



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de Sciences de la matière
Filière de chimie
Chimie des matériaux
Réf. :

Présenté et soutenu par :

Guesmia Kaouthar

Saadi Amina

Elaboration et Caractérisation Des Oxydes de Type Pérovskite $XFeO_3$ Dopés.

Jury :

Mr	Belaidi Houmam	M.C.B	Université Mohamed khider Biskra	Président
Mme	Djoudi Lynda	M.C.B	Université Mohamed khider Biskra	Rapporteur
Mme	Abba Malika	M.C.A	Université Mohamed khider Biskra	Examinateur

Année universitaire : **2020/2021**

Remerciement

*Nous remercions **ALLAH** tout puissant de nous avoir donnée la force et le courage pour réaliser ce travail.*

*Nos plus vifs remerciements s'adressent à Madame **DJOUDI LYNDA** (M.C.B à l'université de Biskra), qui nous a assurées l'encadrement avec compétence et responsabilité, ainsi que pour la confiance qu'elle nous a accordées et pour son soutien.*

*On tient à remercier également les membres du jury **Monsieur Belaidi Houmam** et **Madame Abba Malika** pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce modeste travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

Nous associons à ces remerciements l'ensemble de personnel des laboratoires de chimie, pour l'aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à notre disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

A tous pour tout merci

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Introduction générale.....1

CHAPITRE I : Étude Bibliographique

I.1. Introduction.....3

I.2. Généralités sur les oxydes mixtes.....3

I.3. Généralités sur la structure pérovskite4

 I.3.1 Introduction.....4

 I.3.2. Description générale de la structure pérovskite.....5

 I.3.3.Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite.....6

 I.3.4. Facteurs de stabilité de structure pérovskite.....7

 I.3.4.1.Ionicité des liaisons anions-cations7

 I.3.4.2.Facteur de tolérance de Goldschmidt.....7

I.4. Type de pérovskite.....8

 I.4. 1. Pérovskite tétragonale 8

 I.4. 2. Pérovskite Rhomboédrique8

 I.4. 3. Pérovskite Orthorhombique9

 I.4. 4. Pérovskite monoclinique et triclinique9

 I.4. 5. Polymorphisme9

I.5. Propriétés des oxydes pérovskites et leurs applications.....9

 I.5.1. Propriétés électriques10

 I.5.2. Propriétés catalytiques10

 I.5.3. Propriétés photocatalytique.....10

I.6. Généralités sur l'oxyde de type pérovskite BaFeO ₃ (BFO).....	11
---	----

Références bibliographiques.....	13
---	-----------

CHPITRE II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Les méthodes de synthèse.....	16
-------------------------------------	----

II.2. La méthode sol-gel.....	16
-------------------------------	----

II.2.1. Description du procédé.....	16
-------------------------------------	----

II.2.2. Principe du procédé sol-gel	16
---	----

II.2. 3. Terminologie et définitions	17
--	----

II.2. 4. Catégories du procédé sol-gel.....	18
---	----

II.2.4.1. La voie polymère	18
----------------------------------	----

II.2.4.2.La voie alcoxyde	19
---------------------------------	----

II.2. 5. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel.....	19
--	----

II.3. Les méthodes de caractérisations.....	20
---	----

II.3. 1. Diffraction des rayons X (DRX).....	20
--	----

II.3. 1.1. Principe.....	21
--------------------------	----

II.3. 1.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	22
---	----

II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	23
---	----

II.3.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	24
--	----

II.3.3.1 Principe.....	24
------------------------	----

Références bibliographiques.....	26
---	-----------

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ $0 \leq x \leq 0,3$

III.1. Introduction.....	28
III.2. Protocole de synthèse	29
III.2.1. Synthèse des nanoparticules de $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ par la méthode citrate.....	31
III.2.1.1. Synthèse de nanoparticule $BaFeO_3$	31
III.2.1.2. Synthèse des nanoparticules $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$).....	31
III.3. Caractérisation par diffractométrie de rayon X (DRX).....	35
III.3.1. Identification de la structure.....	35
III.3.2. Détermination de la taille des cristallites.....	39
III.4. Caractérisation par microscopie électronique à balayage(MEB).....	40
III.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	42
Références bibliographiques	43
Conclusion générale.....	45
Résumé.....	47
Abstract.....	47
ملخص	47

Liste des figures

Chapitre I

<u>N°</u>	<u>Figure</u>	<u>Page</u>
I.1	les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B4 de la structure pérovskite ABO_3	4
I.2	Représentation cristallographique d'un oxyde pérovskite ABO_36 (a) cation A au centre de la maille ; (b) cation B au centre de la maille	6
I.3	Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite.....6	6
I.4	Représentation schématique de la structure cristalline cubique $BaFeO_3$12	12

Chapitre II

II.1	Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel17	17
II.2	Développement de matériau de propriétés distinctes18 par différentes méthodes de séchage	18
II.3	Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique d'un échantillon.....22	22
II.4	Représentation schématique d'une raie de diffraction.....22	22
II.5	Schéma du principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....23	23
II.6	Spectromètre infrarouge (IRTF) Shimadzu 8400s24	24
II.7	Schéma du principe du fonctionnement du microscope électronique à balayage.....25	25

Chapitre III

III.1	Les étapes de préparation des précurseurs.....32	32
III.2	Les étapes de la synthèse de $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ par la méthode citrate.....33	33
III.3	Organigramme résumant la méthode d'élaboration.....34 des poudres d'oxyde $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) par la méthode citrate.	34
III.4	Spectres de DRX des échantillons de $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0.0-0.3$)37	37

	calcinés à 900C° pendant 6h.	
III.5	Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle 2θ réduite (de 30° à 33°).....	38
III.6	Évolution des paramètres de maille et du volume en fonction des taux de substitutions en sodium pour la solution solide $\text{BaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$).	39
III.7	Micrographies MEB des poudres $\text{BaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$, calcinés à 900°C pendant 6h.	41
III.8	Spectre infrarouge des oxydes $\text{BaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$).....	42

Liste des tableaux

Chapitre I

<u><i>N°</i></u>	<u><i>Tableaux</i></u>	<u><i>page</i></u>
I.1	Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .	8

Chapitre III

III.1	Caractéristiques des produits de départs	29
III.2	Quantités des produits de départs pour élaborer 7 g d'oxyde.....	30
III.3	Volume de l'eau distillée pour dissoudre les sels précurseurs..... de nitrates et l'acide citrique (AC) ajoutée pour la synthèse de 7 g d'oxyde.	30
III.4	Récapitulatif des facteurs de tolérance pour les oxydes $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$	35
III.5	Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes..... pérovskites substituées de formule $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$.	38
III.6	Tailles moyennes des cristallites des oxydes $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ $0 \leq x \leq 0.3$	39
III.7	Tailles moyennes des grains des oxydes $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ $0 \leq x \leq 0.3$	40

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes contenant un métal de transition ont toujours fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chimistes du solide, ils sont même à l'origine de la naissance de cette discipline.

Ce succès est certes lié aux nombreuses possibilités structurales accessibles, mais également à la diversité, l'importance et l'originalité de leurs propriétés physiques, notamment dans les domaines électriques (transport) et magnétiques. Celles-ci résultent souvent de la coexistence dans le même matériau, d'un même métal à différents degrés d'oxydation. D'un point de vue électrochimique, la présence au sein de certaines phases d'une mobilité électronique importante associée à une conductivité ionique issue de la présence de lacunes oxygénées. Fait de ces matériaux d'excellent candidat comme matériau d'électrode (SOFC) ou d'électrolyte dans des membranes séparatrices semi-perméables. De fait actuellement, de nombreuses activités de recherche concernent la mise en évidence de nouveaux oxydes de métaux de transition présentant des degrés d'oxydation multiples, susceptible d'induire une conductivité mixte électronique et ionique (MIEC) au sein du matériau.

Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser des nanoparticules d'oxydes mixtes $\text{BaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) par la méthode citrate procédé sol-gel, et d'étudier l'effet de la méthode de synthèse ainsi que le dopage par le cuivre dans le sous réseau cationique B sur les caractéristiques structurales et morphologiques de l'oxyde BaFeO_3 .

Notre manuscrit est subdivisé en trois chapitres:

- ◆ Le premier chapitre présentera une étude bibliographique répertoriant des généralités sur les structures des pérovskites de type ABO_3 et sur leurs propriétés associées. Il comportera ensuite une synthèse de la littérature relative au composé BaFeO_3
- ◆ Le deuxième chapitre sera scindé en deux parties, dans la première nous détaillerons la méthode expérimentale de préparation des oxydes type pérovskites par voie humide qui comporte la technique sol-gel dite aux citrates.

Dans la seconde nous décrivons les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans la caractérisation des poudres élaborées à savoir ; la diffraction des rayons X (DRX), infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

- ◆ Le troisième chapitre présentera le procédé de synthèse des oxydes type perovskite de formulation $\text{BaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) par la méthode citrate. Ainsi que la caractérisation des échantillons par les rayons X, spectroscopie infrarouge et microscope à balayage électronique. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

Enfin une conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

Chapitre I

Étude bibliographique

I.1. Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites (ABO_3) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les capteurs chimiques [1]. Les propriétés essentielles de ces composés pour leurs applications technologiques dépendent en grande partie de choix des éléments A et B et de la coordination des ions dans la structure pérovskite. Par conséquent, la compréhension de diverses propriétés de ces composés est cruciale dans la compréhension de ces pérovskites.

I.2. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxyde O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. La composition chimique, la nature chimique des cations, ainsi les méthodes de préparation des oxydes sont d'une importance fondamentale. Elles influencent les propriétés physiques des oxydes tels que la conductivité électrique, la structure cristallographique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [2].

Ils existent trois familles des oxydes mixtes qui sont comme suit :

- **Les pérovskites** : cette famille contient des composés de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, par exemple : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaFeO_3$.
- **Les spinelles** : cette famille contient des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe encore deux formes de spinelles qui sont : spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} cas de ($MgAl_2O_4$) et spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).
- **Les pyrophores** : cette famille contient des composés de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation de degré d'oxydation +3 et B de degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ [3].

Ces oxydes sont devenus un puissant concurrent des catalyseurs de métaux nobles dans la caractéristique d'activité catalytique, d'un prix de revient plus faible, et d'une

utilisation à haute température. Parmi les matériaux qui ont ces caractéristiques est le ferrite de barium BaFeO_3 . Les recherches ont indiqué que l'activité catalytique de ces solides est une fonction de plusieurs caractéristiques physico-chimiques [4].

I.3. Généralités sur la structure pérovskite

I.3.1. Introduction

Le terme pérovskite revient à l'année 1830 par le minéralogiste Gustav Rose à partir d'échantillons provenant de l'Oural ramenés par Lev Alexeïevitch Perovski ou ce composé a été associé au minéral CaTiO_3 au départ. Par la suite, ce terme a été généralisé à un nombre extrêmement important de composés qui possèdent la même structure cristalline [5]. La forme générale de la structure pérovskite est ABX_3 qui rassemble à la structure de minéral d'origine ou l'anion X peut être : O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^- et Br^- .

La diversité des propriétés (électroniques, magnétiques, optiques, catalytiques..) qui caractérisent les oxydes mixtes type pérovskite est due au fait que la majorité des éléments de la classification périodique (près de 90%) peuvent participer à la formation d'une structure pérovskite stable [6], dès lors que A est un cation de la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition et B un cation de la famille des métaux de transition 3d,4d,5d ou des métaux nobles ce qui élargit considérablement le nombre de combinaisons possibles, comme indiqué sur la figure (I.2) [7,8]. La flexibilité de la structure particulière de ces matériaux permet de faire varier leurs propriétés dans des limites très larges.

	IA	IIA		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	0										
1	H								He										
2	Li	Be							Ne										
3	Na	Mg							Ar										
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure I.1 : les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure pérovskite ABO_3 [7].

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

- Les pérovskites simples dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type cations : ABO_3 ($LaFeO_3$, $BaFeO_3$,.....) ;
- Les pérovskites complexes dont l'un (ou les deux sites **A** ou **B**) est occupés par deux types d'atomes : $AA'BO_3$ ($La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$), $ABB'O_3$ ($SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$), $AA'BB'O_3$ ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$) [9,10].

I.3.2. Description de la structure pérovskite

Il existe de nombreuses façons de représenter la pérovskite; parmi eux, l'idéale qui considèrerait la plus simple. Sa maille consiste d'une seule molécule ABO_3 où **A** représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination **12** (par exemple : Ba, Pb, Sr, K...) et **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination **6** (ex : Ti, Sn, Zr, Ta, ...) et **O** qui est l'ion d'oxygène. La structure pérovskite idéale est caractérisée par une maille cubique de groupe d'espace **Pm3m** où les atomes **A** occupent les sommets de la maille, les atomes **B** occupent le centre et les atomes d'oxygène occupent les centres des faces. [11]

En fonction du choix de l'origine, deux façons équivalentes de présenter une structure pérovskite idéale ont été utilisées. La figure I.2 (a) représente la première façon où **A** se trouve à l'origine, dans la position $(0, 0, 0)$, **B** se trouve au centre du cube, dans la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position $(0, 0, \frac{1}{2})$. La Figure I.2 (b) représente la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, ce qui amène **A** à occuper la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, **B** la position $(0, 0, 0)$ et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. [12]

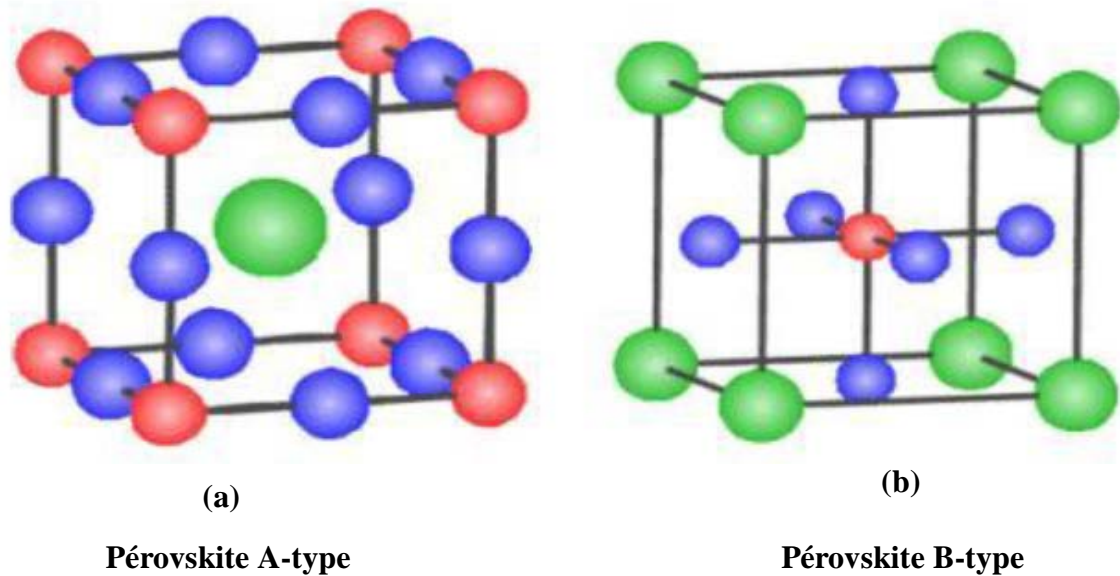


Figure I.2. Représentation cristallographique d'un oxyde pérovskite ABO_3 ; (a) cation A au centre de la maille ; (b) cation B au centre de la maille (• A, • B et • O).

I.3.3. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Les systèmes de pérovskite peuvent cristalliser dans une variété de compositions. Il peut avoir des combinaisons différentes de cations comme $A^+ B^{5+}$, $A^{2+} B^{4+}$, $A^{3+} B^{3+}$ et une multitude de compositions de défauts dans ABX_3 systèmes. La somme des états de valence des cations A et B doit être égale à +6 pour préserver la neutralité électrique. La figure I.3 représente L'organigramme avec des exemples illustrant ce concept. [13]

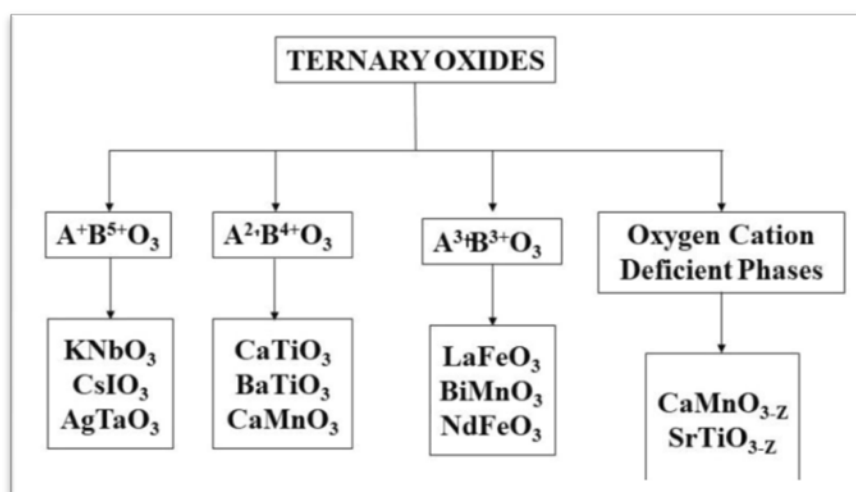


Figure I.3 : Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite.

I.3.4. Facteurs de stabilité de la structure pérovskite

Dans la structure pérovskite idéale, les octaèdres BO_6 forment un réseau 3D non déformé. La structure cristalline peut voir sa symétrie abaissée ou bien être distordue suivant la nature des cations A et B. Deux facteurs influent essentiellement sur la stabilité de la structure pérovskite : l'ionicité des liaisons anion-cation et le facteur de tolérance de Goldschmidt. [14]

I.3.4.1. Ionicité des liaisons anions-cations

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling [15] :

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

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

I.3.4. 2. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)

Le facteur de **Goldschmidt** [14], permet de quantifier et d'expliquer d'une manière globale la compacité, la stabilité, l'existence des distorsions dans la structure pérovskite ainsi que la stabilité de la structure cristalline pour différentes valeurs relatives des rayons ioniques.

Ce facteur de tolérance (t) est exprimé par la relation suivante :

$$(R_A + R_O) = t\sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (I.2)$$

R_A , R_B et R_O représentent, respectivement, les rayons ioniques des cations A, B et de l'ion oxygène.

Normalement, dans la structure pérovskite cubique idéale t vaut 1. Ainsi, tout écart à cette valeur implique une déformation de la maille. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t [16].

Facteur tolérance t	Symétrie observée	Exemple
$1 < t < 1.06$	Hexagonal	BaTiO ₃
$0.95 < t < 1$	Cubique	LaMnO ₃
$0.90 < t < 0.95$	Quadratique	KNbO ₃
$0.80 < t < 0.90$	Orthorombique	GdFeO ₃

En pratique, il est assez rare de trouver un matériau présentant la structure pérovskite idéale cubique. Celle-ci est le plus souvent distordue suite à une déformation vers une nouvelle symétrie du réseau cristallin (décentrage du cation B, changement de paramètre de maille...) ou une rotation des octaèdres BO₆. [17]

I.4. Types de Pérovskite

I.4.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme de BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre oxygène à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso-type PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à la plus grande puissance de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation. [18]

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 unitaire 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 LaAlO₃, LaNiO₃ et BiFeO₃.

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 Pbnm et les paramètres de mailles sont: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a$ [19].

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

I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 , CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup des 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 pseudo-maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [20].

I.4.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes pour les propriétés physiques et à leurs applications.

Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ 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 [21].

I.5. Propriétés des oxydes pérovskites et leurs applications

Ces dernières années, les matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants en raison de la structure cristalline particulière qui influe sur les propriétés physiques, tels que la ferroélectricité, diélectrique, piézoélectrique, magnétorésistance, supraconductivité, l'activité catalytique et photocatalytique.

I.5.1. Propriétés électriques

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique).

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

I.5.2. Propriétés catalytiques

Les pérovskites ont été largement étudiées ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [22], notamment, comme des électro catalyseurs dans les piles à combustibles [23]. Plusieurs études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalin [24,25]. Elles ont révélé un comportement électro catalytique très important vis-à-vis de dégagement et de la réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Notons que ces travaux ont signalé que l'activité catalytique des pérovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes.

I.5.3. Propriétés photocatalytique

Les oxydes pérovskites parmi les nombreux matériaux photocatalytiques qui se sont révélés très prometteurs et efficaces comme photocatalyseurs sous irradiation de la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influe fortement sur la séparation des porteurs de charge photogénérés. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur les matériaux de pérovskites tels que les titanates [26,27], les tantalates [28,29], les pérovskites à base de vanadium et de niobium [30,31], et les ferrites [32,33] ont montré une excellente activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis.

I.6. Généralités sur l'oxyde de type pérovskite BaFeO_3 (BFO)

Les matériaux à base de BaFeO_3 (noté BFO) ont attiré beaucoup d'attention dans la recherche scientifique au cours de ces dernières années en raison de leurs applications potentielles pour les matériaux de membrane de transport d'oxygène et d'électrode pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) [34-36]. BaFeO_3 présente une meilleure stabilité chimique et thermique et une conductivité mixte ionique-électronique élevée que les cathodes à base de cobalt en raison de la présence de cation fer, qui a des états d'oxydation et de spin variables contribuent potentiellement à une activité catalytique élevée et une forte résistance dans l'environnement cathodique [37], ainsi que, le grand rayon ionique et l'état divalent relativement bas de Ba^{2+} sont favorables à la création de plus de volume de réseau libre et de lacunes d'oxygène pour le transport de l'oxygène [38].

Cependant la structure cristalline de BaFeO_3 non dopées possède de nombreux polymorphes structuraux: monocliniques, hexagonaux de type 6H, tricliniques, rhomboédrique, tétragonale et cubique, en fonction du déficit en oxygène [39,40]. D'un point de vue structurel, la structure de pérovskite cubique avec une concentration de lacune d'oxygène élevée est beaucoup plus bénéfique pour la conduction des ions oxygène et l'activité catalytique de l'oxygène en raison de la présence de canaux de diffusion d'oxygène isotropes [41-43].

De nombreuses tentatives ont été faites pour obtenir la phase cubique souhaitée de BaFeO_3 grâce à une stratégie de dopage. Divers dopants ont été introduits pour stabiliser et préserver la structure pérovskite cubique du BFO à haute température jusqu'à la température ambiante comme le dopage par La, Na, Y, Rb, Ca dans le site A [44], et le dopage par Ce, Zr, Ni [45-47] dans le site B. Ils ont cependant remarqué que le dopage en site A conduit souvent à la formation d'une phase d'impureté, ce qui pourrait diminuer la perméabilité à l'oxygène [44]. Par conséquent, le dopage au site B semble être une approche plus appropriée pour stabiliser la structure cubique [48], (figure I.6)

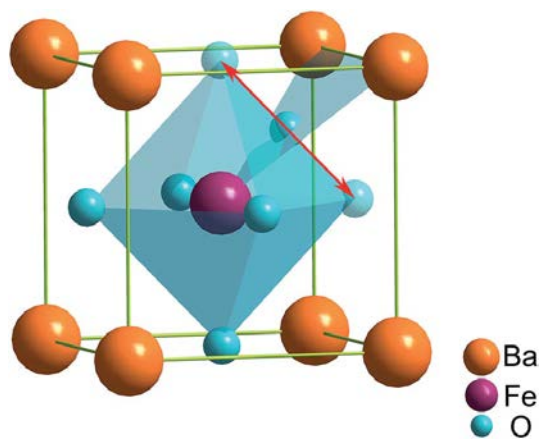


Figure I.4 : Représentation schématique de la structure cristalline cubique BaFeO₃ [49].

Références bibliographiques

- [1] Salmi S, Benchaabane S. Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite LaFeO_3 . Université Mohamed Boudiaf- M'sila (2019).
- [2] Khellaf Noureddine. Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3 / \text{TiO}_2$ vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène. Thèse de doctorat .Université Ferhat Abbas Sétif-1(2018)
- [3] Djenhi R, Chouikh, F. Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddlesden-Popper $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ en vue de les utiliser comme electrocatalyseur. Mémoire de Magister, Université de Jijel (2007).
- [4] Khelifi T. Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$. Application: capteur d'humidité. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2017).
- [5] Marlec, F. Nouveaux matériaux pérovskites ferroélectriques: céramiques et couches minces issues de la solution solide $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$.Thèse de doctorat, université de Renne1 (2018).
- [6] H.Zhu,P.Zhang,S.Dai,ACS Catalysis,5 (2015) 6370-6385.
- [7] T.Ishihara,Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Springer (2013).
- [8] E.Grabowska,Applied Catalysis B : Environmental, 186 (2016) 97-126
- [9] R.S .Amin,R.M.A. Hameed, K.M. El Khatib, Applied Catal. B, Environ. 148 (2015) 557-567.
- [10] Z.Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J.Tong, G. Xiong, Journal of Membrane science,172 (2000) 177-188.
- [11] O. Ben Mya. Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$.Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra(2015).
- [12] Perca, C. Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$ (où $d=0$ et 0.5).Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI(2005).
- [13] Viswanathan, B., Suryakumar, V.S., Venugopal, B., Roshna, S., & Hariprasad, N. Perovskite Materials-An introduction. National centre for Catalysis Research Department Of Chemistry Indian Institute of Technology Madras (2019).
- [14] V. M. Goldschmit, Geochem, Vert. Elem. pp.7, 8 (1927).
- [15] Pauling,The nature of chemical bonds. Cornell University Press, New- York, p. 267

- (1967).
- [16] M.Aissat Fares. Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite. Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene - Alger (2019).
- [17] J.B. Goodenough, J.L., Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related Compounds. Landolt-Bornstein Tabellen Serie III/4a, Springer-Verlag., Berlin, (1970).
- [18] M.T. Tlili, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, M.A. Valente, E.K. Hlil, Materials Characterization 6 2 (2011) 243.
- [19] J. Park, S. Lee and Park J-G Phys. Rev. B 62 (2000) 13848.
- [20] H M. Ibrahim, O A. Yassin, P F. de Chatel and S N. Bhatia) Solid State Commun 134 (2005) 695,
- [21] J. Deisenhofer, D. Braak, H-K A. rug von Nidda, J . Hemberger, RM .Eremina, V A. Ivanshin, AM. Balbashov, G. Jug, A .Loidl, Kimura T and Tokura Y. Phys. Rev. Lett. 95 (2005). 257202
- [22] Lioz Etgar, Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology (2016).
- [23] C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang, J. Power Sources 241(2013) 225.
- [24] W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, J. Catal. 344 (2016) 578.
- [25] R. K. Nath, M. F. M. Zain, and A. A. H. Kadhum, Adv. Nat. Appl. Sci. 6 (2012) 1030
- [26] L. Ni, M. Tanabe, and H. Irie, Chem. Commun. 49 (2013) 10094.
- [27] X. Liu, J. Lv, S. Wang, X. Li, J. Lang, Y. Su, Z. Chai, and X. Wang, J. Alloys Compd. 622 (2015) 894 .
- [28] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, Int. J. Hydrog. Energy 32 (2007) 2269.
- [29] Y. Sang, L. Kuai, C. Chen, Z. Fang, and B. Geng, ACS Appl. Mater. Interfaces 6(2014) 5061.
- [30] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, Int. J. Hydrog. Energy 35(2010) 12161.
- [31] Y.-N. Feng, H.-C. Wang, Y.-D. Luo, Y. Shen, and Y.-H. Lin. Journal of Applied Physics 113(2013) 146101.
- [32] D. Q. Fei, T. Hudaya, and A. A. Adesina, Catal. Commun. 6 (2005) 253.
- [33] M. Misono, in Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier (2013) 97–155
- [34] A. Idrees, X. Jiang, G. Liu, H. Luo, G. Jia, Q. Zhang, L. Jiang, X. Li, B. Xu .Chemistry

- Open 7 (2018) 688-695.
- [35] H. Liu, K. Zhu, Y. Liu, W. Li, L. Cai, X. Zhu, M. Cheng, W. Yang .Electrochim. Acta 279 (2018) 224-230.
- [36] F. Dong, Y. Chen, D. Chen, Z. Shao .ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 11180-11189.
- [37] Y. Teraoka, H. Shimokawa, C.Y. Kang, H. Kusaba, K. Sasaki, Solid State Ionics 177 (2006) 2245-2248.
- [38] K. Watanabe, D. Takauchi, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) E81- E85.
- [39] K. Mori, T. Kamiyama, H. Kobayashi, T. Otomo, K. Nishiyama, M. Sugiyama, K. Itoh, T. Fukunaga, S. Ikeda .J. Appl. Crystallogr. 40 (2007) 501-505.
- [40] P.K. Gallagher, J.B. MacChesney, D.N.E. Buchanan .J. Chem. Phys. 43 (2005) 516-520.
- [41] L. Gao, M. Zhu, T. Xia, Q. Li, T. Li, H. Zhao .Electrochim. Acta 289 (2018) 428- 436.
- [42] J. Liu, J. Ding, L. Miao, Z. Gong, K. Li, W. Liu .J. Alloy. Comp. 786 (2019) 163- 168.
- [43] Y. Lu, H. Zhao, X. Chang, X. Du, K. Li, Y. Ma, S. Yi, Z. Du, K. Zheng, K. _Swierczek . J. Mater. Chem. 4 (2016) 10454-10466.
- [44] T. Kida, D. Takauchi, K. Watanabe, M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe . J. Electrochem. Soc. 156 (2009) E187–E191.
- [45] T. Kida, A. Yamasaki, K. Watanabe, N. Yamazoe, K. Shimanoe . J. Solid State Chem. 183 (2010) 2426–2431.
- [46] X. Zhu, H. Wang, W. Yang. Solid State Ionics 177 (2006) 2917–2921.
- [47] K. Watanabe, D. Takauchi, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe. J. Electrochem. Soc. 156 (2009) E81–E85.
- [48] Xiaotong Liu; Hailei Zhao, Jianying Yang, Yuan Li, Ting Chen, Xionggang Lu, Weizhong Ding, Fushen Li, Journal of Membrane Science 383 (2011) 235– 240
- [49] Yao Lu, Hailei Zhao, Xing Cheng, Yibin Jia, Xuefei Du, Mengya Fang, Zhihong Du, Kun Zheng and Konrad _Swierczek. J. Mater. Chem. A, (2015), 3, 6202–6214.

Chapitre II

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Les méthodes de synthèse

Les propriétés des matériaux inorganiques, en particulier les oxydes dépendent de la qualité des poudres utilisées. La synthèse de la poudre conditionne de nombreux paramètres. D'un point de vue physique, le type de synthèse influe sur la taille des grains, leur distribution et leur surface spécifique. Des différences interviennent aussi sur le plan chimique, car la stœchiométrie de poudres n'est pas toujours ajustée [1]. Différents procédés de synthèse d'oxydes mixtes sont connus: par voie solide, ou par voie liquide comme la méthode sol-gel, la coprécipitation, la combustion... [2].

II.2. La méthode sol-gel

II.2.1. Description du procédé

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps [3-4]. La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

II.2.2. Principe du procédé sol-gel

La préparation des matériaux par voie sol-gel au laboratoire doit passer par les étapes suivantes (figure III.1) :

- Formation d'un sol : mise en solution des précurseurs de base,
- Gélification,
- Formation d'un xérogel par le séchage,

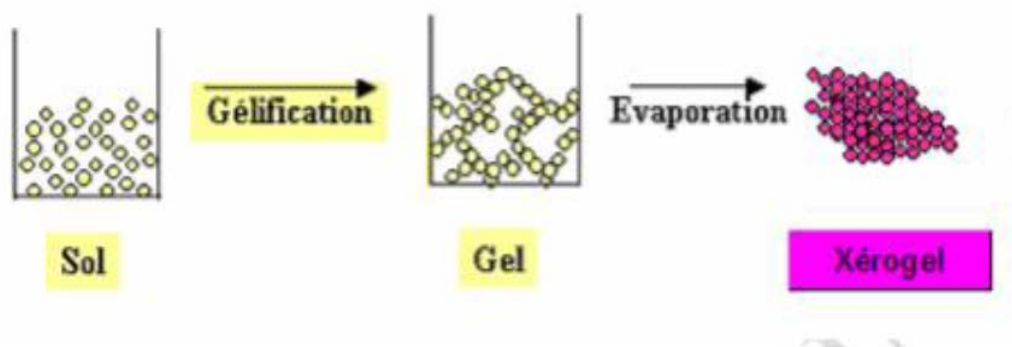


Figure II.1.Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel [5].

Afin d'obtenir une poudre cristallisée, le xérogel doit passer au traitement thermique [6-7].

II.2. 3. Terminologie et définitions

a. Le sol

Le « sol » est l'état de dispersion des particules solides « métaux » dans un solvant, d'où la solvation de ces particules permet la formation un ensemble volumique plus important. Si la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal. La stabilité du sol ou sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Van der Waals) [5].

L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel [8-10].

b- Le gel

Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal ou gel physique (particules de l'ordre d'une centaine d'Å) [10-11]. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique ou gel chimique. Ils font appel aux

précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté.

c- Le xérogel et l'aérogel

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées pour la transition gel-poudre amorphe (Figure II.2).

- Le gel peut être séché dans des conditions douces. Il durcit en se compactant : c'est un xérogel (formation des verres et céramiques denses).
- Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est l'aérogel.

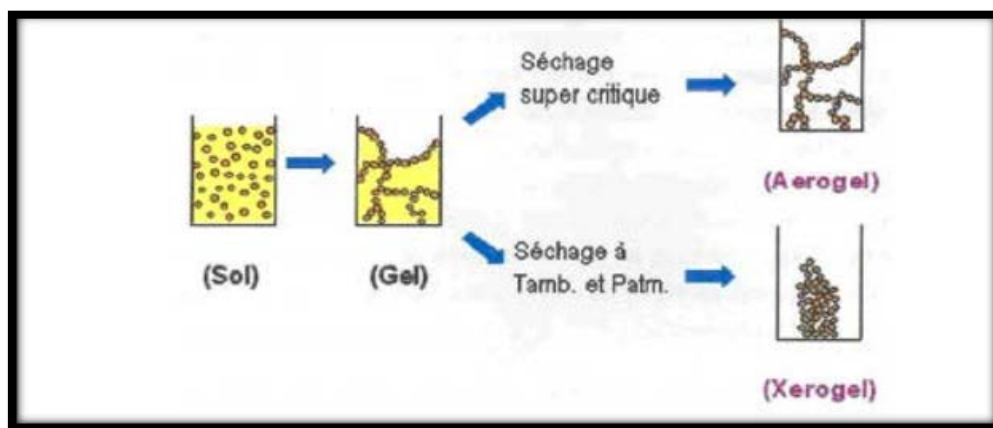


Figure II.2: Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage [2].

II.2. 4. Catégories du procédé sol-gel

Les procédés de synthèse par voie sol-gel sont classés en deux catégories : la voie Polymère et la voie alcoxyde [12].

II.2.4.1. La voie polymère

Ce procédé correspond au brevet déposé par Pécini en 1967 [13]. Il s'agit d'incorporer des métaux le long de chaînes de polymères organiques. L'obtention d'un polymère « chélatant » (par estérification dans le brevet initial), qui complexe aléatoirement les cations métalliques le long des chaînes polymères, permet d'obtenir une homogénéité à l'échelle moléculaire qui favorise, au cours du traitement thermique, l'apparition de la phase oxyde désirée.

II.2.4.2. La voie alcoxyde

Les précurseurs sont, dans ce cas, des alcoxydes de formule $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et OR est un groupement alcoxy avec R une chaîne alkyle. Cette voie met en oeuvre un mécanisme d'hydrocondensation des précurseurs. Il se décompose en deux étapes qui sont simultanées voire même compétitives l'hydrolyse et la condensation :

- *L'hydrolyse* de l'alcoxyde forme un hydroxyalcoxyde :



Il s'agit d'une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique. Une molécule d'alcool est éliminée avec réarrangement électronique et formation d'un groupement hydroxyde (-OH). L'hydroxyalcoxyde formé est instable et l'étape de condensation peut avoir lieu.

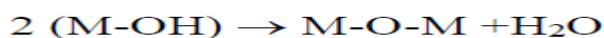
- *La condensation* : Rendue possible grâce à l'hydrolyse de l'alcoxyde peut se dérouler selon trois mécanismes :

-Condensation par alcoxylation (avec des hydratations) :

Il s'agit d'une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique. Une molécule d'alcool est éliminée avec réarrangement électronique et formation d'un groupement hydroxyde (-OH). L'hydroxyalcoxyde formé est instable et l'étape de condensation peut avoir lieu.

- *La condensation* : Rendue possible grâce à l'hydrolyse de l'alcoxyde peut se dérouler selon trois mécanismes :

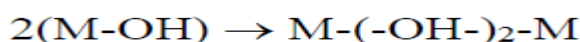
-Condensation par alcoxylation (avec des hydratation) :



-Condensation par oxolation (avec désalcoxylation) :



-Condensation par ololation (avec formation de ponts hydroxo) :



II.2. 5. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel

Parmi les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel [14-15] :

➤ **Les avantages**

- Obtention des poudres fines.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- La haute pureté
- L'homogénéité des produits finaux (car les réactifs sont mélangés aux niveaux moléculaire).
- La fabrication des matériaux à différentes formes physiques.
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol.

➤ **Les inconvénient**

- Le cout élevé pour la majorité des précurseurs.
- Le temps du procédé est long (la durée d'obtention des gels peut varier d'heures à des jours).
- La production est volatile
- Un retrait du gel important lors du séchage.

II.3. Les méthodes de caractérisation

Dans le but de contrôler et comprendre l'influence de la méthode de synthèse sur la structure cristallographique des composés étudiés au cours de ce travail, les matériaux élaborés sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse à savoir la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse spectroscopique d'infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) et microscopie électronique à balayage (MEB).

II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

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, position des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du

réseau) et la composition qualitative et quantitative (en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues). [16]

II.3.1.1 principe

L'analyse par diffraction des rayons X permet de connaître la structure du matériau, d'estimer la qualité de sa cristallisation et de déterminer la taille moyenne des cristallites. En outre, elle permet l'identification des phases présentes dans le composé par comparaison avec les diagrammes répertoriés dans les fichiers J.C.P.D.F. [2].

Son principe consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans de l'indice de Miller hkl) parallèle au support, en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon (figure II.3). Un faisceau de rayons est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon loi de BRAGG (équation (1)) [17].

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

$d(hkl)$: distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl) ;

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

n : ordre de la diffraction;

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

Par la mesure des angles θ et des ordres de diffraction n , connaissant λ , on déduit les distances interatomiques $d(hkl)$ dans plusieurs directions de l'espace [18].

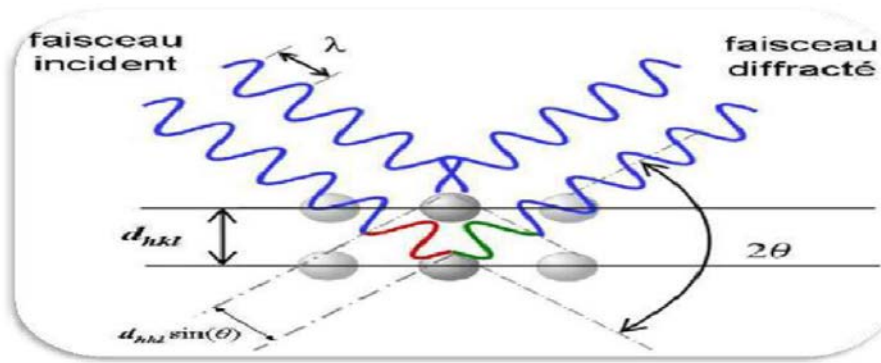


Figure II.3: Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique d'un échantillon. [18]

II.3.1.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites

Le calcul de la taille moyenne des grains se fait grâce à l'équation de Scherrer (équation (2)) basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites [19].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

D : diamètre moyen des cristallites

λ : longueur d'onde des rayons X

β : largeur du pic à mi-hauteur

θ : angle de diffraction de la raie (hkl).

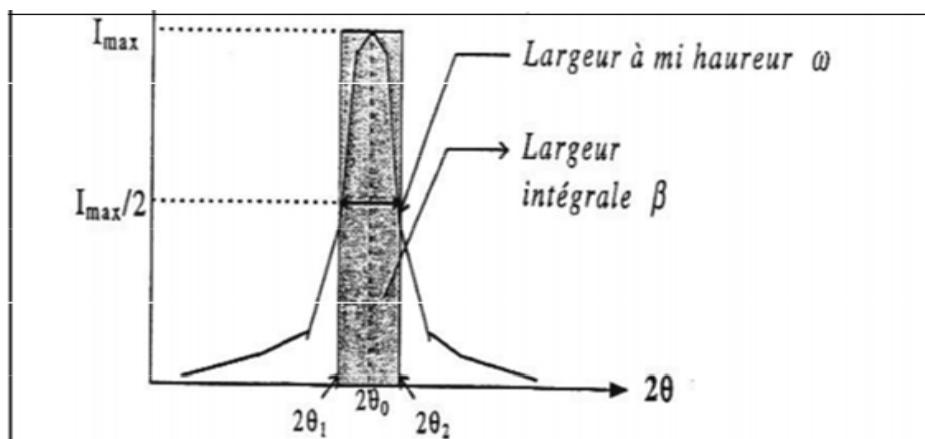


Figure II.4 : Représentation schématique d'une raie de diffraction.

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

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est l'une des techniques les plus utilisées pour sonder les vibrations des liaisons chimiques présentes dans une molécule [20]. C'est une méthode rapide et précise, employée pour l'identification des groupements fonctionnels pour obtenir des informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions [21]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge repose sur le principe général des méthodes spectroscopiques, c'est-à-dire sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière par transfert d'énergie lorsque la condition de résonance est vérifiée.

L'analyse des rayonnements électromagnétiques absorbés ou émis nous renseigne sur les modes de vibrations et de rotations des liaisons d'une molécule dans le domaine infrarouge (Figure II. 5). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré [22].

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} . En ordonnée, la transmittance ou l'absorbance en pourcentage est tracée [22].

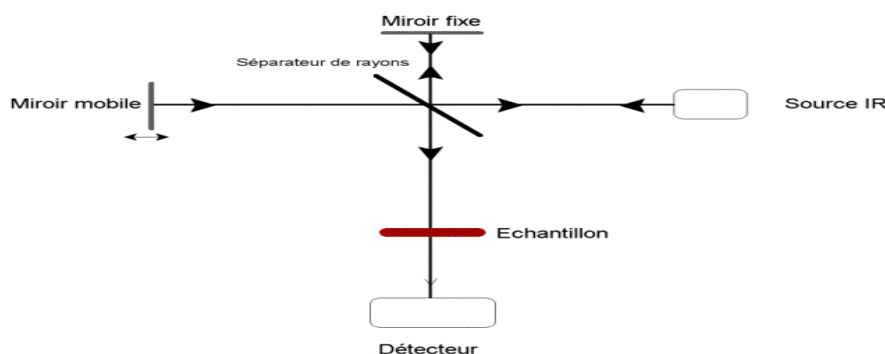


Figure II.5 : Schéma du principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [22].

Des pastilles ont été préparées dans un premier temps par broyage d'un mélange de 1mg de l'échantillon et 0.2 g de bromure de potassium (KBr). Ensuite, des pastilles sont formées à l'aide d'une presse et placées dans le porte échantillon du spectromètre IRTF. La gamme spectrale du spectromètre infrarouge à transformé de Fourier FTIR- Shimadzu 8400s s'étend entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} avec une résolution de 8 cm^{-1} et 64 balayages par spectre (figure II.6).



Figure II.6: Spectromètre infrarouge (IRTF) Shimadzu 8400s

II.3.3. Analyse par 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. [23]

II.3.3.1 Principe

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. [23]

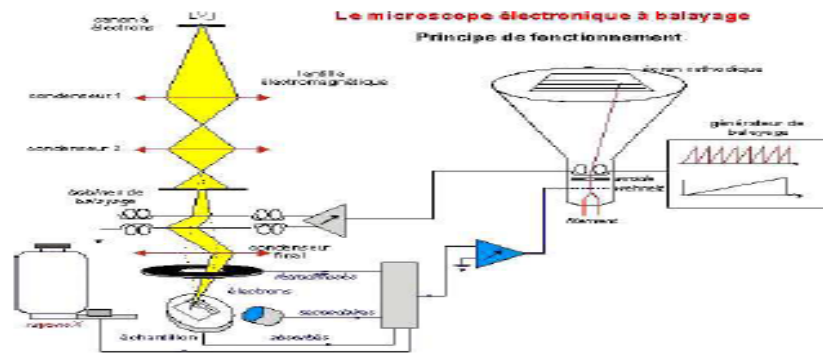


Figure II.7: Schéma du principe du fonctionnement du microscope électronique à balayage [24].

Références bibliographiques

- [1] Bahmani A. Synthèse caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O .Thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie d'oran mohamed boudiaf (2012).
- [2] Sayeh Y, Zeghdoud N. Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ (M= Na). Mémoire de Master, université Mohamed Khider -Biskra(2020).
- [3] J. Ebelmen, "Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether", Ann. Chim. Phys., Sér. 3, 57 (1846) 319-355.
- [4] W. Geffcken, E. Berger, Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser, Deutsches Reichspatent 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (1939).
- [5] C.Viazzi, thèse de l'Université de Toulouse (2007)24-25.
- [6] D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, Solid State Ionics 109 (1998) 239 - 245.
- [7] Z.Cranjak Orel, I.Mušivec, Nanostructured Materials, Vol.12 (1999) 399 – 404.
- [8] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris (1992).
- [9] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, New York (1990).
- [10] H. Dislich, P. Hinz, J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 11-16.
- [11] N. Cygankiewicz, thèse de l'Université Montpellier 2 (1985).
- [12] H.Chadli. Synthèse et caractérisation des sels précurseurs par la méthode sol gel. Thèse de doctorat, université Mohamed Khider -Biskra(2017).
- [13] M.P. Pechini, Patent, 3.330.697, (1967).
- [14] Benchouk, A. CEpoxydation du cyclohexne par le 2% T iO₂- SiO₂.Mémoire de master, Université Abou -Bakr Belkaid – Tlemcen. (2008).
- [15] Hassanine, G. Hassani, ASynthèse, caractérisation et propriétés Photocatalytique d'un composite à base de Fer et Bismuth BiFeO₃-Bi₂O₃, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra (2018).
- [16] Mahboub M. Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta = 0, 0.5$). Thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine (2012)
- [17] S. Menakh, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO», Mémoire de

- Magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [18] Arrar A, Synthèse Et Analyses Physiques De Surface Des Films Pérovskites Type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ Pour Des Applications Magnétiques. Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf- Oran(2019).
- [19] M.M. Hassana and al. Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles ». Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 (2015) 283–291.
- [20] W. Brügel. An introduction to infrared spectroscopy, Methuen & Co. Ltd. (1962).
- [21] R.T. Conley. Infrared Spectroscopy. Alin and Bacon Inc. (1966).
- [22] Tayssir BEN GHZAIEL. Synthèse, Caractérisation et Étude des Propriétés Magnétiques et Diélectriques de Nanocomposites Polyaniline/Hexaferrite pour l'Absorption des Micro-ondes. Thèse de doctorat, université Tunis El Manar-Tunisie (2017).
- [23] Salmi S, Benchaabane S. Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite LaFeO_3 . Master Académique Université Mohamed Boudiaf- M'sila (2019).
- [24] Mohamed Baazaoui.Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskites.Université de Grenoble; Faculté des Sciences de Monastir -Tunisie (2012).

Chapitre III

Synthèse et caractérisation de



III.1. Introduction

La synthèse de l'oxyde type pérovskite $BaFeO_3$ pure et dopé en site B a été rapportée dans la littérature [1-7]. La méthode par réaction à l'état solide, communément appelé la méthode céramique est la techniques la plus ancienne et la plus simple à mettre en ouvre [8-10]. Bang-zheng Wei et al [11] ont utilisé cette méthode pour préparer les composés $BaFe_{1-x}Pr_xO_3$ ($x=0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) à température de calcination $1300^\circ C$ pendant 5h. Les échantillons $BaFeO_3$ et $BaFe_{0.975}Pr_{0.025}O_3$ ont une structure cristalline hexagonale et triclinique respectivement, tandis que les autres ont une structure cristalline cubique, ce qui prouve que le dopage du praséodyme est bénéfique pour la stabilisation de la structure de phase cubique.

Ainsi que Yao Lu et al [12] ont synthétisé les oxydes de $BaFe_{1-x}In_xO_3$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) par la méthode céramique à une température de calcination $1000^\circ C$ pendant 10h. Ils ont constaté que le composé $BaFe_{0.95}In_{0.05}O_3$ a une structure cristalline hexagonale et les autres compositions ont une structure cristalline cubique de type pérovskite qui ont présenté une bonne stabilité structurelle, sans changement de phase même à des températures élevées, comme l'ont vérifié les études par HT-XRD. X. Liu et al [13] ont synthétisé les oxydes de $BaFe_{1-x}Y_xO_3$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) par la méthode de réaction à l'état solide à une température de calcination $1000^\circ C$. Ils ont révélé que tous les composés ont une structure cristalline cubique de type pérovskite. Par ailleurs T. Kida et al [5] ont préparé des poudres de $BaFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ ($M=Cu, Ni; x=0.05, 0.1, 0.15$) par la méthode pyrolyse à température de calcination $850^\circ C$ pendant 5h. Ils ont rapporté que La substitution partielle de Ni et Cu sur le site B dans $BaFeO_3$ avec un taux de dopage de 5 % ont une structure cristalline hexagonale et les autres compositions ont une structure cristalline cubique stabilisé.

Xie et al [14] ont synthétisé les oxydes de $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0.1, 0.15, 0.20, 0.25$) en utilisant un complexant combiné EDTA-citrate par la méthode sol-gel à une température de calcination $850^\circ C$ pendant 5h. Ils ont trouvé que tous les échantillons présentent une structure cubique stable. X. Zhu et al [15] ont préparé les oxydes de $BaFe_{1-x}Ce_xO_3$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) ils ont utilisé un complexant combiné EDTA-citrate par la méthode sol-gel à une température de calcination $850^\circ C$ pendant 5h. Le

composé $BaFeO_3$ a une structure cristalline hexagonale tandis que les autres ont une structure cristalline cubique.

D'après la littérature, il est important de mettre l'accent sur l'effet des méthodes et des conditions de synthèse sur la morphologie et la microstructure des matériaux obtenus par une élucidation de l'effet de ces paramètres de synthèse sur l'élaboration de ces matériaux.




L'objectif de cette investigation est l'élaboration des nanoparticules $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) par la voie sol-gel, méthode citrate et l'étude l'influence de la méthode de synthèse ainsi que l'effet de la substitution du fer par du cuivre sur les caractéristiques structurales et morphologiques de la pérovskite. Les solides obtenus ont été caractérisés par La diffraction des rayons X (DRX), infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et microscope à balayage électronique (MEB).

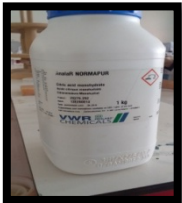
III.2. Protocole de synthèse

Pour la préparation d'oxyde mixte de type pérovskite $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$), on a utilisé le procédé sol-gel méthode citrate

Les réactifs utilisés dans la synthèse ainsi leurs puretés et producteurs sont regroupés dans le tableau ci- dessous:

Tableau III.1: Caractéristiques des produits de départs.

	Produits commercialisés	Masse molaire (g/mol)	Pureté(%)	Fournisseur
	$Ba(NO_3)_2$	261,35	99,0	Panrea
	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404	99,0	BIOCHEM
	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241,60	98,0	FLUKA

	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210,14		VWR CHEMICAL S
---	------------------------	--------	--	-------------------------------

Les quantités des réactifs et le volume de solvant pour préparer 7 g d'oxyde sont résumées dans le tableau III.2. et III.3.

Tableau.III.2: Quantités des produits de départ pour élaborer 7g d'oxyde.

		Les masses en grammes			
	Oxydes	$Ba(NO_3)_2$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
X=0	$BaFeO_3$	7,5856	11,7260	/	12,1985
X=0,1	$BaFe_{0,9}Cu_{0,1}O_3$	7,5615	10,5198	0,6990	12,1597
X=0,2	$BaFe_{0,8}Cu_{0,2}O_3$	7,5375	9,3213	1,3935	12,1211
X=0,3	$BaFe_{0,7}Cu_{0,3}O_3$	7,5136	8,1303	2,0837	12,0828

Tableau.III.3 : Volume de l'eau distillée pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC) ajoutée pour la synthèse de 7 g d'oxyde.

		Volumes l'eau distillée (ml)			
	Oxydes	$Ba(NO_3)_2$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
	$BaFeO_3$	75,856	117,260	/	121,985
	$BaFe_{0,9}Cu_{0,1}O_3$	75,615	105,198	6,990	121,597
	$BaFe_{0,8}Cu_{0,2}O_3$	75,375	93,213	13,935	121,211
	$BaFe_{0,7}Cu_{0,3}O_3$	75,136	81,303	20,837	120,828

III.2.1. Synthèse des nanoparticules de $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ par la méthode citrate

Pour la préparation des nanoparticules $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$), on a procédé la méthode citrate.

III.2.1.1. Synthèse de nanoparticule $BaFeO_3$

Dans un bécher on dissout des nitrates de baryum $Ba(NO_3)_2$ dans le solvant approprié l'eau distillée sous agitation magnétique à $60^\circ C$. Après une agitation continue pendant 20 min, on y ajoute la solution des nitrates de fer $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ qui a été au préalable dissoute dans l'eau distillée. Une fois la solution est homogène, on y introduit l'acide citrique (agent chélatant) qui a été dissout dans l'eau distillée.

Lorsque les réactifs en solution sont complètement homogènes, le bécher est ensuite plongé dans un bain marie dont la température est maintenu à $80^\circ C$ sous agitation continue pour assurer la complexation des cations, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (gel) formé par évaporation de l'eau durant quatre heures environ.

Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant une nuit à une température de $130^\circ C$ jusqu'à l'obtention d'un soufflet. Le soufflet obtenu est ensuite broyé soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée, calcinée dans un four à moufle porté à $900^\circ C$ sous air pendant 6 heures avec une montée en température de $5^\circ C/min$.

III.2.1.2. Synthèse des nanoparticules $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$)

Des nanoparticules de $BaFeO_3$ dopées en site B du cuivre (Cu) avec un taux de dopage différent (10%, 20%, 30%) ont été synthétisés en utilisant le même protocole du synthèse de l'échantillon $BaFeO_3$ ou les masses appropriées de nitrates de baryum $Ba(NO_3)_2$, nitrates de fer $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et celle de nitrates cuivre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ainsi que l'acide nitrique qui sont calculées d'une manière à avoir la valeur de x égale à 10, 20 et 30%. En outre, un programme de température similaire est utilisé pendant le processus de synthèse. Pour la suite de la synthèse, on a effectué les mêmes étapes que celles réalisées dans l'élaboration de $BaFeO_3$.

Les étapes de la synthèse de $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ sont illustrées sur la figure III.1 et la figure III.2.

Réactifs	Préparation des précurseurs
Nitrate de baryum	 <p>7,538 g dans 75,38 ml de l'eau distillé</p>
Nitrate de fer hexahydraté	 <p>9,321 g dans 93,21 ml de l'eau distillé</p>
Nitrate de cuivre trihydraté	 <p>1,394 g dans 13,94 ml de l'eau distillée</p>
Acide citrique monohydraté	 <p>12,121 g dans 121,21 ml de l'eau distillé</p>

Figure III.1 : Les étapes de préparation des précurseurs.



Figure III.2 : Les étapes de la synthèse de $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ par la méthode citrate.

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des poudres $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ est représenté sur la figure III.3.

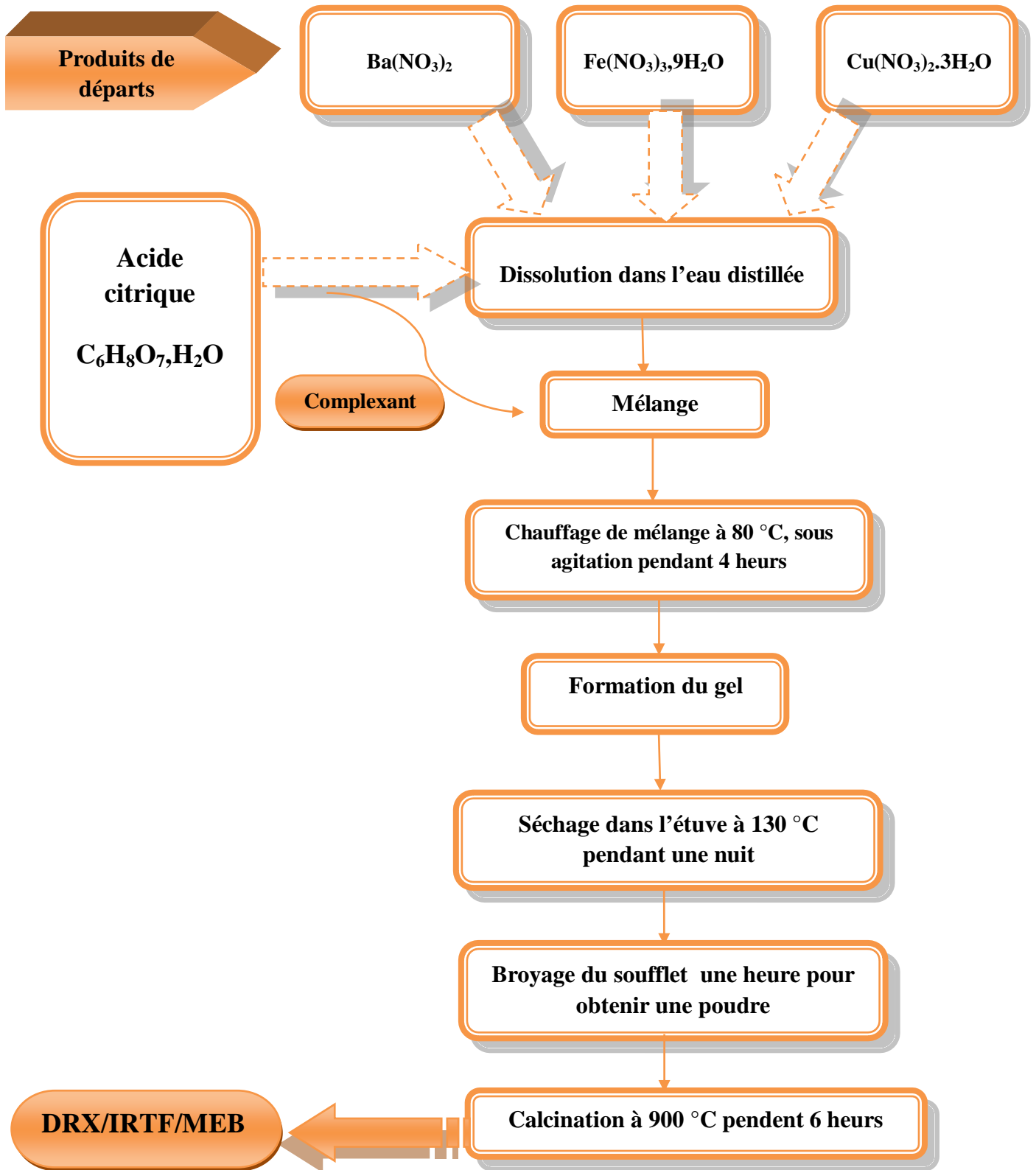


Figure III.3 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) par la méthode citrate.

Avant toute présentation des résultats de caractérisation, il apparaît nécessaire de rappeler le paramètre essentiel : le facteur de tolérance. Rappelons que le facteur de tolérance t permet de prévoir si la structure pérovskite peut être effectivement obtenue. Le tableau III.4 ci-dessous regroupe les valeurs obtenues pour les différentes compositions étudiées :

Tableau III.4 : Récapitulatif des facteurs de tolérance pour les oxydes $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$.

Composition	Facteur de tolérance
$BaFeO_3$	1.04
$BaFe_{0,9}Cu_{0,1}O_3$	1.036
$BaFe_{0,8}Cu_{0,2}O_3$	1.032
$BaFe_{0,7}Cu_{0,3}O_3$	1.028

Les valeurs du facteur de tolérance, calculées à partir des rayons ioniques de Shannon [16] indiquent que les différentes pérovskites envisagées peuvent être obtenues.

III.3. Caractérisation par diffractométrie de rayon X (DRX)

III.3.1. Identification de la structure

Les spectres de diffraction de rayon X ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre MiniFlex600 de la marque Rigaku. L'analyse des spectres de diffraction a été faite à l'aide d'un logiciel X'Pert Highscore qui nous permet de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations sur la structure. L'ensemble des diffractogrammes a été enregistré pour des angles 2θ allant de 10° à 70° , avec un pas de $0,03^\circ$.

Les diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés pour les différentes compositions de la pérovskite $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ d'où ($x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$), après calcination à température 900 C° pendant 6h, sont représentés sur la (Figure III.4).

La Figure III.4 montre, le composé non dopé $BaFeO_3$ présente une structure pérovskite rhomboédrique indexée selon la fiche ASTM (carte JCPDS 20-0130). Certaines impuretés apparaissent également dans le spectre $BaFeO_3$. Les raies

supplémentaires (figure III .4) peuvent être indexées à la formation de $BaFe_2O_4$ (PDF 46-0113) et $Ba_3Fe_2O_6$ (PDF 25-1477).

Les spectres de diffraction DRX des échantillons de la composition $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ où $x= 0.1, 0.2, 0.3$ cristallisent dans une phase pérovskite de structure cubique de groupe d'espace $Pmm3$ (221) indexées selon la fiche ASTM (carte JCPDS 14-0180).

Le processus de transition structurale majeur observé semble être lié à la transition d'état électronique de Fe^{3+} du bas spin au haut spin [17-19]. Il s'ensuit que la substitution modérée des ions fer par les ions cuivre dans le réseau de l'oxyde $BaFeO_3$ peut stabiliser la structure cubique jusqu'à la température ambiante [14].

Nous observons toutefois l'apparition de raies de diffraction supplémentaires dans les spectres DRX pour les composés substitués ($x=0.1, 0.2, 0.3$). Ils peuvent être attribués aux composés $BaFe_2O_4$ (PDF 46-0113), $Ba_3Fe_2O_6$ (PDF 25-1477) et $Ba_2Fe_2O_5$ (00-43-0256). On peut donc considérer que la température de calcination $900^\circ C$ est insuffisante pour assurer une incorporation totale des éléments dans la structure.

Xie et al ont [14] étudié la composition $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0.1-0.15-0.20-0.25$) synthétisé par la méthode de complexation EDTA/citrate et calciné sous air à température $850^\circ C$ pendant 5h .Après la calcination les auteurs observent la formation d'une phase pérovskite cubique monophasée pure à $850^\circ C$. Ces résultats mettent en évidence le rôle drastique de la procédure de synthèse dans ce système chimique.

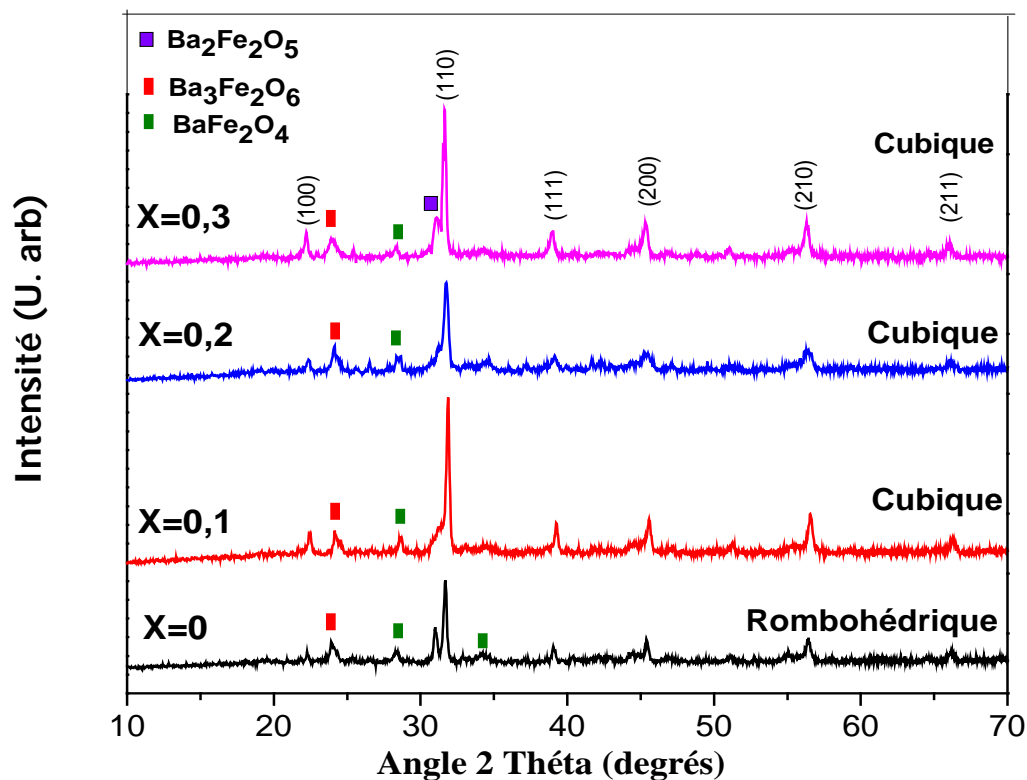


Figure .III.4 : Spectres de DRX des échantillons de $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0.0-0.3$) calcinés à $900C^\circ$ pendant 6h.

Pour évaluer plus précisément l'effet du dopage par le cuivre, un zoom dans le domaine angulaire $[31^\circ - 33 (2\theta)]$ autour de pic (110) dans le Diagramme DRX est représenté sur la figure III.5, montre un déplacement progressif de la position des raies vers les faibles angles de diffraction 2θ lorsque le taux de dopage par le cuivre augmente qui entraîne une modification de la structure de $BaFeO_3$ pure lequel pourrait impliquer la présence d'une solution solide $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$.

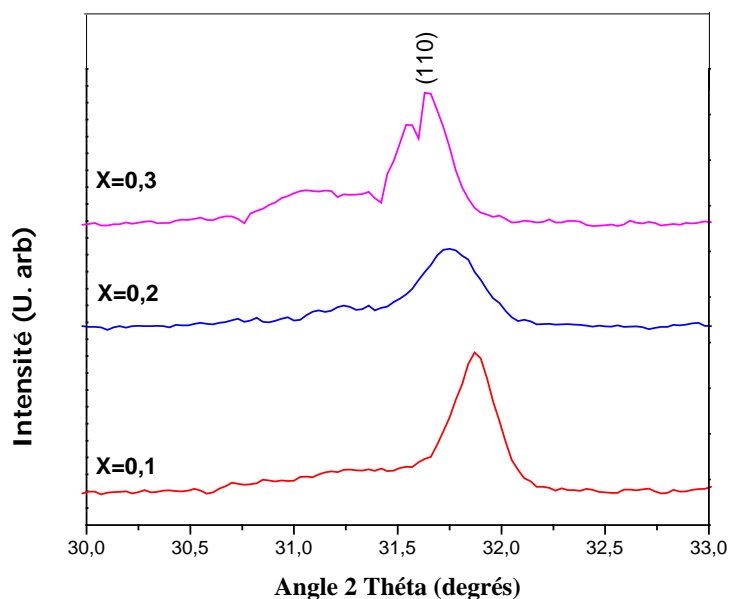


Figure III.5 : Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle 2θ réduite (de 30° à 33°).

Pour mettre en évidence l'influence du cuivre sur l'état structural de $BaFeO_3$, nous avons calculé les paramètres de maille des composés $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ à partir du programme Celref version 3.0. Les valeurs de ces paramètres sont reportées dans le tableau.III.5.

Tableau III.5: Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes pérovskites substituées de formule $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$.

Composition	Système cristallographique	Groupe d'espace	$a=b=c$ (Å)	Volume(Å ³)
$BaFe_{0.9}Cu_{0.1}O_3$	cubique	Pm3m	4.0392	65.9
$BaFe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$	cubique	Pm3m	4.0625	67.103
$BaFe_{0.7}Cu_{0.3}O_3$	cubique	Pm3m	4.0845	68.029

L'affinement des différents diagrammes a permis d'extraire les paramètres de maille a , b et c de la maille cubique, ainsi que le volume de la maille. Leur évolution en fonction du taux de substitution x pour les compositions $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ sont représentées sur la (Figure III.6).

On observe tout d'abord que les paramètres et le volume de maille augmente quasi-linéairement avec le taux de cuivre. Ce type d'évolution démontre la formation d'une solution solide $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ pour $x=0.1$; 0.2 ; 0.3 , respectant la loi de Vegard [20]. L'expansion du volume du réseau est liée au plus grand rayon ionique des ions cuivre (0,073 nm) que celui des ions fer 0,055nm et 0,0585 nm pour Fe^{3+} et Fe^{4+} , respectivement [7,12].

Par ailleurs les travaux de Xie et al. [14] ont montré par DRX que les paramètres de maille a, b, c et le volume cellulaire augmentent légèrement. Cette différence étant à attribuer aux conditions de synthèse.

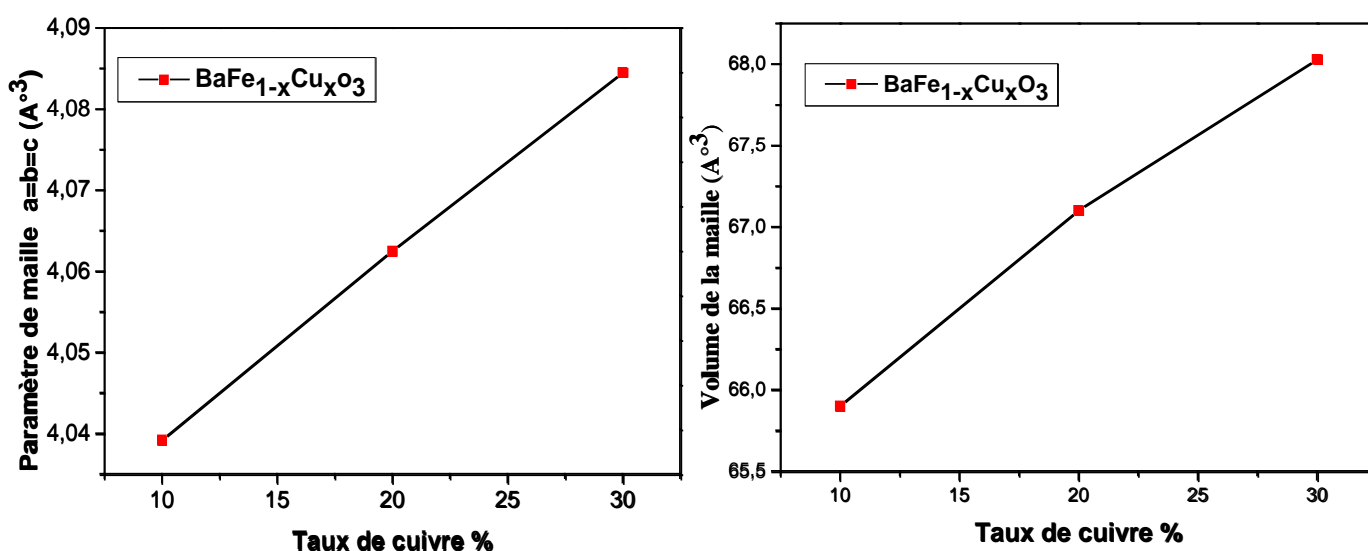


Figure III.6 : Évolution des paramètres de maille et du volume en fonction des taux de substitutions en sodium pour la solution solide $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$).

III.3.2. Détermination de la taille des cristallites

Le tableau III.6, montre la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

Tableau III.6 : Tailles moyennes des cristallites des oxydes $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ $0 \leq x \leq 0.3$

Oxydes	Taille moyenne des Cristallites D (nm)
$BaFeO_3$	27.426
$BaFe_{0,9}Cu_{0,1}O_3$	23.19
$BaFe_{0,8}Cu_{0,2}O_3$	23.14
$BaFe_{0,7}Cu_{0,3}O_3$	31.25

Comme on peut le voir dans le tableau III.6 la taille des grains cristallins est comprise entre 23.14 et 31.25 nm lorsque le taux de Cu varie entre $x = 0.1, 0.2$ et 0.3 . On observe que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la teneur en cuivre pour les compositions $BaFe_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ et $BaFe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$, tandis que pour la composition $BaFe_{0.7}Cu_{0.3}O_3$ la taille des cristallites augmente ceci est probablement due à la phase secondaire $Ba_2Fe_2O_5$ qui a été apparait dans la raie (110). Donc la substitution du fer par du cuivre introduit un effet notable de taille.

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

Les micrographies MEB des composés $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ sont présentées sur la figure III. 7. Les micrographies montrent clairement que les particules des échantillons sont à peu près de forme sphérique. Cependant, en raison de la plus petite taille des particules, une agglomération a été observée, c'est-à-dire que les nanoparticules sont agglomérées pour donner une apparence de grain plus gros ou il existe une forte interconnexion entre les grains [21], ce qui peut être vu sur la figure III.6 et la taille des grains n'est pas uniforme, ce qui est estimé à environ 0,35-0,50 μm . La granulométrie moyenne pour tous les échantillons est donnée dans le tableau III.7.

Les composés $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ présentent des tailles moyennes des grains nettement plus grands que les valeurs déterminées par DRX. C'est parce que les observations par les techniques de formation des images, telle que celle du MEB donne souvent la taille des particules secondaires, et l'analyse du profil des raies de diffraction révèle la taille des particules primaires.

Tableau III.7 : Tailles moyennes des grains des oxydes $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ $0 \leq x \leq 0.3$.

Oxydes	Taille moyenne des grains (μm)
$BaFeO_3$	0.50
$BaFe_{0.9}Cu_{0.1}O_3$	0.41
$BaFe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$	0.35
$BaFe_{0.7}Cu_{0.3}O_3$	0.49

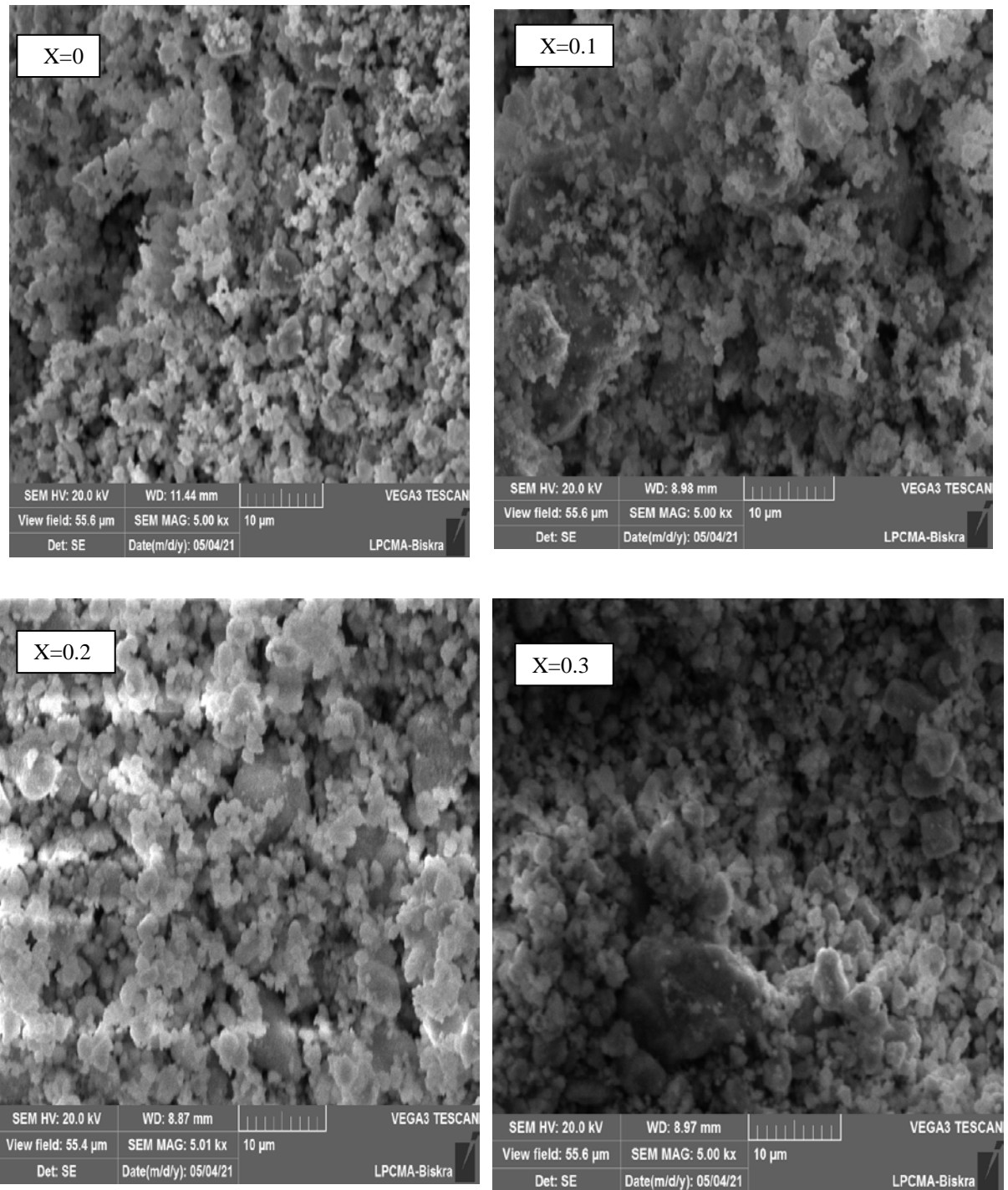


Figure III.7 : Micrographies MEB des poudres $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$, calcinés à 900°C pendant 6h.

III.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier FT.IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 400- 4000 cm^{-1} pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 300 mg de matrice de KBr).

Les spectres infrarouges relatifs à l'oxyde $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) obtenus après calcination à $900^\circ C$ pendant 6h sont illustrés sur la figure III.8.

On observe plusieurs bandes d'absorption, dans la région de basses fréquences. Ces bandes peuvent être attribuées à la vibration des liaisons Métal-oxygène et Métal-oxygène-Métal dans la structure pérovskite, en accord avec la littérature [22].

La bande d'absorption la plus intense est située à environ $623cm^{-1}$; elle peut être associée à la vibration de la liaison M-O (Fe-O, Cu-O) dans l'octaèdre BO_6 [23].

Les deux bandes de vibration observées à 858 et $1594 cm^{-1}$ peuvent être attribuées aux carbonates qui pourraient provenir de la combustion incomplète de l'acide citrique [24- 26]. ce résultat rejoint les données de la littérature [27-30] qui stipulent que les carbonates sont difficiles à éliminer et ne peuvent être éliminés qu'à une température supérieure à $950^\circ C$. La bande de vibration observée à $1397 cm^{-1}$ peut être attribué aux nitrates. [31-33].

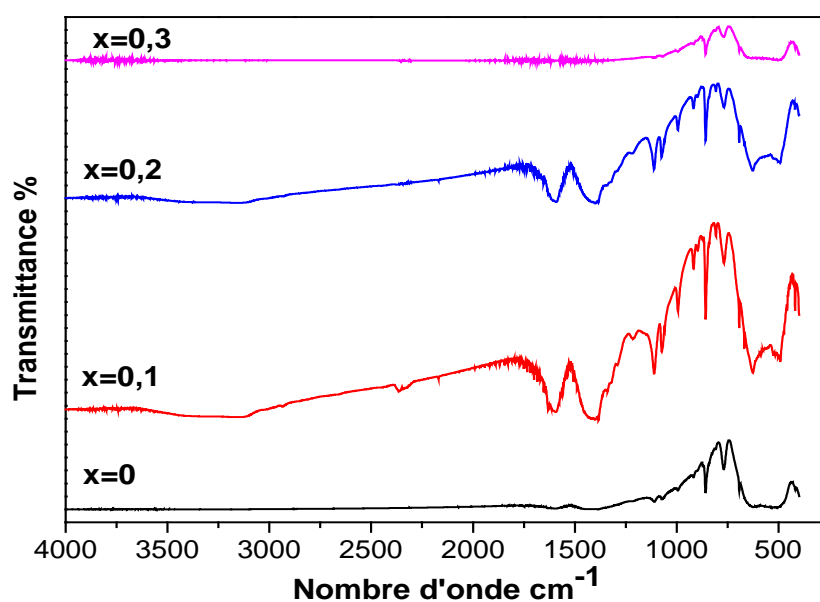


Figure III.8 : Spectre infrarouge des oxydes $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

Références bibliographiques

- [1] Q. Liao, Y. J. Wang, Y. Chen, and H. H. Wang, *Chin. J. Chem. Eng.* 24(2016) 339.
- [2] D. Xu, F. F. Dong, Y. B. Chen, B. T. Zhao, S. M. Liu, M. O. Tade, and Z. P. Shao, *J. Membrane Sci.* **455**, 75(2014).
- [3] X. Zhu, Y. Cong and W. Yang, *J. Membr. Sci.* ;38 (2006) 283.
- [4] T. Kida, D. Takauchi, K. Watanabe, M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.* ; E187 (2009) 156.
- [5] T. Kida, Atsunori Yamasaki, Ken Watanabe, Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe. *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 2426–2431.
- [6] X. Liu, H. Zhao, J. Yang, Y. Li, T. Chen, X. Lu, W. Ding and F. Li, *J. Membr. Sci.*, 2011, 383, 235.
- [7] F. Liang, K. Partovi, H. Jiang, H. Luo and J. Caro, *J. Mater. Chem. A*, (2013) 1 746.
- [8] C. Morue, o. Peña, *Progress in Solid State Chemistry*, 43 (2015) 123-148.
- [9] W. Zhou, Z. P. Shao, W. q. JIN, *Chinese chemical Letters*, 17 (2006) 1353-1356.
- [10] J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenber, S. liu, Y. S. Lin, J. C. Diniz, *Journal of Membrane Science*, 320 (2008) 13-41.
- [11] Bang-zheng Wei; Yu Wang; Meng Liu; Chen-xi Xu, ; Ji-gui Cheng. *Chin. J. Chem. Phys.*, 31 (2018) 191-196.
- [12] Yao Lu, Hailei Zhao, Xing Cheng, Yibin Jia, Xuefei Du, Mengya Fang, Zhihong Du, Kun Zheng and Konrad Świerczek. *J. Mater. Chem. A*, (2015), 3, 6202–6214.
- [13] Xiaotong Liu; Hailei Zhao, Jianying Yang, Yuan Li, Ting Chen, Xionggang Lu, Weizhong Ding, Fushen Li, *Journal of Membrane Science* 383 (2011) 235– 240
- [14] Xie, W. Guo, R. Guo, Z. Liu, D. Sun, L. Meng, M. Zheng, B. Wang. *Fuel cells* 16, (2016) 829–838
- [15] X. Zhu, Haihui Wang, Weishen Yang. *Solid State Ionics* 177 (2006) 2917–2921
- [16] R. D. Shannon. *Acta Cryst.* A32 (1976) 751-767
- [17] F. Dong, D. Chen, Y. Chen, Q. Zhao and Z. Shao, *J. Mater. Chem* (2012) 22, 15071.
- [18] F. Dong, Y. Chen, R. Ran, D. Chen, M. O. Tade, S. Liu and Z. Shao, *J. Mater. Chem. A* (2013) 1, 9781.
- [19] A. Feldhoff, J. Martynczuk, M. Arnold, M. Myndyk, I. Bergmann, V. Šepel'ak, W. Gruner, U. Vogt, A. Hähnel and J. Woltersdorf, *J. Solid State Chem* (2009) 182, 2961.

- [20] Fournet, G. Étude de La Loi de Vegard. *J Phys Radium*, 14 (6) (1953) 374–380.
- [21] Bellakki M, Manivannan V. *J Sol-Gel Sci Technol* 53 (2010) 184–92.
- [22] Yu, H.; Wang, J.; Wang, S.; Kuo, Y. *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 218-223.
- [23] Hongtao Cui, Marcos Zayat, David Levy Epoxide assisted sol–gel synthesis of perovskite-type $LaM_xFe_{1-x}O_3$ (M = Ni, Co) nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(2006) 3035–3040.
- [24] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies-Tables and Charts*, third ed., John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [25] Y.Wang, D.Zhang, W.Peng, L.Liu, M.Li, *Catalysis Today*, 191 (2012) 146-153.
- [26] C.Zhou, Z.feng, Y.Zhang, L.Hu, R.chen, B.Shan, H. Yin, W.G.Wang, A.Huang, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 5754-5758.
- [27] H.Patra, S.K. Rout, SK. Pratihar, S. Bhattacharya, *Powder Technology*, 209 (2011) 98-104.
- [28] S.Makhloufi, M.Omari, *J.Inorg. Organomet. Plym .Mater.*, 26 (2016) 32-4.
- [29] R.Benakcha, M. Omari. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 47 (2017) 1-30
- [30] Aissat Fares, Akila Barama, Siham Barama, Nawel fodhil Cherif, Mohamed lyamine Chelaghmia. *Electroanalysis* 29 (2017) 1-10.
- [31] Zhenxing Y, Ji Z, Longtu L, Hongguo Z, Zhilun G *J Magn Mat*, 208(2000) 55–56.
- [32] Lobree LJ, Ch Hwang I, Reimer JA, *Bell AT Catal Lett* 63(1999) 233–240
- [33] Hadjiivanov K, Knozinger H, Tsyntsarskib B, *Dimitrov Catal Lett* 62 L (1999) 35–40.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette investigation était de synthétiser des oxydes mixtes de type perovskite de formule $\text{BaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) par la voie sol-gel, méthode citrate et d'étudier l'effet de la méthode de synthèse ainsi que la substitution dans le sous réseau B sur les caractéristiques structurales et morphologiques de la pérovskite. Les échantillons ont été caractérisés par DRX, IRTF et MEB. Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation de la phase pérovskite de structure rhomboédrique pour la composition BaFeO_3 à température 900°C pendant 6h. Certaines impuretés apparaissent dans le spectre BaFeO_3 .
- Les spectres de diffraction DRX des échantillons de la composition $\text{BaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ où $x = 0.1, 0.2, 0.3$ cristallisent dans une phase pérovskite de structure cubique avec l'apparition de raies de diffraction supplémentaires dans les spectres DRX.
- On peut donc considérer que la température de calcination 900°C est insuffisante pour assurer une incorporation totale des éléments dans la structure.
- Les paramètres de maille a, b, c et le volume augmente approximativement linéaire avec le taux de cuivre.
- La taille moyenne des cristallites est comprise entre 23.14 et 31.25 nm lorsque le taux de cuivre varie entre $x = 0.1, 0.2$ et 0.3. La taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la teneur en cuivre pour les compositions $\text{BaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{BaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$, tandis que pour la composition $\text{BaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ la taille des cristallites augmente.
- La morphologie des oxydes est visualisée par la microscopie électronique à balayage montre que les oxydes présentent des tailles moyennes des grains variées entre 0,35-0,50 μm environ. Les tailles moyennes des grains diminuent avec l'augmentation de la teneur en cuivre ou $x=10\%$ et 20% pour $x=30\%$ la taille moyenne des grains augmente, même constatation a été observé pour la

Conclusion générale

taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

- L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) pour les compositions $\text{BaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ montre que La bande d'absorption la plus intense située à environ 623cm^{-1} ; elle peut être associée à la vibration de la liaison M-O (Fe-O, Cu-O) dans l'octaèdre BO_6 de la pérovskite ABO_3 .

Résumé :

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse des oxydes mixtes de type perovskite de formule $\text{BaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) par la voie sol-gel, méthode citrate et d'étudier l'effet de la méthode de synthèse ainsi la substitution dans le sous réseau B sur les caractéristiques structurales et morphologiques de la pérovskite. Les caractérisations physico-chimiques ont été examinées par diffraction des rayons X infrarouge à transformé de Fourier et microscope à balayage électronique. L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite avec une structure rhomboédrique pour la composition BaFeO_3 , calcinés à la température 900°C pendant 6h.

Les spectres de diffraction DRX des échantillons de la composition $\text{BaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ où $x = 0.1, 0.2, 0.3$ cristallisent dans une phase pérovskite de structure cubique avec l'apparition de raies de diffraction supplémentaires dans les spectres DRX. La taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la teneur en cuivre pour les compositions $\text{BaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{BaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$, tandis que pour la composition $\text{BaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ la taille des cristallites augmente. La morphologie des oxydes est visualisée par la microscopie électronique à balayage montre que les oxydes présentent des tailles moyennes des grains variées entre $0,35-0,50 \mu\text{m}$ environ. Les tailles moyennes des grains diminuent avec l'augmentation de la teneur en cuivre $x=10\%$ et 20% pour $x=30\%$ la taille moyenne des grains augmente. L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) pour les compositions $\text{BaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ montre que la bande d'absorption la plus intense située à environ 623cm^{-1} ; elle peut être associée à la vibration de la liaison M-O (Fe-O, Cu-O) dans l'octaèdre BO_6 de la pérovskite ABO_3 .

Mots clés : oxydes mixtes, perovskite, sol-gel, citrate.

Abstract:

In this work, our contribution focused on the synthesis of mixed oxides of perovskite type of formula $\text{BaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) by the sol-gel route, citrate method and to study the effect of the synthesis method as well the substitution in the B sub-network on the structural and morphological characteristics of perovskite. The physicochemical characterizations were examined by infrared Fourier transform X-ray diffraction and scanning electron microscope.

The X-ray diffraction study allowed us to identify the formation of a perovskite phase with a rhombohedral structure for the $BaFeO_3$ composition, calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 hours.

The XRD diffraction spectra of samples of the composition $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ where $x = 0.1, 0.2, 0.3$ crystallize in a perovskite phase of cubic structure with the appearance of additional diffraction lines in the XRD spectra. The crystallite size decreases with increasing copper content for the $BaFe_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ and $BaFe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$, compositions, while for the $BaFe_{0.7}Cu_{0.3}O_3$ composition the crystallite size increases. The morphology of the oxides is visualized by scanning electron microscopy showing that the oxides have average grain sizes varying between approximately $0.35\text{-}0.50\text{ }\mu\text{m}$. The average grain sizes decrease with increasing copper content $x = 10\%$ and 20% for $x = 30\%$ the average grain size increases. The study by infrared spectroscopy (IR) for the $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ compositions shows that the most intense absorption band located at about 623cm^{-1} ; it can be associated with the vibration of the M-O bond (Fe-O, Cu-O) in the BO_6 octahedron of the perovskite ABO_3 .

Keys words: mixed oxides, perovskite, sol-gel, citrate.

ملخص :

ركزت مساهمتنا في هذا العمل علي تحضير أكاسيد مختلطة من نوع البيروفسكيت من الصيغة $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0.0\text{-}0.3$) بطريقة صول جل (السترات) ودراسة تأثير طريقة التحضير وكذلك الاستبدال في الشبكة الفرعية B حول الخصائص الهيكلية والمورفولوجية للبيروفسكيت. تم فحص الخصائص الفيزيائية والكيميائية عن طريق حيود الأشعة السينية، تحويل فورييه بالأشعة تحت الحمراء ومسح المجهر الإلكتروني. سمحت لنا دراسة حيود الأشعة السينية بتحديد تكوين طور البيروفسكيت بهيكل معيني الوجوه لمركب $BaFeO_3$ ، المكلس عند 900 درجة مئوية لمدة 6 ساعات. أطيف حيود XRD لعينات من $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ حيث تتبلور $0.1, 0.2, 0.3$ في طور بيروفسكيت من الهيكل المكعب مع ظهور خطوط حيود إضافية في أطيف XRD. يتناقص حجم البلورات مع زيادة محتوى النحاس لتركيبات $BaFe_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ و $BaFe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$ ، بينما بالنسبة للمركب $BaFe_{0.7}Cu_{0.3}O_3$ ، يزداد حجم البلورات. تم تصوير مورفولوجيا الأكاسيد عن طريق المسح المجهر الإلكتروني الذي يوضح أن للأكاسيد متوسط أحجام حبيبات تتراوح بين $0.35\text{-}0.50\text{ }\mu\text{m}$ تقريباً. ينخفض متوسط أحجام الحبوب مع زيادة محتوى النحاس 10% و 20% بالنسبة 30% يزداد متوسط حجم الحبيبات، وتظهر الدراسة التي أجراها التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR) لتركيبات $BaFe_{1-x}Cu_xO_3$ أن نطاق الامتصاص الأكثر كثافة يقع عند حوالي 623 cm^{-1} ؛ يمكن أن يترافق مع اهتزاز رابطة M-O (Fe-O، Cu-O) في ثماني وجوه BO_6 من بيروفسكيت ABO_3 .

الكلمات المفتاحية: أكاسيد مختلطة، بيروفسكيت، صول جبل، السترات