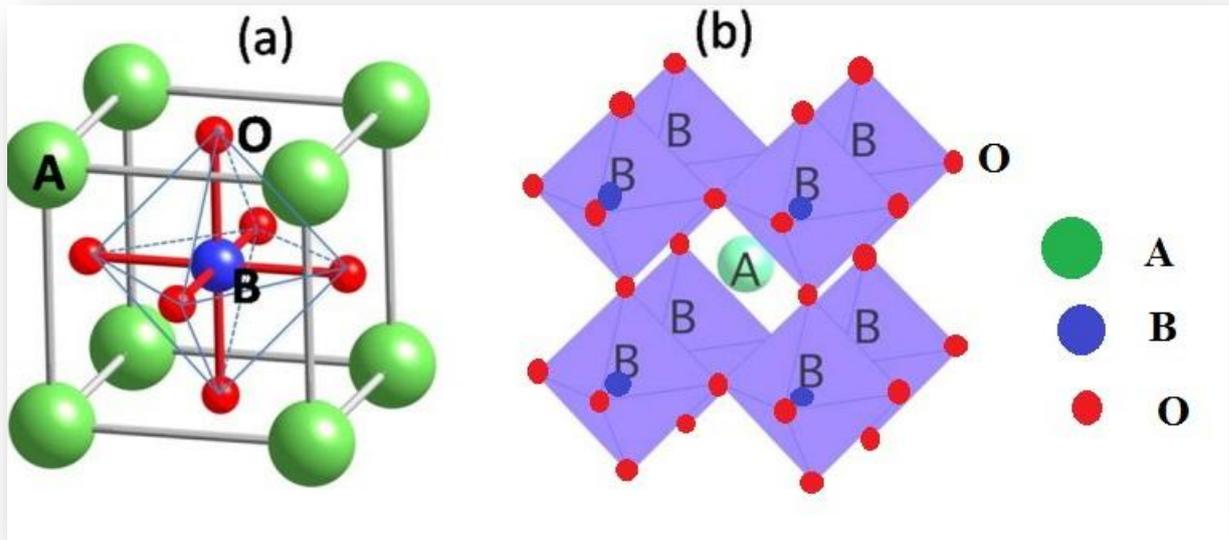


Figure I.1 : structure cubique idéal de la pérovskite  $ABO_3$

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** :  $PbTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,...
- 2- Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent **les pérovskites complexes** :  $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ ,  $PbMg_{0,33}Nb_{0,67}O_3$ ,  $PbCo_{0,25}Mn_{0,75}O_3$ .

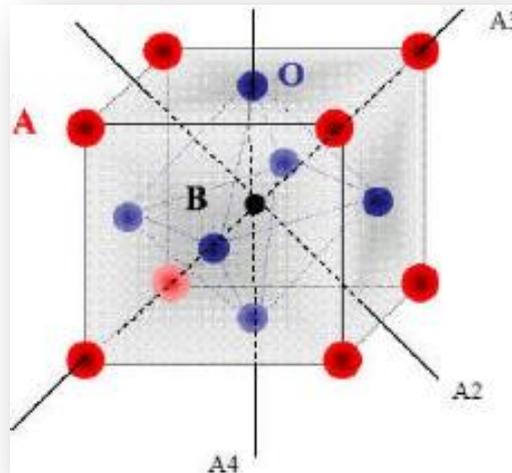
Les phases de type pérovskite idéale de symétrie  $Pm3m$  sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent 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 :

## CHAPITRE I : Présentation générale sur les pérovskites

Les 3 axes d'ordre 4 (**A4**) dans la phase quadratique.

Les 6 axes d'ordre 2 (**A2**) dans la phase orthorhombique.

Les 4 axes d'ordre 3 (**A3**) dans la phase rhomboédrique.



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

Les 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'octaèdre d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions **A** ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo-octaédrique. 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**. Ainsi, en prenant par exemple, le même ion **A** soit le Baryum on obtient **BaTiO<sub>3</sub>** quadratique et ferroélectrique parce que l'ion **Ti<sup>4+</sup>** est assez petit, ce qui lui permet de se décentrer dans l'octaèdre, tandis que **BaSnO<sub>3</sub>** est cubique et para-électrique parce que l'ion **Sn<sup>4+</sup>** plus gros est calé au centre octaèdre, il peut cependant y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques et para-électrique (**CaTiO<sub>3</sub>**, **CaSnO<sub>3</sub>**... etc.) [9-10].

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications structurales de la température [11] ou une substitution des

cations du site **A** ou **B**, ou encore une contrainte appliquée au cristal [12]. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications.

### I.3 Stabilité de la structure

Il existe trois paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite. Le premier est le **facteur de tolérance** « **t** » défini par Goldschmidt [13]:

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

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

Dans le cas idéal où  $t = 1$ , la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes :

- $t > 1$  : distorsion hexagonale (ex :  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ).
- $0.95 < t < 1$  : structure cubique (ex :  $\text{BaZrO}_3$ ).
- $0.9 < t < 0.95$  : distorsion rhomboédrique (ex :  $\text{RbTaO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ).
- $0.8 < t < 0.9$  : distorsion orthorhombique (ex :  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ).

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion – cation. Le caractère ionique d'une composition  $\text{ABO}_3$  est quantifié d'après l'**échelle de Pauling** [14] à partir de la différence de l'électronégativité.

$$\delta = \frac{X_{A-O} - X_{B-O}}{2}$$

$X_{A-O}$  : la différence d'électronégativité entre A et O.

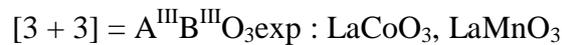
$X_{B-O}$  : la différence d'électronégativité entre B et O.

## CHAPITRE I : Présentation générale sur les pérovskites

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme  $\text{BaTiO}_3$  ou  $\text{SrTiO}_3$ .

Et le troisième paramètre c'est **aspects stœchiométriques de la structure pérovskite** :

Pour les systèmes simples d'oxyde  $\text{ABO}_3$ , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Selon 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 :  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ ,  $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ ,  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ ... etc.

Plusieurs exemples d'oxydes pérovskites sont inscrits dans le Tableau 1, ou il est clair qu'un grand nombre d'oxydes pérovskites ont un treillis rhomboèdre.

## CHAPITRE I : Présentation générale sur les pérovskites

Tableau 1 : composés pérovskites typiques

Type de structure	Paramètres de maille (Å)			Composé
	a	b	c	
Structure cubique		3.989		KTaO <sub>3</sub>
		3.929		NaTaO <sub>3</sub>
		4.040		BaMnO <sub>3</sub>
		3.904		SrTiO <sub>3</sub>
		4.189		KMnF <sub>3</sub>
Structure quadratique	7.61		7.94	BiAlO <sub>3</sub>
	3.994		4.038	BaTiO <sub>3</sub>
	7.86		8.13	PbSnO <sub>3</sub>
	3.899		4.153	PbTiO <sub>3</sub>
Structure rhomboédrique	5.357			LaAlO <sub>3</sub>
	$\alpha=60^{\circ}06'$			
	5.461			LaNiO <sub>3</sub>
	$\alpha=60^{\circ}05'$			
Structure orthorhombique	4.016			KNbO <sub>3</sub>
	$\alpha=60^{\circ}06'$			
	5.346	5.616	7.668	GdFeO <sub>3</sub>
Structure orthorhombique	5.283	5.592	7.603	YFeO <sub>3</sub>
	5.381	5.443	7.645	CaTiO <sub>3</sub>

### I.4 Types des pérovskites

#### I.4.1 Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO<sub>3</sub> ferroélectrique à la température ambiante, avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ .

## CHAPITRE I : Présentation générale sur les pérovskites

Dans ce cas les octaèdres  $TiO_6$  sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 Å, quatre à 2.00 Å et une plus longue à 2.17 Å). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 Å, quatre à 2.83 Å et quatre autres à 2.88 Å [15].

### 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  $\alpha \sim 90^\circ$  ou  $\alpha \sim 60^\circ$ . 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  $LaAlO_3$ ,  $PrAlO_3$ ,  $LaNiO_3$  et  $LaCoO_3$ .

### I.4.3 Pérovskite Orthorhombique

La structure  $GdFeO_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est  $Pnma$  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  $c \sim 2a'$  [16].

Dans cette structure les octaèdres de  $FeO_6$  sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre  $GdO_{12}$  est sévèrement distordu.

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont  $NaUO_3$ ,  $NaMgF_3$ ,  $LaYbO_3$  et un grand nombre de composés de lanthanide de type  $LnCrO_3$ ,  $LnGaO_3$ ,  $LnFeO_3$ ,  $LnMnO_3$ ,  $LnRhO_3$ , etc. [17].

### 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 pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type  $GdFeO_3$  ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudomaille monoclinique avec  $a \sim b \sim a'$  et  $\beta \sim 90^\circ$  [18].

## CHAPITRE I : Présentation générale sur les pérovskites

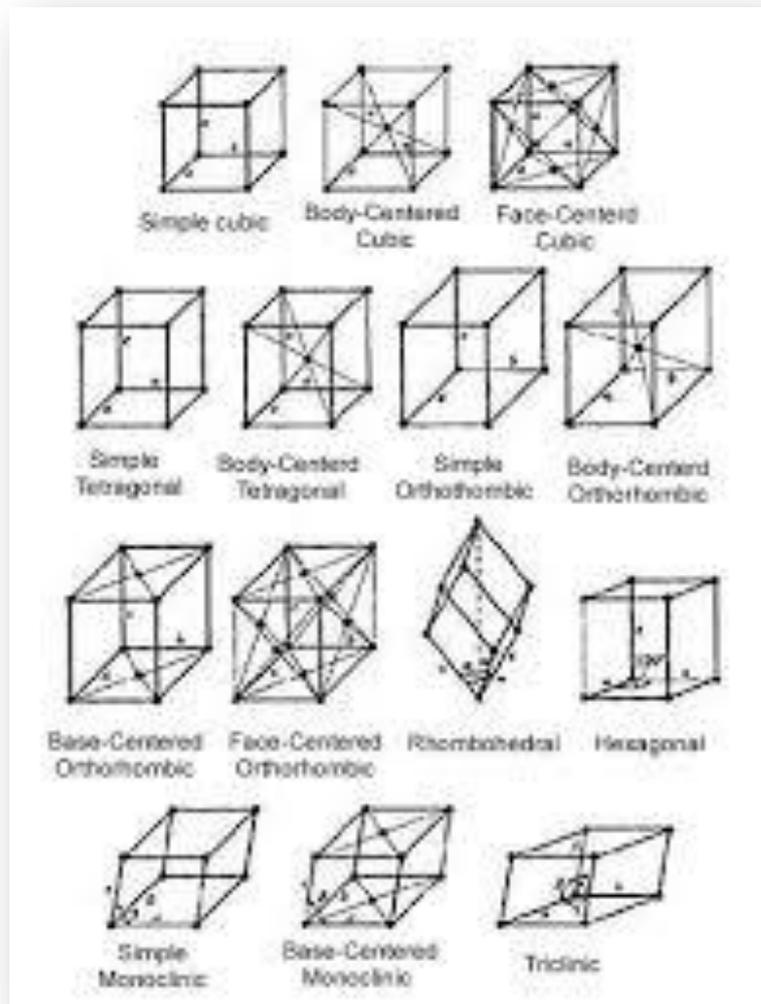


Figure I.3 : Les mailles de type pérovskite ABO<sub>3</sub>

### I.4.5 Polymorphisme

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<sub>3</sub> et KNbO<sub>3</sub> on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

## CHAPITRE I : Présentation générale sur les pérovskites

Rhomboédrique ↔ Orthorhombique ↔ Tétraogonale ↔ Cubique

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

### I.5 Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

#### **Supraconductivité :**

Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.

#### **Piézoélectricité :**

Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.

#### **Catalyseurs :**

Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.

#### **Magnétorésistance :**

Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.

## CHAPITRE I : Présentation générale sur les pérovskites

### 🚦 Ferroélectricité :

La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO<sub>3</sub> et PZT.

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. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques [19].

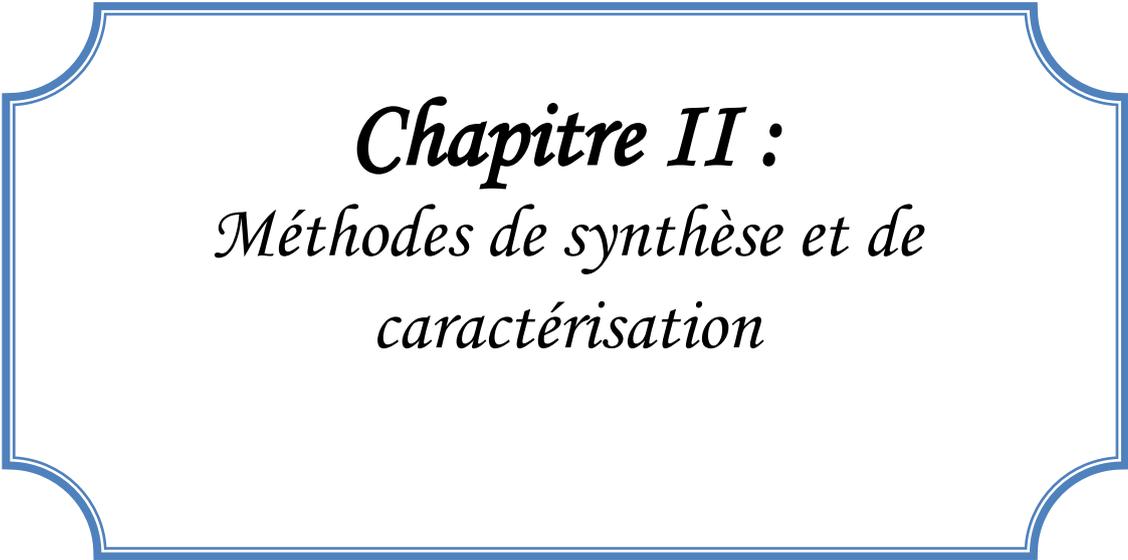
Les exemples cités ci-dessus étaient à montrer combien les composés à structure pérovskite présentent un intérêt dans les applications industrielles. L'objectif de chimie du solide consiste avant tout à synthétiser de nouveaux matériaux et à essayer de les bien caractériser, voir ressortir la potentialité de ces matériaux à une application (Tableau2).

**Tableau 2 : Principales céramiques utilisées dans divers applications**

Fonctions	Qualités utilisées		Compositions
Electroniques	Supraconductivité		YBaCuO <sub>3</sub>
	Piézo-électricité (filtre, transducteurs)		PZT (PbZrTiO <sub>3</sub> )
	Ferroélectricité (condensateurs)		BaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub>
	Semi conductivité (thermistance, varistances)		BaTiO <sub>3</sub>
	Conductivité électronique		ReO <sub>2</sub> , ReO <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Conductivité ionique (sondes à oxygène)		ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Chimique	Catalyseurs		Cordiérite, Zéolithe
	DéTECTEURS de gaz		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>
	Microfiltration, membrane		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Thermique	Réfractivité	Radiateur IR	ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
		Echangeurs de chaleur	SiC

## CHAPITRE I : Présentation générale sur les pérovskites

<b>Biomédicales</b>	biocompatibilité	Ciment, prothèse dentaire et articulaire	
		Comblement osseux	Hydrox apatite HA
<b>Nucléaires</b>	Combustibles		UO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> /PuO <sub>2</sub>
	Protection		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C, SiC
	Dispositifs de contrôle		BN, EuO <sub>2</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Magnétiques</b>	Ferrites doux (têtes magnétiques, capteurs)		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Ferrites durs (aimants, unités de mémoire)		(Pb,Sr)O <sub>6</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Bande et disques magnétiques		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO <sub>2</sub>
<b>Mécanique</b>	Bon comportement à l'usure et au frottement (joint d'étanchéité, buses, paliers, roulement)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub>
	Tenue mécanique	Outils de coupe, filières	TiC, TiN
		Abrasifs	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Electrique</b>	Isolant (substrats électroniques)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO, AlN
<b>Thermomécaniques</b>	Résistance à la contrainte à haute température (turbines, moteurs, aubes, tuyères, soupapes)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, composites
<b>Militaires</b>	Résistance au choc (blindage, écrans thermiques, détection)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC
<b>Optiques</b>	Réflexions optiques		TiO <sub>2</sub>
	Eclairage, fenêtres transmission IR		Mellite, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Laser		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ThO <sub>2</sub>
	Luminescence		Oxyde terres rares



***Chapitre II :***  
*Méthodes de synthèse et de*  
*caractérisation*

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

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

### II-1 Méthodes de préparation des oxydes mixtes

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques 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 (céramique)

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 limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [20] :

- 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.

##### a) Matières premières :

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ ), de

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudre, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue un rôle très important [21].

### **b) Mélange, broyage :**

Le but de cette étape est d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs les poudres d'oxydes de carbonates et d'hydroxydes précurseurs sont pesée et mélangées en quantités stœchiométriques ce mélange peut ce faire par exemple avec un « tourne jarre » : le flacon contenant le mélange tourne plusieurs heures sur des cylindres avec éventuellement des billes dans le flacon. Cette opération est en générale associée a un broyage, en particulier si les granulométries des précurseurs sont très différentes.

### **c) Calcination :**

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

### **d) Rebroyage :**

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases rechercher [21]. Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le tableau 3 [22].

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

Tableau 3 : Problèmes et causes liés à la méthode céramique

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion.
Tailles de grains trop élevée	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement.
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop basse).
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.
Impuretés extrinsèques	Pollution par broyeur ou la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

### II.1.2-Synthèse par voie humide (par voie liquide)

#### II.1.2.1 Méthode 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. Les méthodes sol-gel sont des méthodes qui ont connu un grand essor ces dernières années. Elles consistent à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés.

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, ascorbique, lactiques ou glycoliques. La

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

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 entre 500 et 850°C.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [23]:

- Il permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de  $\text{HNO}_3$ .
- Il permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Il permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

La synthèse par voie liquide (Sol-Gel) se fait par deux méthodes principales :

- a) Méthode Sol-Gel citrate
- b) Méthode Sol-Gel pechini

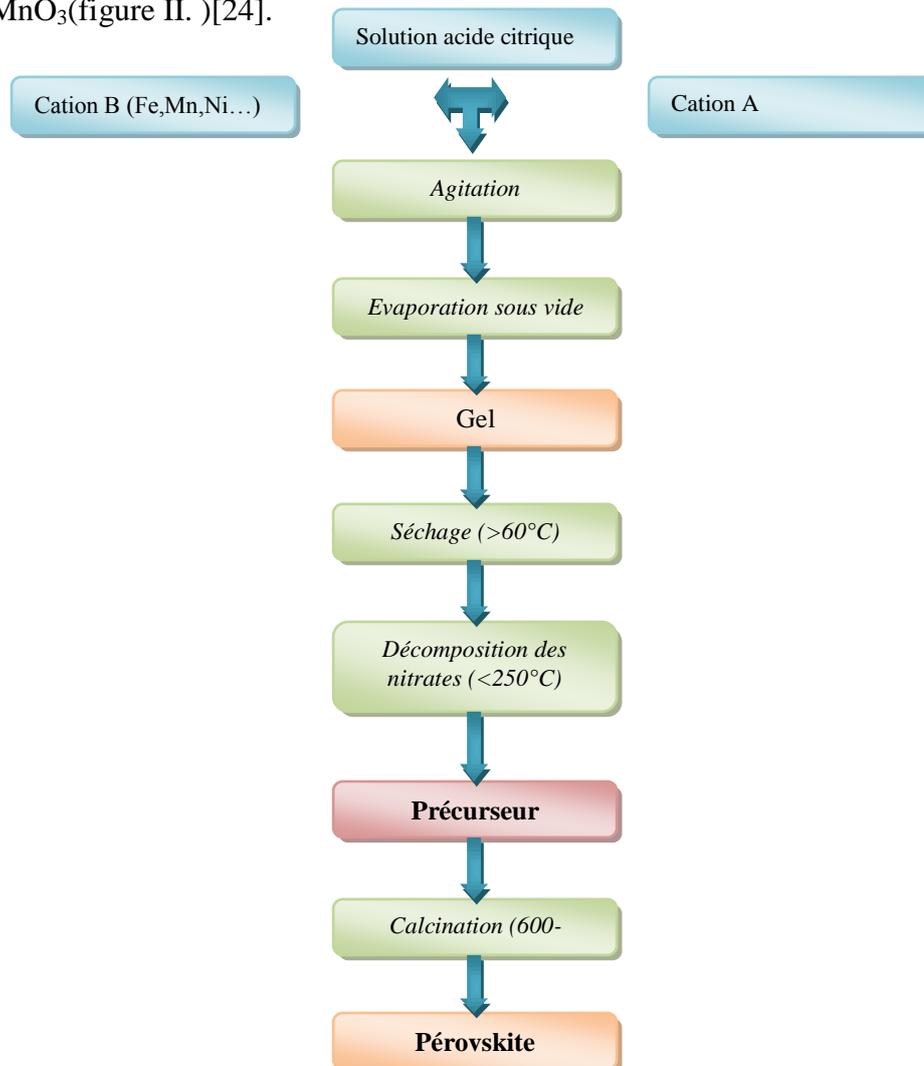
### a. Synthèse Sol-Gel citrate

Ces oxydes ont été préparés à partir de la méthode sol-gel dite « aux citrates ». Les précurseurs nitrates de chaque métal (La, Fe, Mn) sont préalablement dissous dans un minimum d'eau. Ces solutions sont ensuite mélangées avec l'acide citrique tel que  $n_{\text{acide citrique}} = n_{\text{La}^{3+}} + n_{\text{B}}$  (B=Co, Fe, Mn). Après homogénéisation du mélange sous agitation, la solution finale est mise à l'évaporateur rotatif dans un bain dont la température est comprise entre 50 et 70°C et à une vitesse de 30 tr/min. Le gel obtenu après évaporation sous vide du solvant est séché à l'étuve pendant plusieurs heures à une température supérieure à 60°C. Avant d'être calcinée, les nitrates présents dans la poudre obtenue sont décomposés dans un four à moufle (température inférieure à 250°C), cette réaction étant très exothermique. La poudre est ensuite calcinée sous air au cours d'une montée de température jusqu'à 600°C (700°C pour les pérovskites  $\text{La}_1$ ).

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

$x\text{A}_x\text{MnO}_3$ (figure II. ) [24].



**Figure II.1 : Synthèse de pérovskites par la méthode aux citrates.**

### b. Synthèse Sol-Gel pechini

Divers oxydes ont été préparés à partir de la méthode sol-gel dite de Pechini. Cette méthode permet une meilleure homogénéisation des métaux, mais surtout une inclusion plus aisée de métaux générateurs de défauts. Elle est utilisée pour l'insertion du manganèse et du zinc en site B, ainsi que pour celle du strontium en site A.

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

Les précurseurs nitrates de chaque métal sont préalablement dissous dans un minimum d'eau. Ces solutions sont ensuite mélangées avec l'acide citrique avec  $n_{\text{acide citrique}} = \sum n_{\text{métaux}}$ . Après homogénéisation du mélange sous agitation, la solution finale est mise à l'évaporateur rotatif afin d'obtenir une solution homogène. Un volume d'éthylène glycol (EG) correspondant à  $n_{\text{EG}} = 2 * n_{\text{acide citrique}}$  est ensuite ajouté et la solution est évaporée sous vide. Le gel obtenu est séché à l'étuve. Avant de calciner la poudre obtenue, les nitrates présents sont décomposés dans un four à moufle à une température inférieure à 250°C, cette réaction étant très exothermique. La poudre est ensuite calcinée sous air au cours d'une montée de température jusqu'à 600°C (700°C pour les pérovskites  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ) [24].

### II.1.2.2 La 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 [25].

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 co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

quatre étapes cinétiques intervenant lors de la co-précipitation 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 La comparaison entre ces méthodes

Les méthodes présentées permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une utilisation en catalyse. Le tableau 4 reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode [24].

**Tableau 4 : Etude comparative des différentes méthodes de synthèse**

Méthode	Avantages	Inconvénients
Voie solide	Surface élevées. Structure à basse T	Contamination. Stabilité thermique.
Sol-Gel	Flexible, dispersion homogène technologie mature	Solvant. Résidus carbonés
Co précipitation	Forte surfaces. Faible contamination C. stabilité thermique.	Solvants. Méthode dépendant de la pérovskite

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

Toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la pérovskite préparée, et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent aussi des facteurs importants.

### 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 Analyse thermique

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 et thermogravimétrie permettent l'étude du comportement thermodynamique des matériaux, par la mesure d'une propriété d'un échantillon lorsque sa température croît linéairement.

##### II.2.1.1 Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'ATG est la mesure de la variation de la masse (perte de masse) en fonction de la température ou du temps. Nos manipulations ont été réalisées avec un appareil de marque « *LINSEIS 2400* » qui permet de chauffer l'échantillon sous forme de poudre (dans notre cas) ou de barreau jusqu'à une température maximale de 1750°C avec une vitesse de montée ou de descente maximum de 99,99°C/mn. Cet appareil travaille aussi sous atmosphère contrôlée.

##### II.2.1.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

L'ATD consiste en la mesure de la différence de température entre l'échantillon à analyser un échantillon de référence en fonction du temps. Tout

## Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

phénomène thermique au sein de l'échantillon fait naître une différence de température avec le creuset de référence qui lui ne subit pas de transformation. Le maximum d'écart en température est atteint en fin de réaction et s'annule plus ou moins lentement jusqu'à ce que l'équilibre de température soit de nouveau atteint. L'ATD est sensible à la décomposition des hydrates, une perte d'eau accidentelle, les décarbonations, le départ d'eau de constitution des minéraux argileux et les transformations allotropique [26].

L'appareil utilisé est de type **LINSEIS STA** (Figure II.2).



Figure II.2 : Appareil ATD-ATG de marque **LINSEIS STA 2400**

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

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

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visible. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

#### II.2.2.1 Principe de la méthode

La diffraction des 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 (dimension 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 rayon X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence  $\theta$  satisfaisant l'équation de Bragg (Figure II.3).

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Où

$d_{hkl}$  est la distance entre deux plans atomique {hkl} consécutifs.

$\theta_{hkl}$  est l'angle de Bragg.

$\lambda$  est longueur d'onde du faisceau incident

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

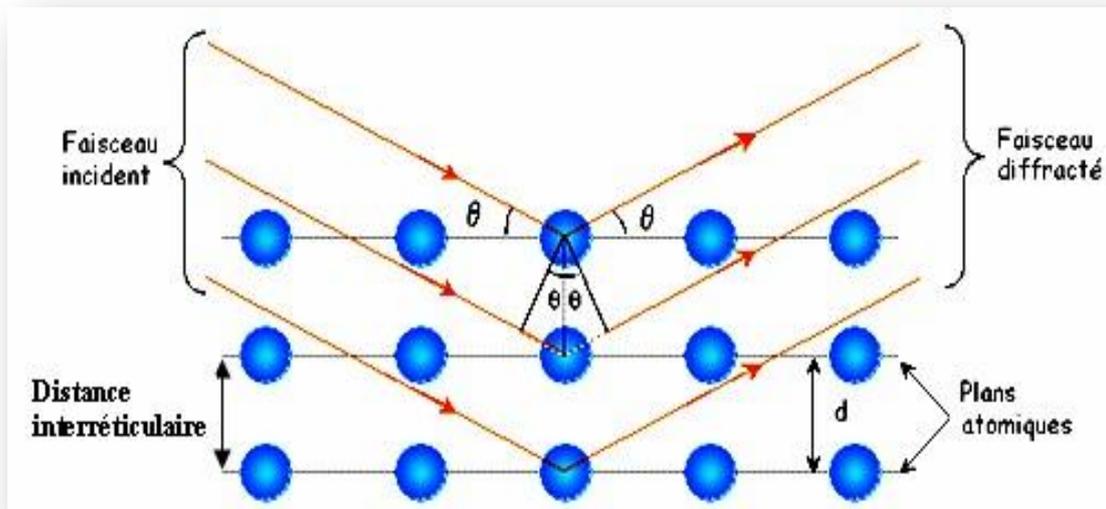


Figure II.3 : principe de la loi de Bragg

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [27] en géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que l'enregistrement est effectué à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible.

### II.2.2.2 Appareil utilisé

L'appareil est un diffractomètre de type **D8 Advance Bruker**, au sein du laboratoire des rayons X de l'Université de Biskra (figure II.4). Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements  $K\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) et, elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40 KV avec une intensité de 40 mA. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^\circ$  pendant un temps de comptage de 2 sec sur un domaine angulaire compris entre  $10^\circ$ - $90^\circ$ .

**Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte** CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation



**Figure II.4 : Le diffractomètre des rayons X**

### **II.2.2.3 Affinement de structure**

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, on procède comme suit :

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

- ✚ On compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les  $d_{hkl}$  correspondantes aux intensités les plus élevées.
- ✚ Indexation du diagramme de diffraction qui consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion, on obtient ainsi une liste des valeurs observées  $d_{hkl}$  associées à leurs intensités.
- ✚ Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme CELREF [28], qui se trouve dans le CD NEXUS.
- ✚ Affinement du profil total en utilisant la méthode de Rietveld.

### II.2.3 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)

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.

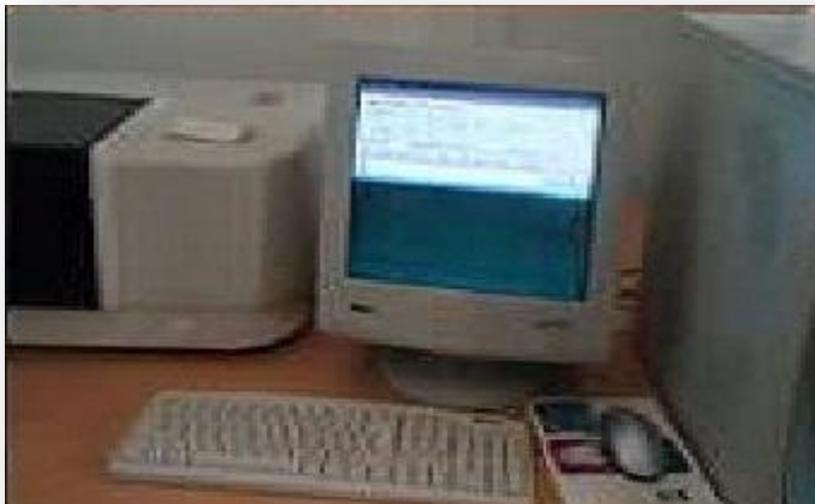
#### II.2.3.1 L'appareillage

L'appareil utilisé est spectromètre à transformée de Fourier **FTIR-Shimadzu 8400S** (figure II.5), dont l'étendue est située entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

(environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



**Figure II.5 : Spectromètre infrarouge IR**

### II.2.4-Analyse Granulométrique laser

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différentes 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 [29].

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

L'appareil de type **Malvern Mastersizer2000/3000** qui peut mesurer des suspensions entre 0.3 à 300  $\mu\text{m}$  (figure II.6)



**Figure II.6: Vue générale de Granulométrie laser**

### II.2.4.1 L'analyse des courbes granulométriques

Pour analyser les échantillons par la granulométrie, il faut d'abord les diluer par l'eau. Comme l'eau provoque une diffraction, on la considère comme un bruit de fond. Donc, dans une première étape, on mesure ce bruit seul et le comparer par les différentes diffractions.

Un rayon laser traverse les particules créent la courbe qui donne la taille des grains et leur distribution volumique.

# Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte

## CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

### II.2.5 Microscopie électronique à Balayage (MEB)

Par l'analyse microstructurale d'un échantillon, on comprend la nature des phases en présence, leurs morphologies, la nature, la densité, la taille des grains et les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines.

#### II.2.5.1 Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

#### II.2.5.2 Appareillage

Le microscope électronique à balayage (XL30-Philips) utilise un faisceau électronique très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène et accéléré par un système de lentilles de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire  $E_p$  variant entre 0 et 100 keV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif). Avant de parvenir à la surface de l'échantillon sous forme d'une sonde électronique de taille  $\Phi$  très réduite, le paramètre  $\Phi$  est très important dans la mesure où il permet la définition de la résolution spatiale du microscope. Dans des conditions optimales de fonctionnement de l'appareil il peut atteindre quelques nanomètres [30]. Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type **JSM.6390LV** (figure II.7).

**Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte** CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation



**Figure II.7 : Microscopie Electronique à Balayage MEB**

## ***Chapitre III :***

*Synthèse et caractérisation de  
l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$  et discussion des  
résultats obtenus*

### III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé l'oxyde mixte de structure pérovskite à base de lanthane LaFeO<sub>3</sub> par la méthode d'humide (sol-gel) à partir des différents d'agent de complexations :

- 1- Synthèse de LaFeO<sub>3</sub> avec l'acide citrique, et avec l'éthanol comme un solvant.
- 2- Synthèse de LaFeO<sub>3</sub> avec Saccharose, et avec l'eau distillée comme un solvant.
- 3- Synthèse de LaFeO<sub>3</sub> avec l'acide citrique, et avec l'eau distillée comme un solvant.
- 4- Synthèse de LaFeO<sub>3</sub> 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 été utilisées des différentes technique 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 LaFeO<sub>3</sub>

#### ➤ La méthode Sol-Gel

Dans ce genre de procédé, très répandu pour synthétiser le composé LaFeO<sub>3</sub>, 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 en 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 LaFeO<sub>3</sub> à de température de l'ordre de 800°C, cette température dépendant de la nature exacte des précurseurs utilisés.

### III.2.1 Synthèse de LaFeO<sub>3</sub> préparé par l'acide citrique, et l'éthanol

Comme un solvant

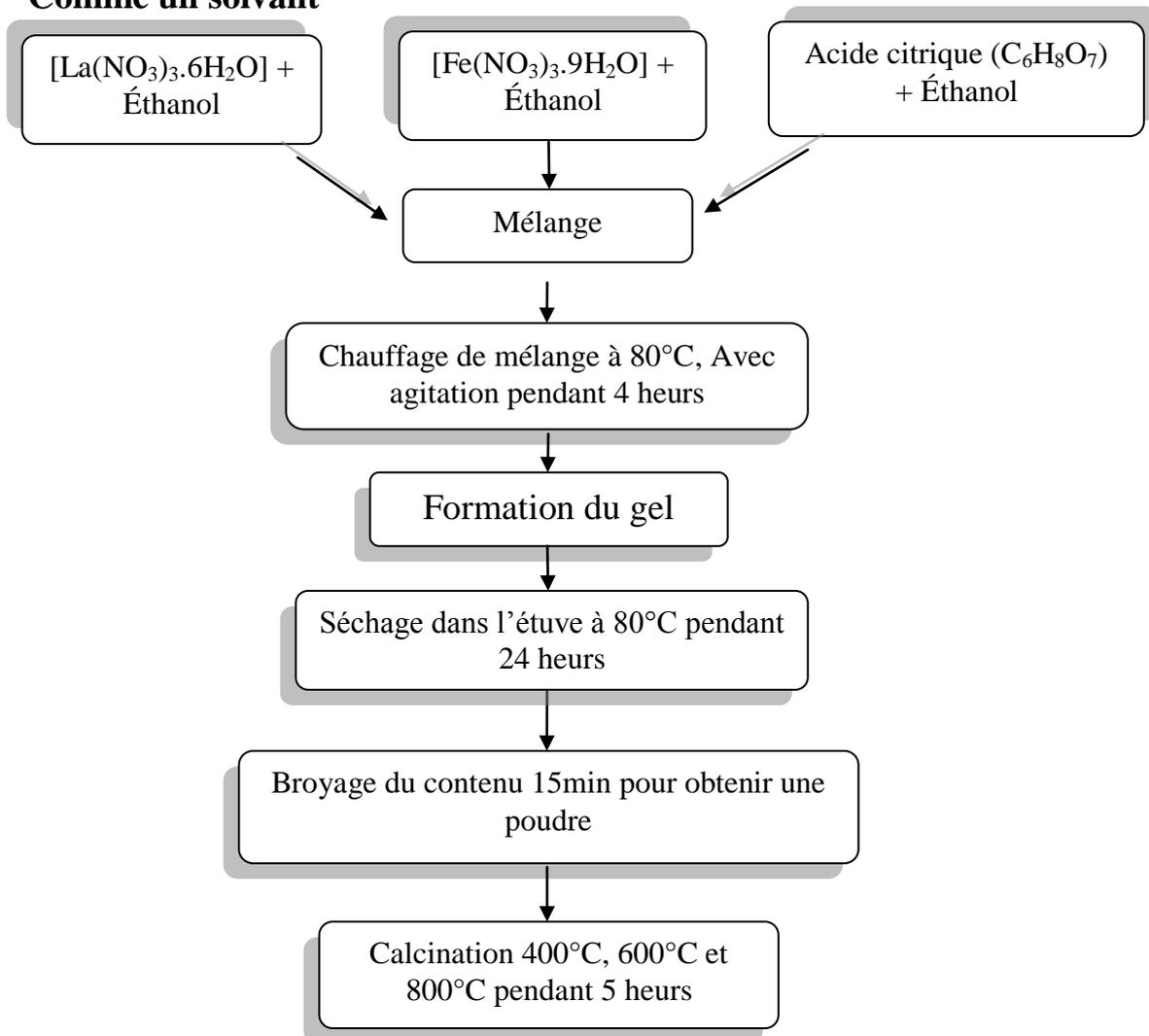
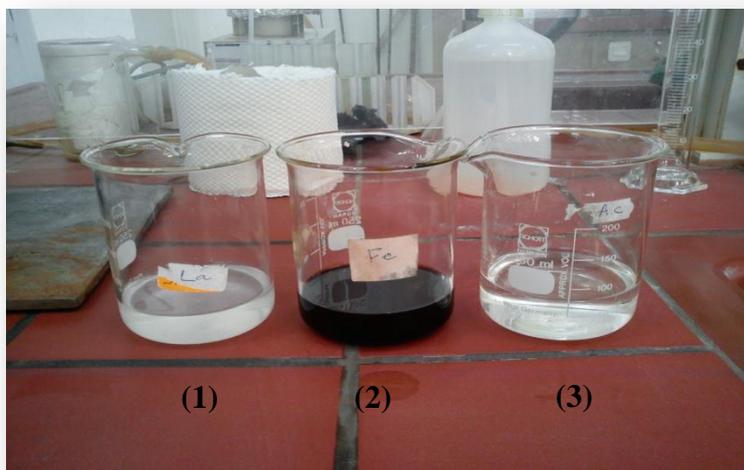


Figure III.1 : Les différentes étapes de synthèse sol-gel

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de l'oxyde $\text{LaFeO}_3$ et discussion des résultats obtenus

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**

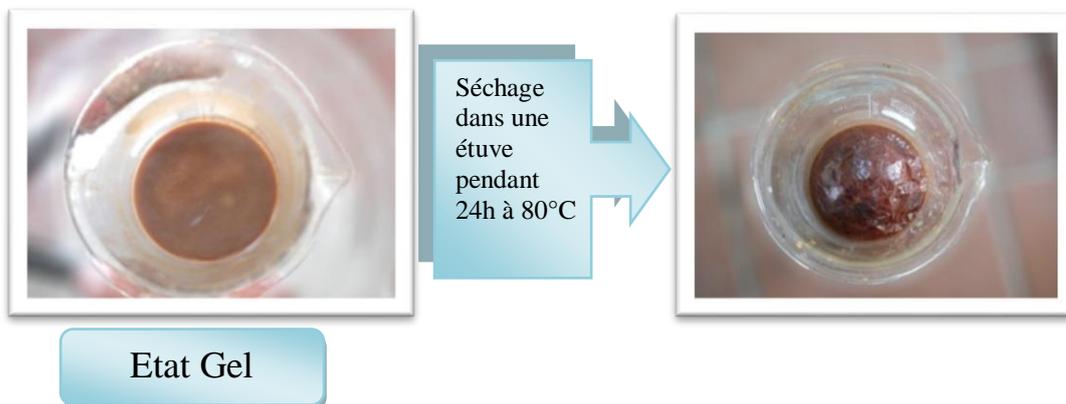
On ajoute le mélange 3 goutte à goutte au mélange (1+2), la solution obtenue est mise sous agitation thermique  $80^\circ\text{C}$  pendant 4heures, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (Gel) (figure III.3). Le gel est placé dans l'étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 24h.

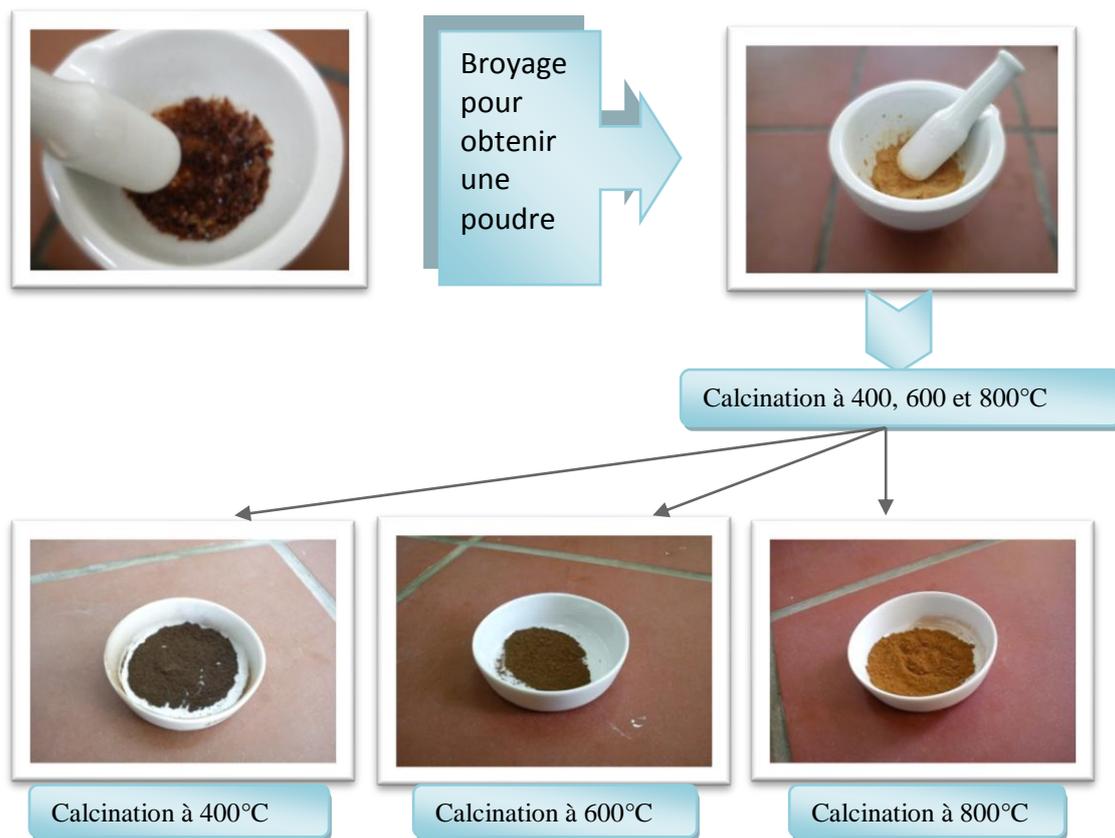
## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de l'oxyde $\text{LaFeO}_3$ et discussion des résultats obtenus

Le précurseur obtenu ensuite broyé et calciné sous air pendant 5h à différents température ( $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ ) (figure III.4).



Figure III.3 procédure de la formation du Gel





**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 $\text{LaFeO}_3$ 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 :

- **Mélange 1 : La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O + Eau distillée**
- **Mélange 2 : Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O + Eau distillée**
- **Mélange 3 : Saccharose + Eau distillée**



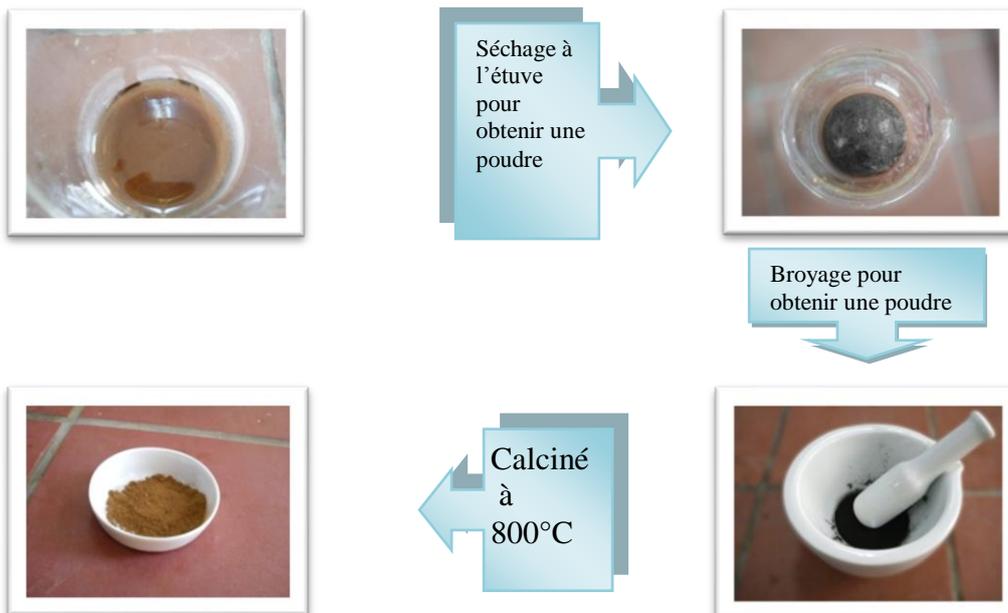
**Figure III.5 : Les trois mélanges de synthèse 2**

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



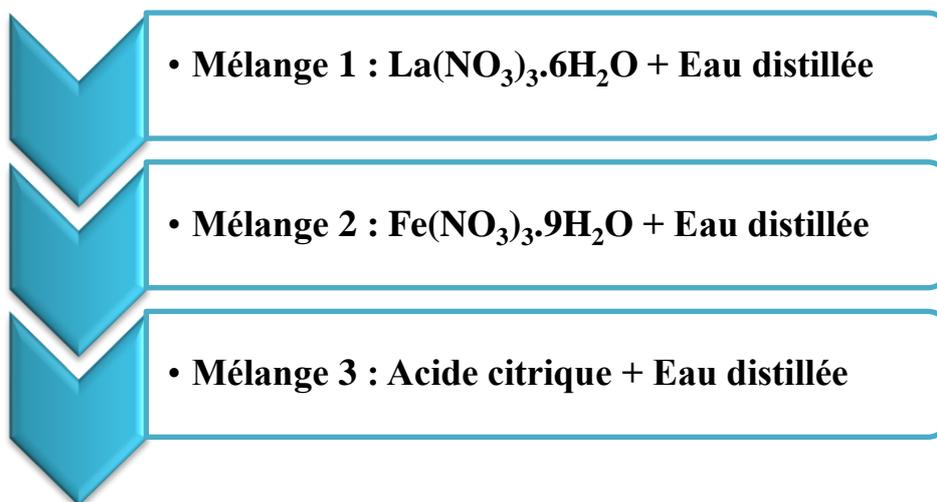
**Figure III.6 Procédure de la formation Gel**

Le précurseur obtenu ensuite broyé et calciné sous air pendant 5h à la température  $800^\circ\text{C}$ .



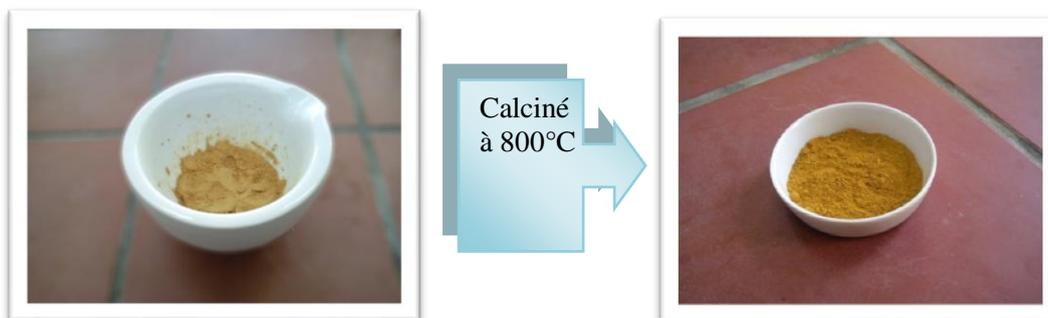
### III.2.3 Synthèse de $\text{LaFeO}_3$ avec l'acide citrique, et l'eau distillée comme un solvant

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



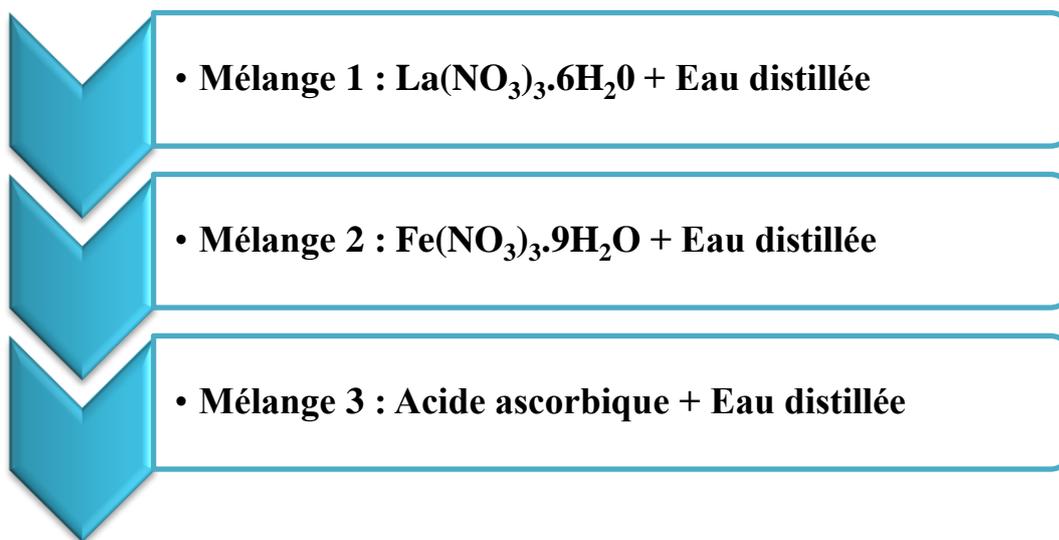
Nous mélangeons les solutions (1+2) et on ajoute goutte à goutte le mélange 3 au mélange (1+2), la solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique  $80^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'un Gel. Puis on le place dans une étuve pendant 24h à  $90^\circ\text{C}$ .

Le précurseur obtenu ensuite broyé et calciné sous air pendant 5h à la température  $800^\circ\text{C}$ .

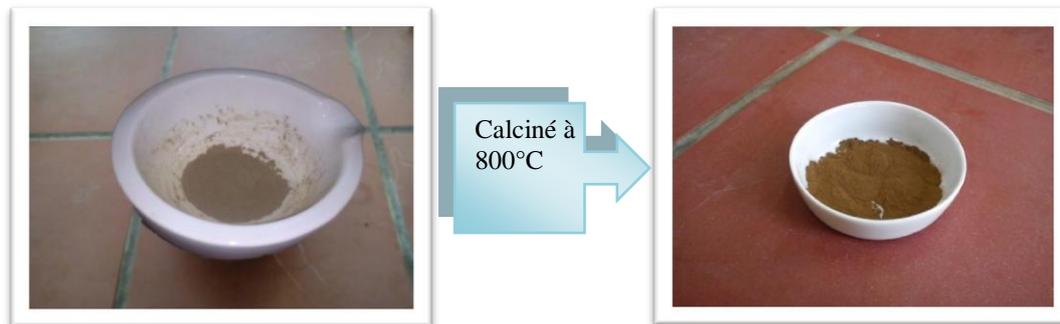


### **III.2.4 Synthèse de LaFeO<sub>3</sub> avec l'acide ascorbique, et l'eau distillée comme un solvant**

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 [La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O], [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O] et l'acide ascorbique (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) 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 80-90°C jusqu'à l'obtention d'un Gel. Puis on le placé dans une étuve à T=90°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.



### III.3 Méthodes de caractérisation des poudres $\text{LaFeO}_3$

Les caractéristiques de la poudre  $\text{LaFeO}_3$  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  $\text{LaFeO}_3$  :

**E1** : préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol, calciné à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 heures.

**E2** : préparé par saccharose dans le solvant l'eau distillée, calciné à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 heures.

**E3** : préparé par l'acide citrique dans le solvant l'eau distillée, calciné à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 heures.

**E4** : préparé par l'acide ascorbique dans le solvant l'eau distillée, calciné à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 heures.

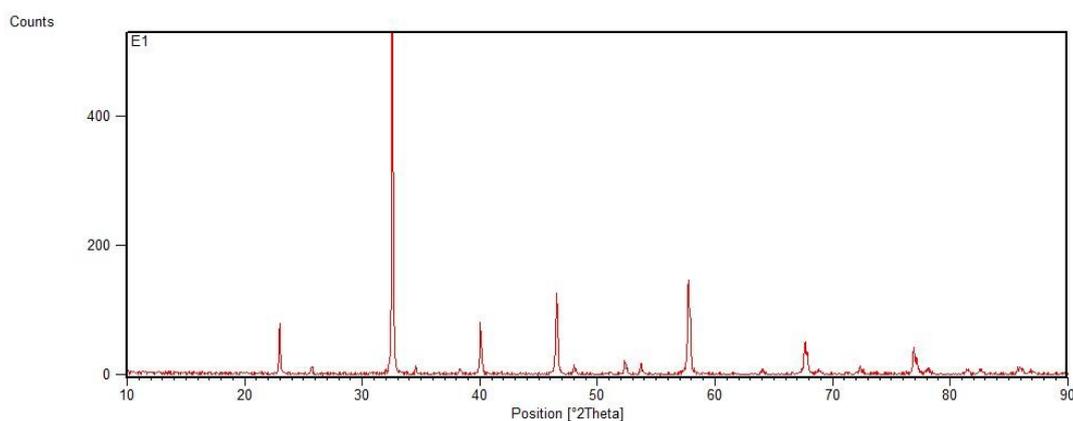
**E5** : préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol, calciné à  $600^\circ\text{C}$  pendant 5 heures.

**E6** : préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol, calciné à  $400^\circ\text{C}$  pendant 5 heures.

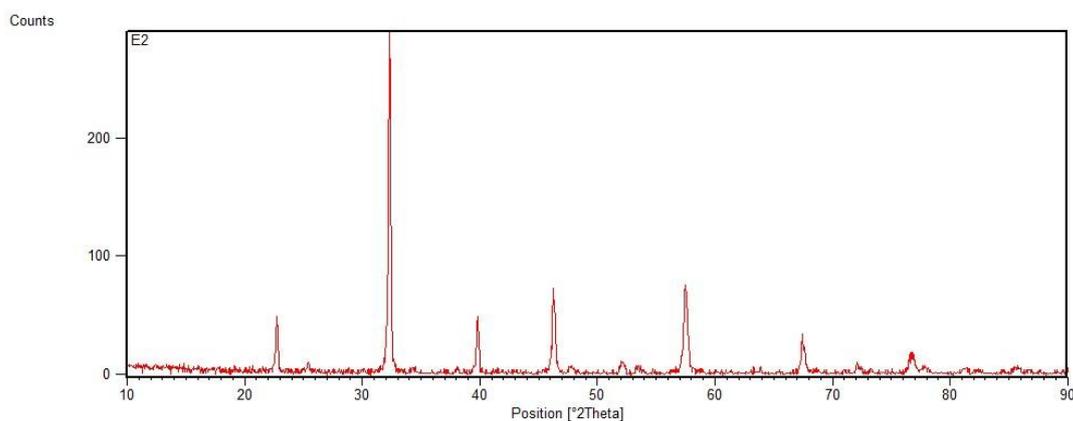
## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> et discussion des résultats obtenus

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  $K\alpha$  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°.

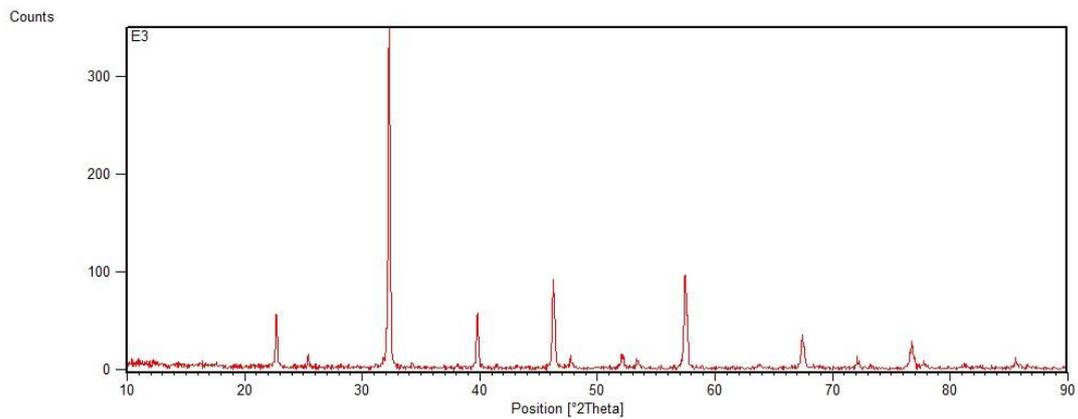
Les figures III. (7, 8, 9, 10) présentent les diffractogrammes des échantillons préparés par des agents de complexation différents et calcinés à 800°C.



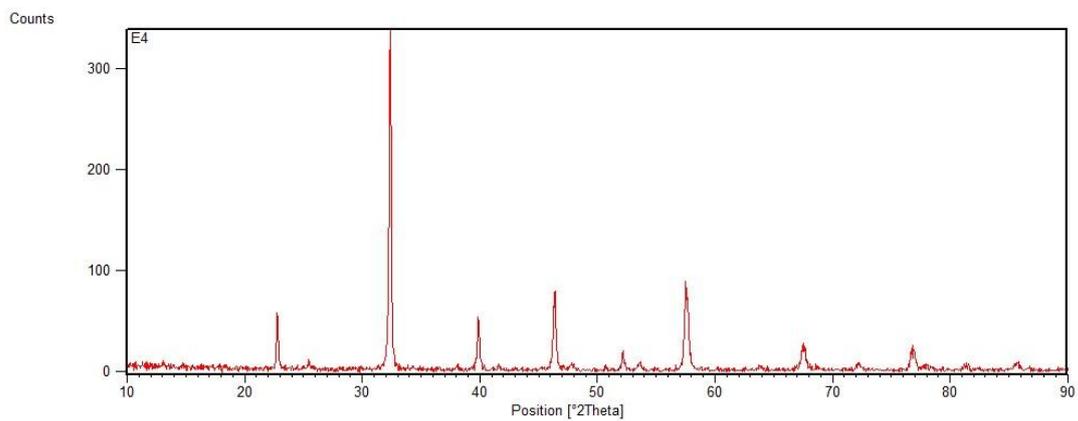
**Figure III.7** Diffractogramme de l'échantillon *E1*



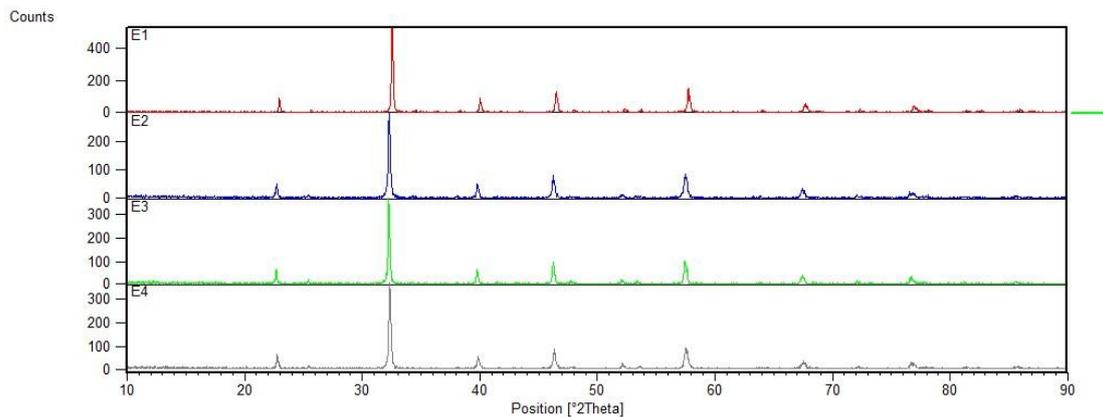
**Figure III.8** Diffractogramme de l'échantillon *E2*



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



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



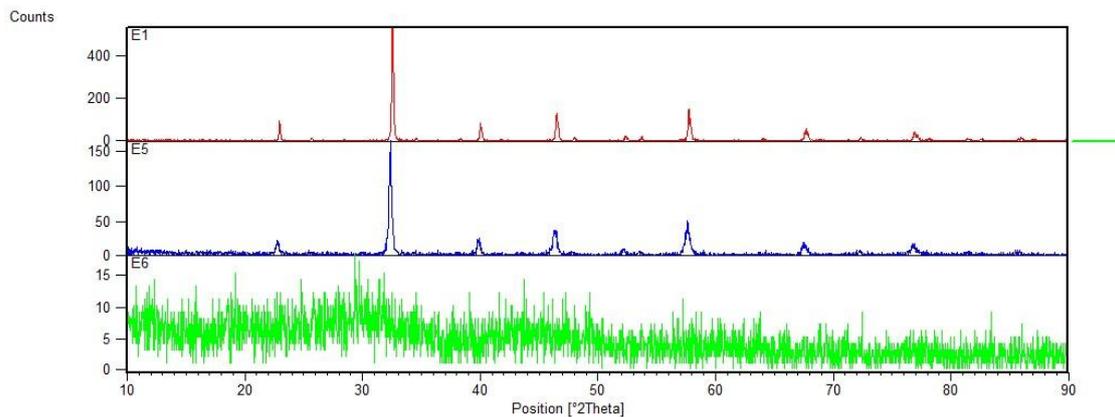
**Figure III.11** Diffractogrammes de diffraction des rayons X des quatre échantillons (*E1*, *E2*, *E3* et *E4*) calciné à 800°C

Les valeurs observées de  $2\theta$  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  $\text{LaFeO}_3$  (*E1*, *E2*, *E3* et *E4*) ou le système de cristallisation de cette pérovskite est orthorhombique avec un groupe d'espace *Pnma* et paramètres  $a=5.5669 \text{ \AA}$ ,  $b=7.8547 \text{ \AA}$  et  $c=5.5530 \text{ \AA}$  ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ).

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> et discussion des résultats obtenus

Date: 12/05/2014 Time: 12:42:25	File: 1 à 800°C
<b><u>Name and formula</u></b>	
Reference code:	00-037-1493
Common name:	lanthanum orthoferite
PDF index name:	Iron Lanthanum Oxide
Empirical formula:	FeLaO <sub>3</sub>
Chemical formula:	FeLaO <sub>3</sub>
<b><u>Crystallographic parameters</u></b>	
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 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	242,81
Z:	4,00
RIR:	-
<b><u>Subfiles and Quality</u></b>	
Subfiles:	Inorganic Corrosion Common Phase NBS pattern
Quality:	Star (S)
<b><u>Comments</u></b>	
Color:	Dark brown
Sample preparation:	A stoichiometric mixture of La(OH) <sub>3</sub> and Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> was heated (day each at 1200° and 1350°.
Structure:	The structure was qualitatively determined by Geller and Wood

Figure III.12 Fiche ASTM (logiciel X'pert Highscore) de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub>



**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 calcinées à 400°C avec ceux des échantillons calcinées à 600 et 800°C. Tandis que les derniers indiquent la présence d'une seule phase pure pérovskite LaFeO<sub>3</sub>. 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 LaFeO<sub>3</sub> 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.

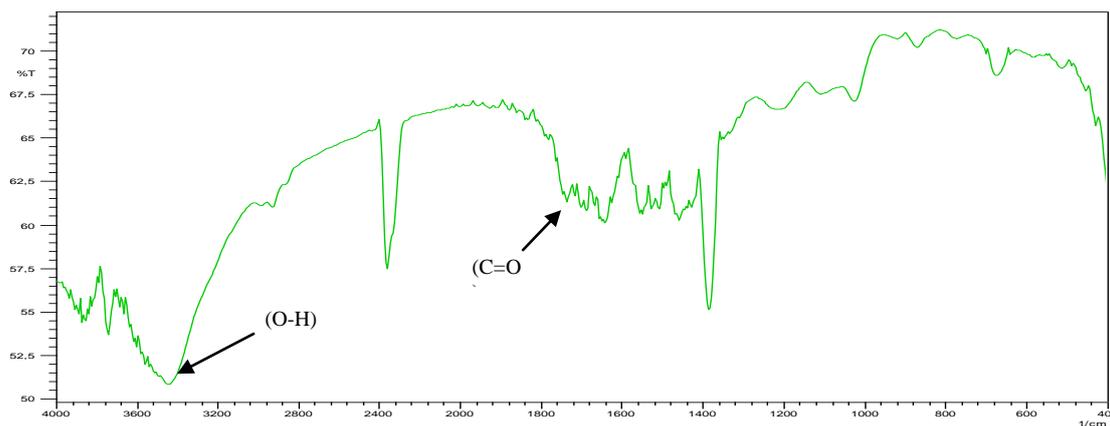
*E2* : préparé par le Saccharose, et avec l'eau distillée comme un solvant.

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

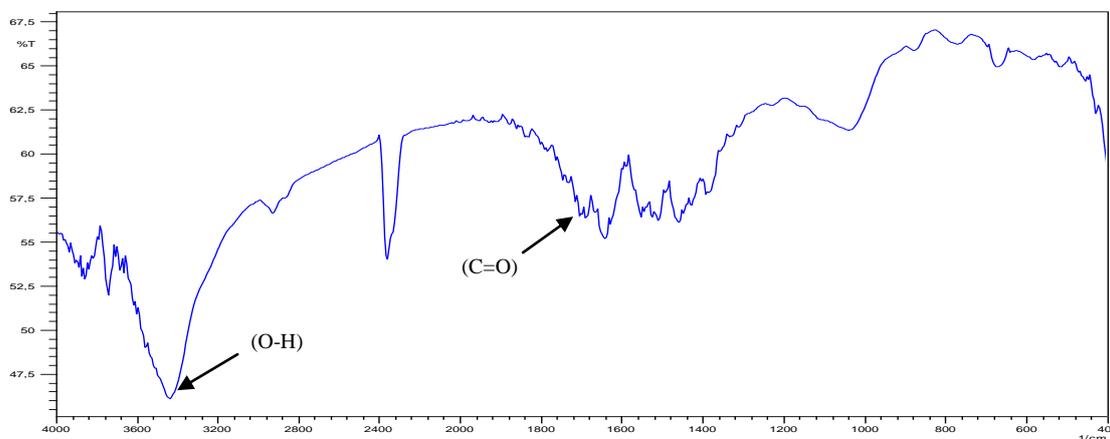
## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> et discussion des résultats obtenus

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

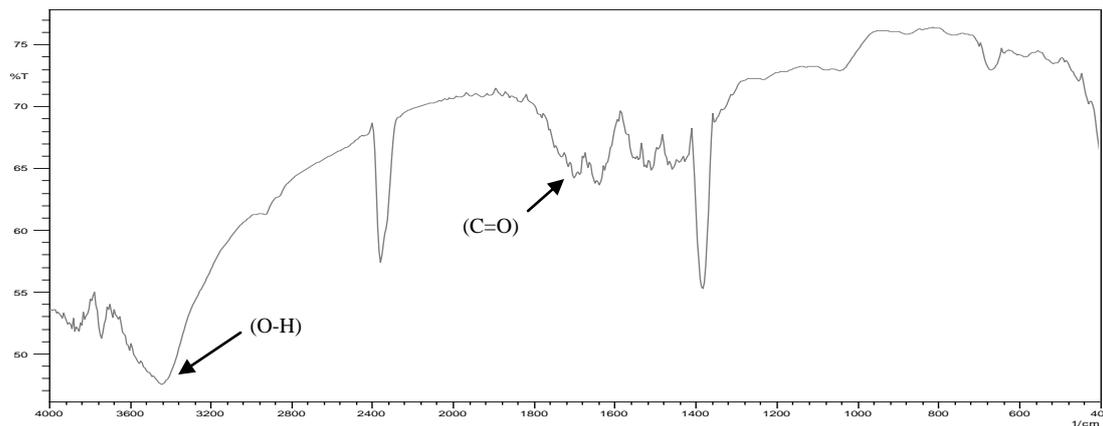
Les spectres infrarouges en transmission ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de Fourier (FT-IR 8400s Shimadzu). La technique de granulé de KBr a été utilisée par 1 mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr. Les spectres infrarouges des 4 échantillons (**E1**, **E2**, **E3** et **E4**) avant calcination sont représentés sur les figures suivantes :



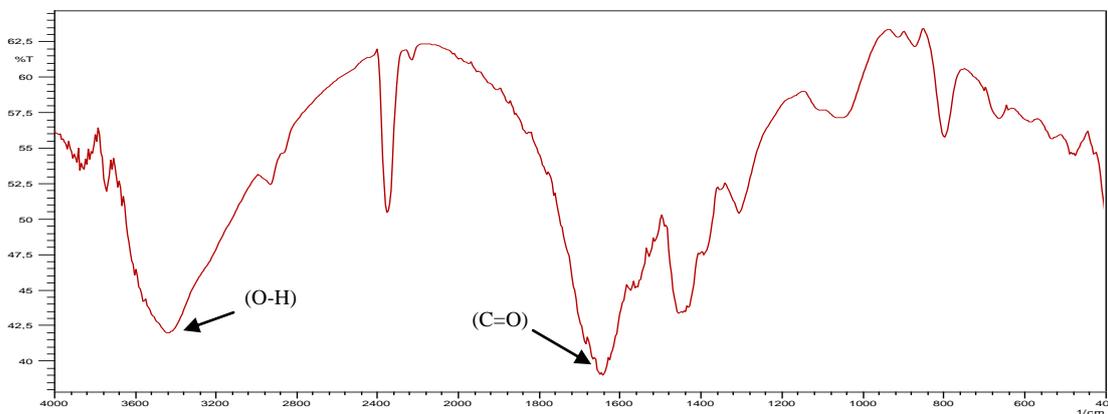
**Figure III.14** Spectre infrarouge de l'échantillon (**E1**) avant calcination



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



**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 :  $3450\text{ cm}^{-1}$ . La large bande évidente apparaitre à environ  $3450\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration d'élongation d'hydroxyde (O-H) de l'eau absorbée par les molécules [31]. 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  $1670\text{ cm}^{-1}$  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. Et on observe aussi une bande intense vers  $1330\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$  et vers

### CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de l'oxyde LaFeO3 et discussion des résultats obtenus

1280-1380  $\text{cm}^{-1}$  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 :

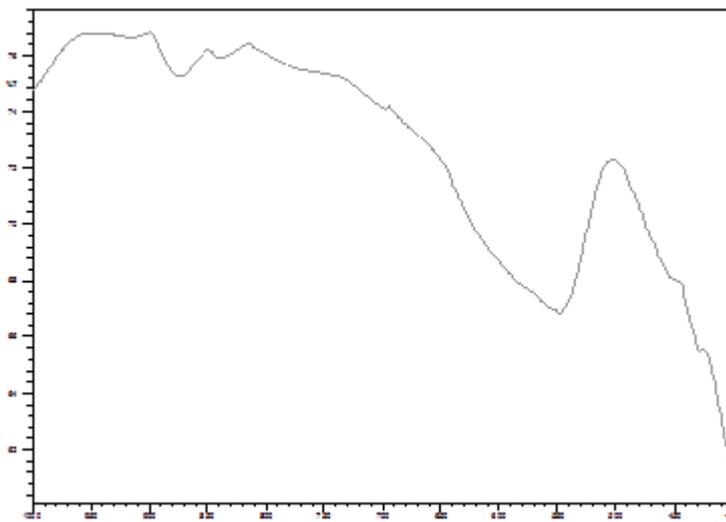


Figure III.18 Spectre infrarouge de l'échantillon (*E1a*) calciné à 800°C

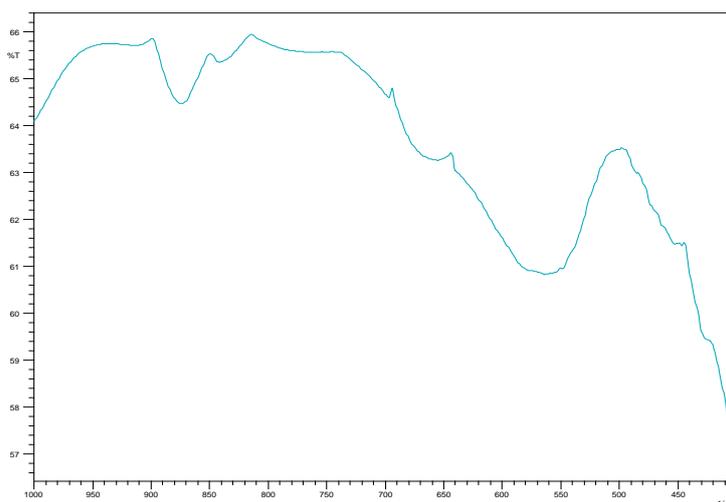


Figure III.19 Spectre infrarouge de l'échantillon(*E1b*) calciné à 600°C

# CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de l'oxyde $\text{LaFeO}_3$ et discussion des résultats obtenus

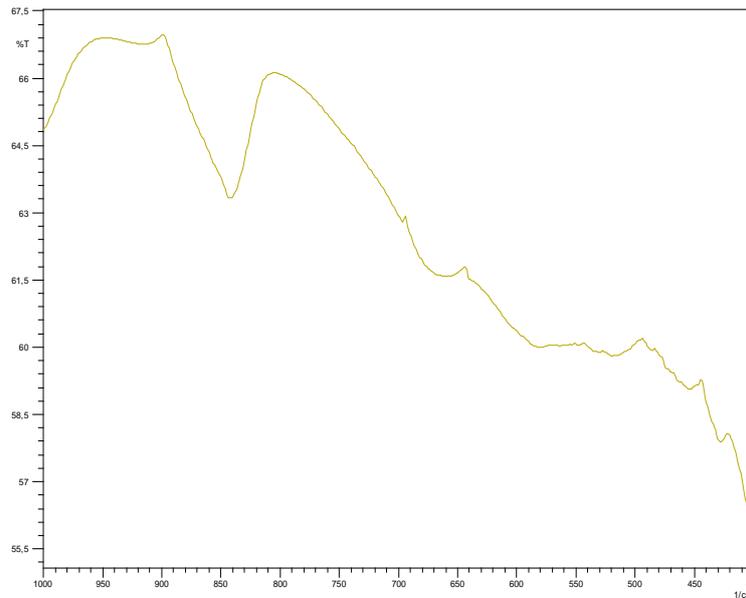


Figure III.20 Spectre infrarouge de l'échantillon (*E1c*) calciné à  $400^\circ\text{C}$

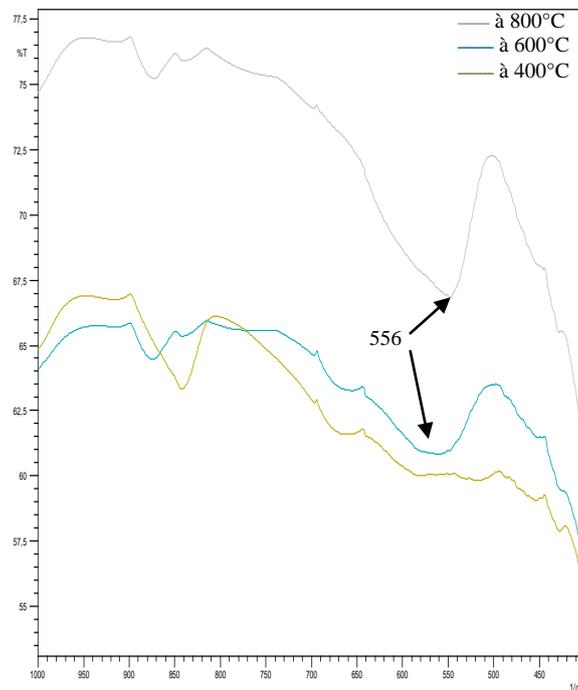
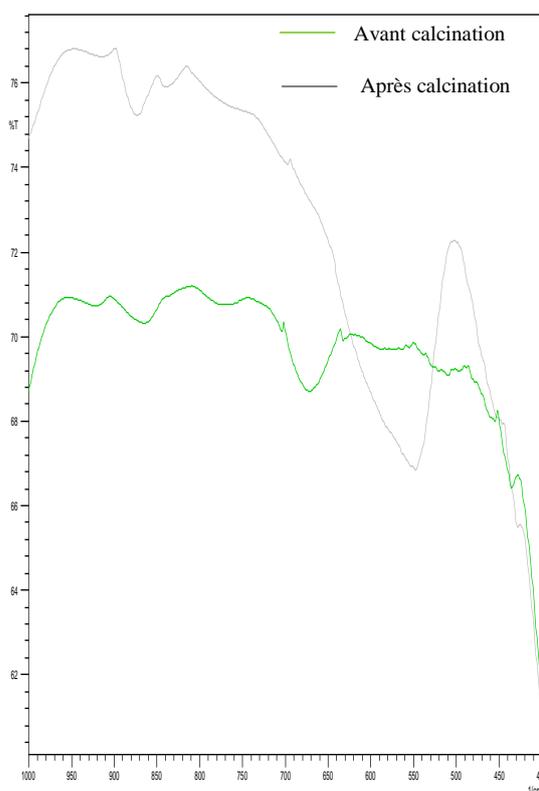


Figure III.21 Spectres infrarouges des échantillons (*E1a*, *E1b*, *E1c*) calcinés aux températures  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$

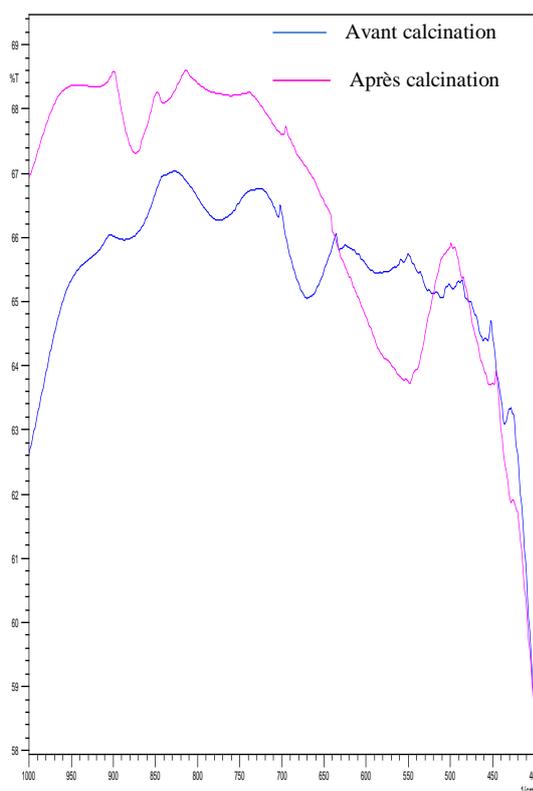
## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> et discussion des résultats obtenus

Les spectres infrarouges des échantillons calcinés à 600 et 800°C montrent une bande fine d'absorption de valeur environ 556 cm<sup>-1</sup> attribuée aux vibrations de la liaison Fe-O dans la pérovskite LaFeO<sub>3</sub> [32].

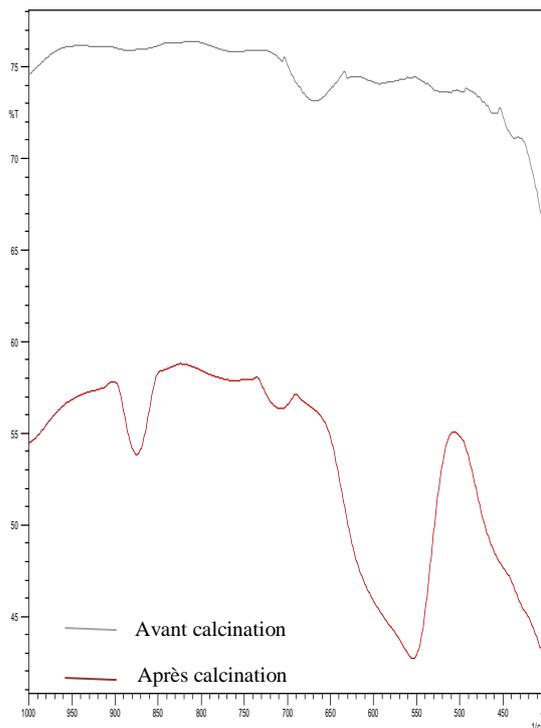
Les spectres infrarouges des échantillons préparés par différents agents de complexations avant et après calcination sont représentés sur les figures suivantes :



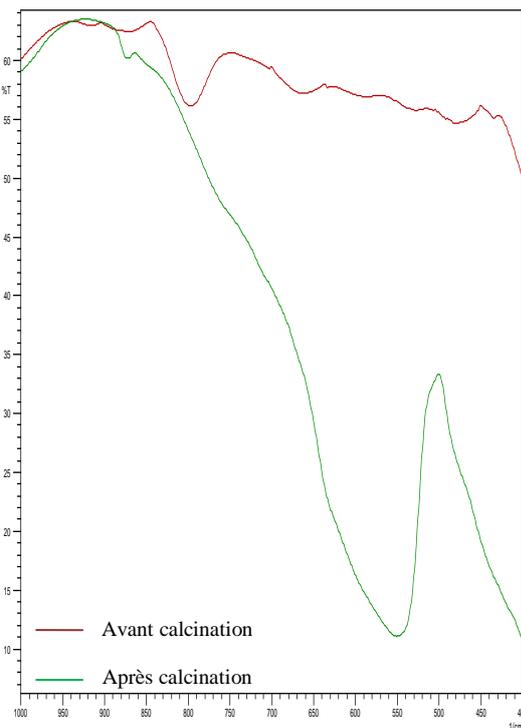
**Figure III.22** Spectre infrarouge de l'échantillon E1 avant et après calcination



**Figure III.23** Spectre infrarouge de l'échantillon E2 avant et après calcination



**Figure III.24** Spectre infrarouge de l'échantillon E3 avant et après calcination



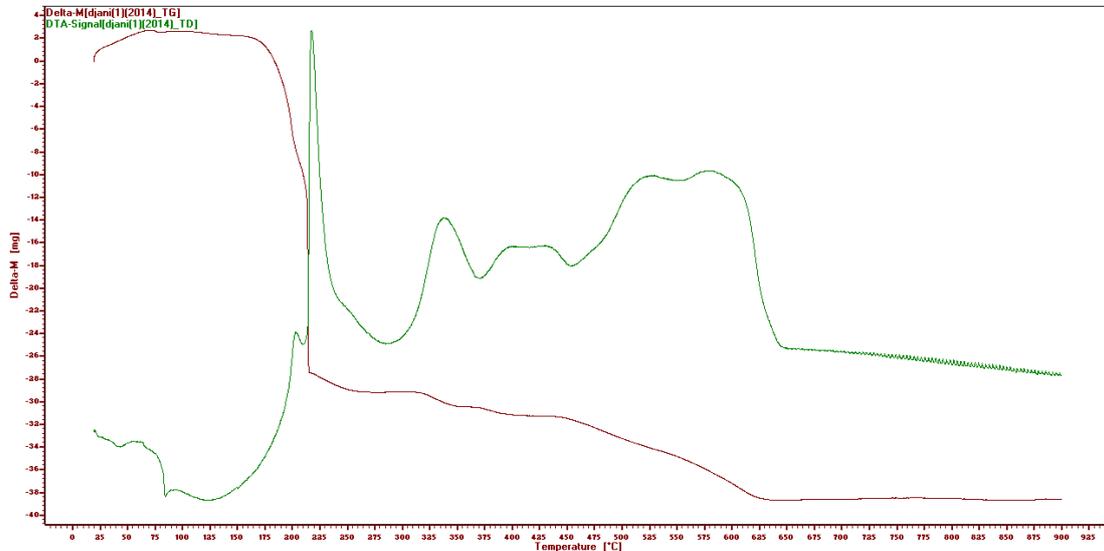
**Figure III.25** Spectre infrarouge de l'échantillon E4 avant et après calcination

Les spectres infrarouges de ces quatre échantillons après calcination à 800°C montrent une bande d'absorption de valeur environ 556 cm<sup>-1</sup> attribuée aux vibrations de la liaison Fe-O dans la pérovskite LaFeO<sub>3</sub> [32], par rapport les spectres infrarouge 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 LaFeO<sub>3</sub> 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) :



**Figure III.26 Thermogrammes ATG-ATD de l'échantillon E1**

La courbe (ATG.ATD) du précurseur LaFeO<sub>3</sub> pendant le processus de perte de poids peut être partagée 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 [33] 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 [34-35].

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 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> désordonnée [36].

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.

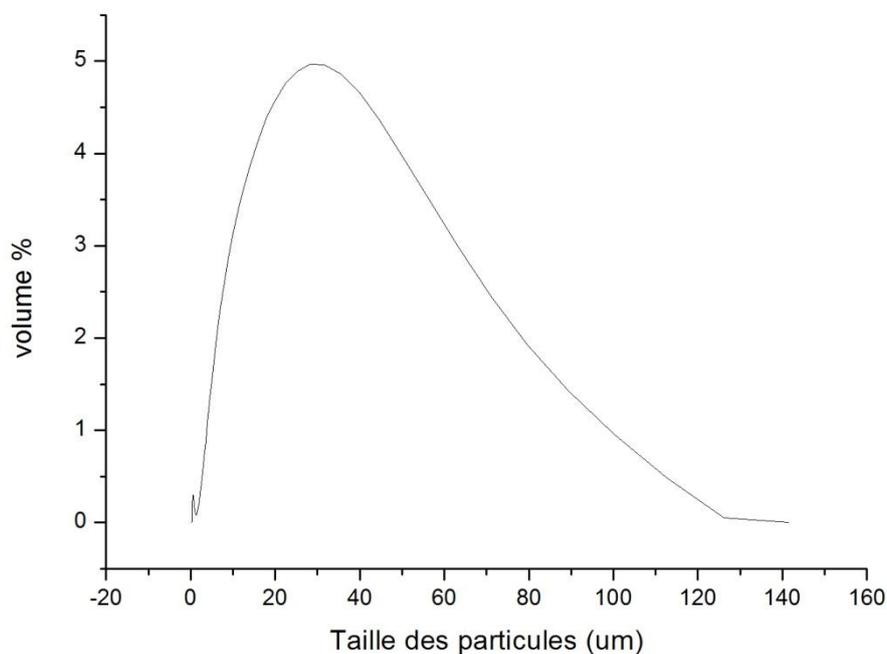
Une dernière partie de perte de poids comprise entre 450 à 640°C a été détecté, représente une perte de masse relativement faible de (6%) environ. Elle est accompagnée d'un petit pic exothermique qui peut être attribuée à la formation du cristal LaFeO<sub>3</sub>. Ce processus correspond très probablement à une perte de l'oxygène ayant pour résultat la recristallisation progressive du produit final de la pérovskite LaFeO<sub>3</sub> [37]. Les résultats obtenus de l'analyse thermique en accord avec les résultats DRX et FTIR qui on a discutés. Il n'ya 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 LaFeO<sub>3</sub> on été choisies dans le but de montrer l'influence de l'agent de complexations sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser.

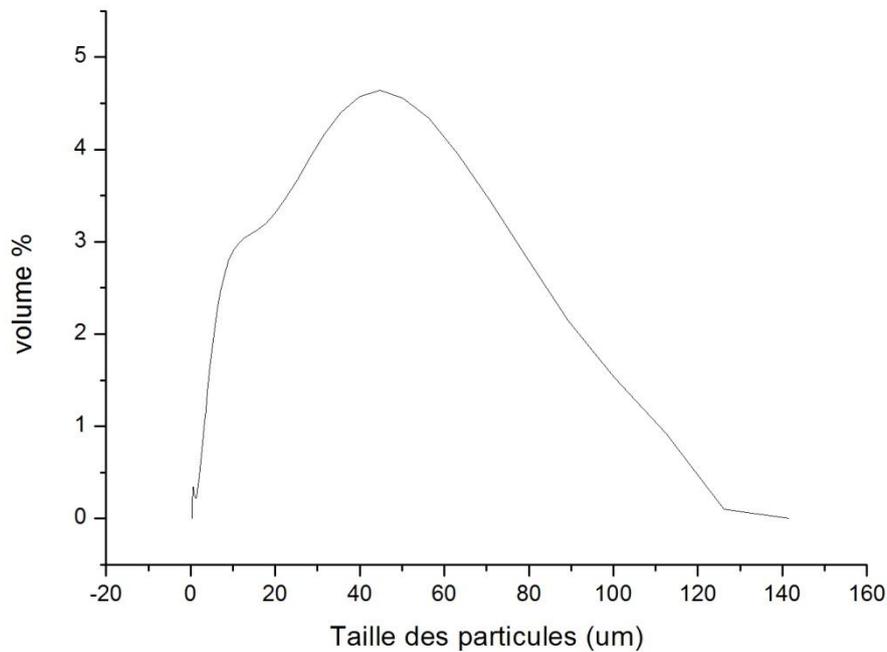
A l'issue de la calcination à 800°C la poudre a été dispersée dans l'eau déionisée dans un bécher sous agitation magnétique et combinée aux ultrasons pendant 15 minutes.

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



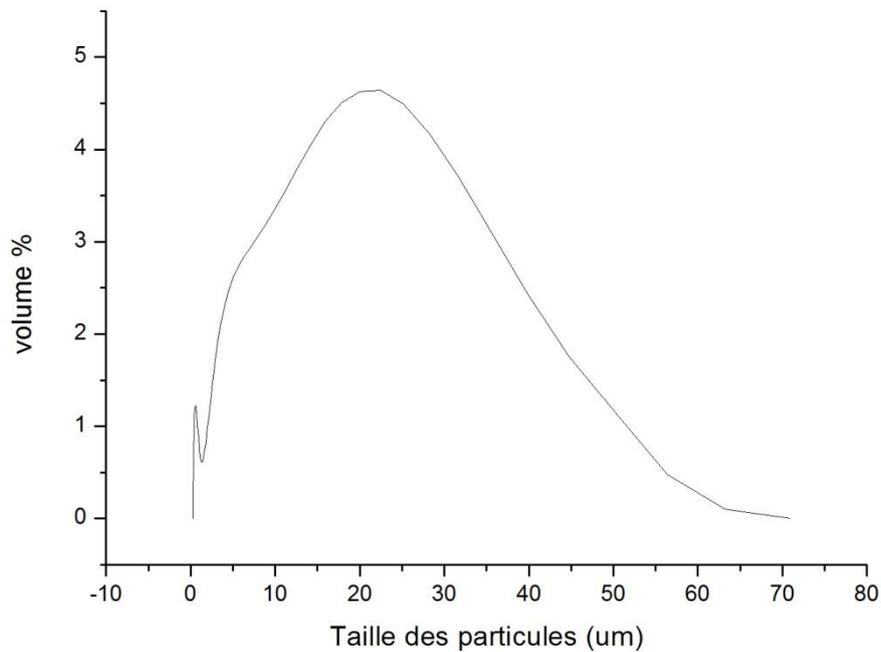
**Figure III.27 Distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol**

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.



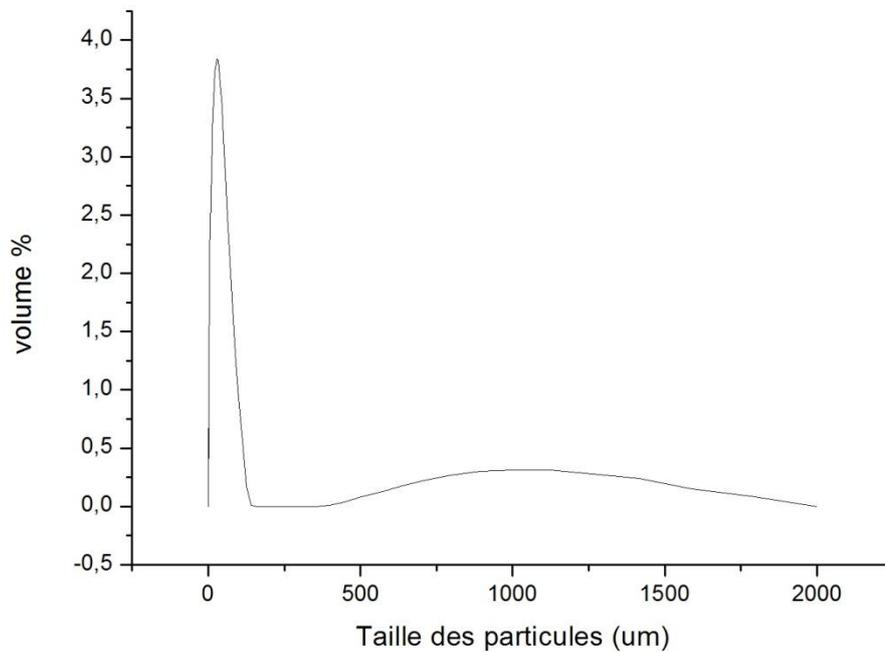
**Figure III.28 Distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> préparé par le saccharose dans le solvant l'eau**

La distribution des diamètres moyens des grains du LaFeO<sub>3</sub> préparé par le saccharose dans le solvant l'eau, présente deux populations, le premier mode représente le pic est centre 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 44.774 μm.



**Figure III.29 Distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> préparé par l'acide citrique dans le solvant l'eau**

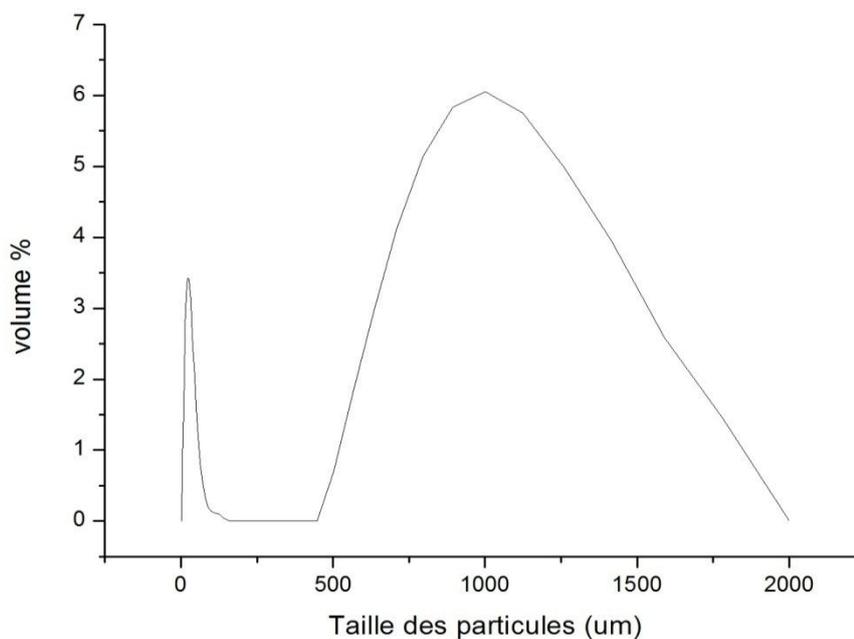
La distribution des diamètres moyens des grains du LaFeO<sub>3</sub> préparé par l'acide citrique dans le solvant l'eau, présente deux populations, le premier mode représente le pic est centre à 1.23% de la distribution volumique est 0.564 μm, il suit le deuxième mode de 4.64% uniquement de la distribution dont le diamètre des particules est 22.44 μm.



**Figure III.30 Distribution granulométrique de l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$  préparé par l'acide ascorbique dans le solvant l'eau**

La distribution des diamètres moyens des grains du  $\text{LaFeO}_3$  préparé par l'acide ascorbique dans le solvant l'eau, présente trois populations, le premier mode représente le pic est centre à 0.67 % de la distribution volumique est 0.564  $\mu\text{m}$ , il suit le deuxième mode dont le maximum est de 3.84% de la distribution dont le diamètre des particules est 28.251 $\mu\text{m}$ , en fin le troisième mode est centre à 0.31% représente la distribution volumique de diamètres 1002.374  $\mu\text{m}$ .

La figure (III.31) présente la distribution des tailles des grains de l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$  préparé par l'acide citrique, dans le solvant éthanol, calciné à 600°C :



**Figure III.31 Distribution granulométrique de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> préparé par l'acide citrique dans le solvant éthanol calciné à 600°C**

La distribution des diamètres moyens des grains du LaFeO<sub>3</sub> 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 de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> et discussion des résultats obtenus

Tableau 5 : 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 inférieure à celle de LaFeO<sub>3</sub> synthétisé par l'acide citrique dans solvant méthanol 45µm [38]. Mais la distribution de l'échantillon préparé par l'acide citrique dans solvant éthanol est plus homogène (28.25 µm).

# *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  $\text{LaFeO}_3$ ; nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes:

- ❖ L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase du système  $\text{LaFeO}_3$  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 ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) 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  $\text{LaFeO}_3$  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  $\text{LaFeO}_3$  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 observées vers  $556\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence qui indique la formation de la liaison Fe-O dans tous les échantillons de l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$  élaborée dans les deux solvants (éthanol-eau) à différentes températures de calcination ( $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ ) et différents agents de complexations pour former la structure pérovskite.

Enfin tous ces résultats que nous venons de vous 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.



*Références bibliographies*

## Bibliographie

- [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 MentouriConstantine. (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.
- [9] H. F. Kay. *Acta Cryst.*, Vol 1, p229, (1948).
- [10] B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, Vol 100, p745, (1955).
- [11] E. Boucher (2002). Thèse doctorat, Université de Lyon, N°02 ISAL 0088.
- [12] K. Kakegawa, J. Mohria. *Solid State. Communication* 24, p.769-772, 1977.
- [13] V.M. Goldschmidt, *matemat. Naturvid, Klass.*, N°2 (1926)
- [14] L. Pauling. *The nature of chemical bonds.* New York: Cornell University Press, p267, 1967.
- [15] E.J. Baran, P. J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56 (1968) 11.
- [16] S. Geller, E.A. Wood, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 563.
- [17] O. Madler, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [18] O. Madler, R. Roy, *The major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [19] Site internet, <http://www.Empa-perovskite.com>, Materials Science & Technology.
- [20] L. Smart et E. Moore, *Introduction à la Chimie du Solide*, Masson Paris (1997)
- [21] Abdelhadiaydi, *Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$  (M=Ba, Ca)*, thèse doctorat, Bordeaux 1. 2005
- [22] H. Mostaghaci, R.J. Brook, *Kinetics of Hot-Pressing of  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics*, *Br. Ceram. Trans. J.*, 84, p203, (1985).

- [23] B.V. Tilak, R.S.Y. Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry », Ed Plenum press New York (1982).
- [24] P. Miquel « Réduction catalytique de NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base de pérovskite », Université de Lille 1. (2009).
- [25] M. Muhammed, Y. Zhang, S. Andersson, Applied Catalysis B: Environmental 6 (1995) 325-337.
- [26] K. UCHINO, S. HIROSE, Loss mechanisms in piézoeléctrics: How to measure different losses separately. IEEE transactions on ultrasonics, ferroeléctrics, and feruency control, vol48, NO 1, (2001).
- [27] U.D. Altermatt and I. D. Brown, ActaCryst, A34 (1987).
- [28] G. Cizeron. Le frittage sous son aspect physico-chimique. L'industrie céramique, vol611, No 10, p 713-729, (1968).
- [29] J.L. Chermant « caractérisation des poudres et des céramiques » forceram .Hermés (1992). 264
- [30] HENDRIX (W.P.) ORR (C), 1972. Automatic sedimentation jize analysis instrument. In: particle Size Analysis, M.J. Graves and S.L. Wyatt-Sargent Eds. London.
- [31] T. Yosuke. S. Hiromi. N. Kazuya. S. Wataru. S. Yoshiyuki. Mater. Res. Bull. 41 (2006) 834.
- [32] K. Maths. M. Aleksander. B. Pedro. B. Lars. Solid. State Ionics 176(2005)2971.
- [33] P. Duran, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure, J. Eur, ceram. soc. 24(2004) 2619.
- [34] Z. Marcos, L. David. chem. Mater. 12(2000)2763.
- [35] P. Irena. M. Darko, D. Miha, chem. Mater, 17(2005)2953.
- [36] N. Serpone, E. Pellizzetti, Photocatalysis: Fundamental and Applications, Wiley Publisher, 1989, p. 1.
- [37] N. Yoshio. K. Mitsou. N. Junichi. J. Phys, chem. B. 102( 1998) 10279.
- [38] BENSAAIDA Baraa, « Synthèse et caractérisation d'un oxyde de structure pérovskite LaFeO<sub>3</sub> », Mémoire de master, Université med khider BISKRA, (2013)

## 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 / O<sub>2</sub>) 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 LaFeO<sub>3</sub>. 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 H<sub>2</sub>O 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 :** LaFeO<sub>3</sub>; 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 / O<sub>2</sub>) 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 LaFeO<sub>3</sub>. 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 H<sub>2</sub>O but is more homogeneous of the solvent ethanol, and therefore higher specific surface area which affects the catalytic activity of the system.

**Keywords:** LaFeO<sub>3</sub>, perovskite, synthesis by sol-gel, XRD, IR, thermal analysis.

## 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 / O<sub>2</sub>. في هذا العمل نتطرق الى دراسة تأثير شروط التحضير من الحرارة، المذيب المناسب و عامل التخلب على خصائص الاكاسيد LaFeO<sub>3</sub>. 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, LaFeO<sub>3</sub> , تركيب Sol-gel، الأشعة السينية ، التحليل الحراري.