



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**



**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique**

**UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR
FACULTE DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENE DE PROCEDES**

**Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE
Domaine : Sciences et Technologies
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique**

Présenté par:

AICHOUCHE Sara

MAIZA Nesrine

Khechim madi hana

Zaouch safa

Abdrebbou selma

THÈME

**Etude bibliographique : l'effet de l'agent complexant sur la
formation des oxydes mixtes
(voie sol-gel)**

Soutenu le 00/06/2019

Devant le Jury:

Mr BEN AMOR M.Larbi	Président	M.A.A	Université d'El Oued.
Mr BEN HAOUA BOUBAKER	Examineur	M.A.A	Université d'El Oued.
M^{me} FODIL Hanane	Rapporteur	M.A.A	Université d'El Oued.

Année universitaire 2022/2023



Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier **ALLAH** qui nous a mené à vivre ce moment et donnée la santé, la patience et le courage de terminer ce travail.*

Nous remercions les membres de nos familles et en particulier nos chers parents.

*Nous remercions notre encadreur de thèse, **M^{me}Fodil Hanane**, pour la réalisation et le suivi de cette note, elle a supporté le fardeau de ce travail avec tous ses conseils et orientations.*

Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à Monsieur

YoucefHarizBekkar

Enfin et surtout, merci à tous ceux qui ont participé de loin ou de près, même par un sourire, à la réalisation de ce modeste travail.

Table des matières

Remerciements	I
Dédicace.....خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.	
LISTE DES TABLEAUX	VI
LISTE DES FIGURES.....	VII
LISTE D'abréviation.....	VIII
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I: Présentation générale sur les pérovskites	
I. Généralité sur les pérovskites	4
I.1 Introduction	4
I.2 Structure pérovskite idéale.....	4
I.3 Distorsion de la structure pérovskite.....	5
I.4 Condition de stabilité d'une structure pérovskite	6
I.4.1 Pérovskite tétragonale	7
I.4.2 Pérovskite Rhomboédrique.....	7
I.4.3 Pérovskite Orthorhombique	8
I.4.4 Pérovskites monocliniques et tricliniques	8
I.4.5 Polymorphisme.....	9
I.5 Aspects stœchiométriques des structures pérovskites :	9
I.6 Défauts dans la structure pérovskite :	9
I.6.1 Description des défauts cristallins:	10
I.6.2 Défauts ponctuels:	10
I.6.3 Association des défauts ponctuels:	11
I.6.4 Représentation des défauts ponctuels :	12
I.6.5 Mécanisme de diffusion des défauts:	13
I.7 Propriétés des matériaux pérovskite :	13
I.7.1 Introduction.....	13
I.7.2 Propriétés électriques :	14
I.7.3 Propriétés catalytiques	14
I.8 Piles à combustible	15
I.8.1 Historique	15
I.8.2 Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC).....	16

I.8.3	Les conducteurs.....	17
I.8.4	La Réduction De L'oxygène :.....	17
I.8.5	Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes	18
I.8.6	Influence d'unes sur-stoechiométrie en oxygène.....	19
I.9	Propriétés électrochimiques :	21
I.9.1	Introduction aux Techniques électrochimiques	21
	Références du chapitre I.....	23
CHAPITRE II: Méthode de synthèse et de caractérisation		
II.	Méthode de synthèse et de caractérisation.....	27
II.1	Méthodes de préparation des oxydes mixte	27
II.1.1	La méthode de Synthèse par réaction à l'état solide :	27
II.1.2	Synthèse par voie humide (par voie liquide) :	28
II.1.3	La comparaison entre ces méthodes :.....	32
II.2	Méthodes de caractérisations :.....	32
II.2.1	Diffraction des rayons X :.....	34
II.2.2	Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) :.....	36
II.2.3	Analyse Granulométrique laser	36
II.2.4	Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	37
	Références du chapitre II	39
CHAPITRE III: Synthèse et caractérisation de l'oxyde LaFeO₃ et discussion des résultats bibliographiquement		
III.1	Introduction :	37
III.2	Préparation de l'oxyde LaFeO₃	37
III.2.1	Synthèse de LaFeO₃ préparé par acide tartrique	38
III.2.2	Synthèse de LaFeO₃ préparé par acide citrique:	38
III.2.3	Synthèse de LaFeO₃ préparé par glucose:	39
III.3.	Méthodes de caractérisation des poudres LaFeO₃.....	39
III.3.1	Analyse par la diffraction des rayons X.....	39
III.3.2	Analyse par spectroscopie infrarouge	42
III.3.3	Analyse thermique (A.T.G – A.T.D) du précurseur	44
III.3.4.	La microscopie électronique à balayage (MEB) :	47

III.4.L'utilisation de LaFeO3 :	49
Références du chapitre III	52
Conclusion générale	54
RÉSUMÉ	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
ABSTRACT	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
Références d'annex :.....	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II. 2. Etude comparative des différentes méthodes de synthèse32

Tableau.III.1: Taille des cristallites et surface des nanoparticules de LaFeO_3 calcinées à différentes températures41

LISTE DES FIGURES

Figure. I. 1. Structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3	5
Figure. I. 2. Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	6
Figure. I. 3. (a) pérovskites cubiques, (b) pérovskite tétragonal orientation.....	7
Figure. I. 4. Structure rhomboédrique de pérovskite selon l'orientation	8
Figure. I. 5. Pérovskite Orthorhombique selon l'orientation	8
Figure. I. 6. Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.....	11
Figure. I. 7. un défaut de Schottky (lacune)	12
Figure. I. 8. un default de Frenkel.	12
Figure. I. 9. Piles à combustible de Sir William Grove.....	16
Figure. I. 10. Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC.....	16
Figure. I. 11. point triple TPB	18
Figure. I. 12. Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs Mixtes.....	19
Figure. I. 13. Représentation schématique de la réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2,3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2,4 et 5).	20
Figure. I. 14. Différentes étapes d'une réaction électrochimique.....	22
Figure II.1. Le procédé sol-gel	29
Figure II. 2. Principe de fonctionnement du système ATD.	33
Figure II. 3. Schéma de principe de l'Analyse thermogravimétrique (ATG).....	33
Figure II. 4. Condition de Bragg. Schéma de réflexion d'une famille de plans réticulaires (hkl).....	34
Figure II. 5. Photographie de l'appareil RX.....	35
Figure II. 6. Spectromètre et microscope FTIR	36
Figure II. 7. principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser.....	37
Figure II. 8. granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000/3000.....	37
Figure II. 9. Microscope Electronique à balayage.....	38
Figure III.1 : Le procédé sol-gel[2]	38
Figure.III.2. Diagrammes XRD pour le complexe de gel sec calciné à différentes températures pendant 2 h.....	39
Figure .III.3. Modèles XRD des nanoparticules $LaFeO_3$ calcinés à différentes températures .	40
Figure.III. 4. XRD patterns of $LaFeO_3$ precursors and powders calcined at various temperatures for 2 h.....	41
Figure III.5. Spectres FTIR de $LaFeO_3$ vierge et modifié par Ag ou Pd.....	42
Figure.III.6: IR spectra of $LaFeO_3$ nanoparticles calcined at different temperature	43
Figure.III.7. Spectres FT-IR du précurseur $LaFeO_3$ et de la poudre calcinée à 500 °C et 600 °C.....	44

Figure.III.8 : Courbes TGA/DTA pour le complexe de gel sec cuit à 1 °C/min dans l'air. [16]
45

Figure.III.9 : Courbes TG – DTA de la poudre de gel telle que préparée45

Figure.III.10 : Courbes DTA–TG du précurseur LaFeO₃.46

Figure.III.11:Micrographie SEM de la poudre de LaFeO₃ calcinée à 700 °C et broyée à boulets pendant 48 heures.47

Figure.III.12: Les images MEB de LaFeO₃ calciner a different temperature: (a) S-700, (b) S-900.48

Figure.III.13.La morphologie de LaFeO₃ par microscopie MEB.....48

Liste d'abréviation

ABO₃	Oxyde De Type Perovskite
t	Facteur De Tolérance De Goldschmidt
SOFC	Oxyde De Type Perovskite
M	Société Américaine Pour Les Essais Et Les Matériaux

Introduction générale

Introduction générale

Les nanoparticules et les oxydes mixtes synthétisés à l'aide de la méthode sol-gel représentent des avancées significatives dans la recherche [1]. Ces matériaux, composés de quelques centaines à plusieurs milliers d'atomes, possèdent des propriétés physiques et chimiques uniques en raison de leur petite taille [2]. Les multiples avantages de ces nanoparticules et oxydes mixtes couvrent différents domaines **de recherche. Par exemple, ils jouent un rôle crucial dans les nanotechnologies en permettant l'étude de la matière au niveau moléculaire ou supramoléculaire [1]. De plus, leurs propriétés uniques offrent une large gamme d'applications potentielles, notamment la conversion et le stockage d'énergie, le transport d'espèces chargées et la conception de matériaux hybrides incorporant des organismes vivants [3].**

La structure pérovskite, nommée d'après le minéralogiste russe L. A. Petrovski, qui l'a découverte dans les montagnes de l'Oural, est une structure cristalline courante que l'on trouve dans de nombreux oxydes. À l'origine, le terme "pérovskite" désignait le titanate de calcium (CaTiO_3), mais il a ensuite été étendu à tous les oxydes ayant la formule générale ABO_3 qui présentent la même structure. Les oxydes à structure pérovskite sont constitués d'un ion A entouré de six ions d'oxygène, formant un octaèdre, tandis que l'ion B occupe les coins d'un cube, partageant des arêtes avec les octaèdres d'oxygène. Cette structure flexible permet la substitution des ions A et B, ce qui modifie les propriétés du matériau [4].

La synthèse des poudres implique de nombreux paramètres. Du point de vue physique, le type de composition affecte la taille des particules, la distribution des particules et la surface spécifique. En général, il existe deux principales méthodes pour produire des oxydes mixtes : les méthodes à l'état solide et les méthodes humides, chacune ayant ses approches secondaires (méthode sol-gel, méthode de coprécipitation, synthèse à l'état solide, etc.). En fonction du nombre de métaux présents dans le matériau, on trouve des oxydes mixtes binaires, ternaires et quaternaires, mais le même matériau peut être produit de différentes manières [5].

Le LaFeO_3 , également connue sous le nom de ferrite de lanthane, est un matériau polyvalent utilisé dans divers domaines tels que la catalyse, les matériaux magnétiques, les matériaux électrochimiques, l'énergie solaire et les matériaux fonctionnels. Sa structure pérovskite et ses propriétés redox en font un matériau polyvalent avec un large éventail d'applications potentielles [6] [7] [8] [9].

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est de réaliser une revue bibliographique sur l'effet des agents complexants sur la formation des oxydes mixtes (via la voie sol-gel). Ce manuscrit est **divisé en trois chapitres principaux :**

✓ Le premier chapitre propose une revue de littérature sur les oxydes mixtes de type pérovskite, abordant leur structure, leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques, ainsi que leurs applications.

✓ **Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes utilisées pour la préparation et la caractérisation physico-chimique de ces oxydes.**

✓ **Le troisième chapitre se concentre sur la comparaison des approches de synthèse et de caractérisation dans des articles utilisant différents agents complexants par le biais d'analyses thermiques (TGA/DTA), d'analyses structurales par rayons X (DRX), de spectroscopie infrarouge, de microscopie électronique à balayage (MEB), tout en explorant l'importance de leur rôle et leurs diverses applications dans LaFeO_3 .**

Enfin, une conclusion est présentée.

Références

[1] G. Chuto and P.

Chaumet-Riffaud, "Les nanoparticules," *MedecineNucleaire-imagerie Fonctionnelle Et Metabolique*, vol. 34, no. 6,

pp. 370–376, Jun. 2010, doi:

10.1016/j.mednuc.2010.03.003.

[2] G. Chuto and P. Ch

aumet-Riffaud, "Les nanoparticules," *MedecineNucleaire-imagerie Fonctionnelle Et Metabolique*, vol. 34, no. 6, pp. 370–376, Jun. 2010, doi:

10.1016/j.mednuc.2010.03.003.

[3] C. Sanchez, "Chimie des matériaux hybrides," *Annuaire Du Collège De France*, no. 111, pp. 177–209, Apr. 2012, doi: 10.4000/annuaire-cdf.1299.

[4]

C. Sanchez, "Chimie des matériaux hybrides," *Annuaire Du Collège De France*, no. 115, pp. 229–248, Nov. 2

016, doi: 10.4000/annuaire-cdf.12934.

[5] M. Boueddene S

abira. Cheddad Samira . ETUDE GENERALE DE METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES OXYDES MIXTE. Université Mohamed Seddik ben Yahia- Jijel . 2019/2020

[6] "Cette ZPM pr

ésente une variété de structures (adaptive, antiferroélectrique, incommensurable) et de propriétés encore la

rgement incomprises. Notre approche pour mieux comprendre ces systèmes repose sur la synthèse et l'étude de super-réseaux à base de BiFeO₃ et LaFeO₃ (BFO/LFO)."

URL: <https://theses.h>

al.science/tel-03693029/

[7] "Jul 2, 2008

· Cheng et al., studied epitaxial SmFeO₃ thin films and reported that the domain boundary introduced due to the formation of two different domain structures enhances ferroelectric polarization and ..."

URL:

https://www.researchgate.net/publication/51239527_Antiferromagnetic_LaFeO3_thin_films_and_their_effect_on_exchange_bias

[8] "Dec 22, 2020 ·

PDF | LaFeO₃ (LFO) is recognized as a

candidate material fo

r solar water oxidation but its photoelectrochemical response yet remains modest and... | Find, read and

cite all the research you need ..."

[URL:https://www.researchgate.net/publi](https://www.researchgate.net/publication/347950222_Defect_engineering_nanostructured_LaFeO3_photoanodes_improves_the_activity_for_solar_water_oxidation)

[cation/347950222_Defect_engineering_nanostructured_LaFeO₃_photoanodes_improves_the_activi](https://www.researchgate.net/publication/347950222_Defect_engineering_nanostructured_LaFeO3_photoanodes_improves_the_activity_for_solar_water_oxidation)
[ty_for_solar_water_oxidation](https://www.researchgate.net/publication/347950222_Defect_engineering_nanostructured_LaFeO3_photoanodes_improves_the_activity_for_solar_water_oxidation)

[9] "Aug 1, 2014 · The rare-earth perovskite of LaFeO₃ is one of the most perovskite widely used for multifunctional applications such as catalysis, magnetic materials, sensors, electrode materials in fuel cells ..."

[URL:https://www.researchgate.net/publication/263392412_Structure_optical_and_magnetic_proper](https://www.researchgate.net/publication/263392412_Structure_optical_and_magnetic_properties_of_LaFeO3_nanoparticles_prepared_by_polymerized_complex_method)
[ties_of_LaFeO₃_nanoparticles_prepared_by_polymerized_complex_method](https://www.researchgate.net/publication/263392412_Structure_optical_and_magnetic_properties_of_LaFeO3_nanoparticles_prepared_by_polymerized_complex_method)

CHAPITRE I: Présentation générale sur les pérovskites

I. Généralité sur les pérovskites

I.1 Introduction

Les pérovskites désignent un groupe de composés cristallins qui possèdent une structure distincte connue sous le nom de structure pérovskite. Ce terme trouve son origine dans un minéral spécifique, le titanate de calcium (CaTiO_3), qui a été le premier à être identifié comme une pérovskite [1]. Par la suite, le terme pérovskite a été étendu pour inclure d'autres composés présentant la même structure cristalline.

La structure pérovskite se caractérise par une unité de base cubique, où les coins du cube sont occupés par de plus petits atomes de cations, tandis que l'atome de cation plus grand se trouve au centre du cube. Les anions sont positionnés entre les cations [2]. Cette disposition structurale offre un éventail de propriétés intéressantes, telles que la conductivité électrique, la ferroélectricité et la capacité d'absorption de la lumière.

Les pérovskites se retrouvent dans divers contextes. Dans la nature, le terme pérovskite est spécifiquement associé au minéral du titanate de calcium (CaTiO_3), mais il est également utilisé de manière plus générale pour désigner des minéraux partageant une structure similaire. Par exemple, un polymorphe de $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ est considéré comme le minéral le plus abondant dans le manteau terrestre et est classé comme une pérovskite [3].

De plus, les pérovskites ont également trouvé des applications dans le domaine des sciences des matériaux. Par exemple, des nanoparticules composées de pérovskites telles que LaFeO_3 ou KNbO_3 peuvent être utilisées dans des applications biomédicales, telles que la délivrance ciblée de cellules cancéreuses [4]. De plus, les cellules solaires à base de pérovskite sont un type de cellule solaire dans laquelle la couche active est constituée d'un matériau à structure pérovskite, ouvrant ainsi des perspectives prometteuses pour l'énergie solaire [5].

I.2 Structure pérovskite idéale

Les oxydes mixtes regroupés sous la dénomination de pérovskite oxyde sont représentés par la formule chimique ABO_3 . Dans cette structure, une seule molécule ABO_3 est contenue dans la maille, où A représente un cation de grands rayons ayant une coordination de 12 (par exemple : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...), et B représente un cation de rayon plus faible, de charge plus importante, avec une coordination de 6 (par exemple : Ti, Sn, Zr, Nb, Ta...). Quant à O, il s'agit de l'ion oxygène.

La structure pérovskite idéale se caractérise par une maille cubique avec un groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Les sommets du cube sont occupés par les atomes A, tandis que les atomes B se trouvent au centre et les atomes d'oxygène O sont situés sur les faces.

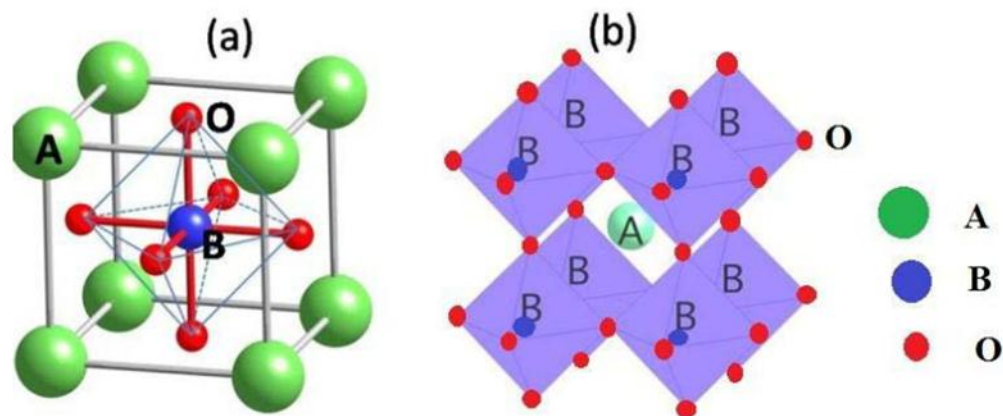


Figure. I. 1. Structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3

Selon les types d'atomes occupant les sites A et B, on peut faire la distinction entre :

1. On désigne les structures ABO_3 , où un seul type d'atome occupe les sites A et B, par le terme de "pérovskites simples": $PbTiO_3$, $BaMnO_3$,...
2. Dans les pérovskites complexes, il y a l'occupation de deux types d'atomes sur l'un des deux sites A ou B: $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$.

I.3 Distorsion de la structure pérovskite

La rencontre de la structure idéale est rare, car dans la plupart des cas, on observe des formes distordues où la rotation des octaèdres BO_6 altère la symétrie.

La rencontre de la structure idéale est rare, car dans la plupart des cas, on observe des formes distordues où la rotation des octaèdres BO_6 altère la symétrie. Les phases de pérovskite idéales, caractérisées par une symétrie $Pm3m$, ne possèdent pas de polarité. En revanche, les phases polaires se trouvent dans des systèmes de symétrie plus basse, où les mailles présentent différentes déformations légères telles que quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique. Ces déformations sont causées par une légère distorsion des octaèdres d'oxygène et le décentrage de l'ion B, qui se produit dans des directions spécifiques déterminées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Plus précisément, cela se produit le long des trois axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique, les six axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique et les quatre axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

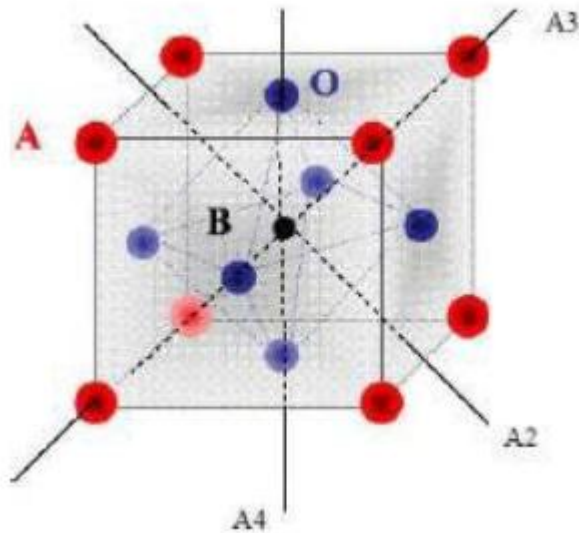


Figure. I. 2. Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Les ions B subissent des déplacements qui sont causés par une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O. Lorsque la taille des ions A ne permet pas de remplir complètement l'espace libre correspondant au site cubo-octaédrique, la charpente d'octaèdres d'oxygène se tasse. Dans ce cas, l'octaèdre pivote autour de son centre de gravité et se déplace par rapport à l'ion A afin de minimiser la distance A-O.

Comme mentionné précédemment, de nombreux matériaux de type pérovskite subissent des modifications structurales en fonction de la température, de la substitution des cations sur les sites A ou B, ou même des contraintes appliquées au cristal. Certaines de ces modifications ont un impact significatif sur les propriétés physiques et les applications des matériaux.

I.4 Condition de stabilité d'une structure pérovskite

Pour obtenir une structure pérovskite améliorée, les ions s'alignent tangentiellement les uns avec les autres, ce qui entraîne l'alignement des octaèdres BX₆. Cet alignement forme un réseau tridimensionnel non déformé avec une symétrie cubique. La stabilité de cette structure dépend principalement de deux facteurs nécessaires :

1. Le rapport du volume du polyèdre du cation A (V_A) à celui du cation B (V_B) doit être précisément de 5. Ce rapport V_A/V_B est une mesure utile pour caractériser le degré de distorsion dans la structure pérovskite. Un rapport plus petit indique une plus grande distorsion structurelle.

2. Par exemple, considérons le cas de SrTiO₃, dont la structure ressemble étroitement à la structure idéale décrite ci-dessus: $a = 3.905$ (Å), $V_A = 49.623$ (Å³), $V_B = 9.925$ (Å³), $t = 1.002$, $V_A/V_B = 4.9998$.

Le facteur de tolérance :

$$T = \frac{(R_X + R_A)}{\sqrt{2}(R_X + R_B)}$$

Qui est égal à 1 et tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure où R_A , R_B et R_X sont les rayons ioniques respectifs des cations A, B et de l'anion X

I.4.1 Pérovskite tétragonale

Le exemple le plus célèbre est la structure pérovskite tétragonale, qui est probablement exhibée par le BaTiO_3 ferroélectrique à température ambiante. Ses paramètres de réseau sont $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$, et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO_6 subissent une légère distorsion, avec une longueur de liaison Ti-O de 1.86 \AA , quatre liaisons à 2.00 \AA , et une liaison plus longue à 2.17 \AA . L'atome de baryum est coordonné par quatre atomes d'oxygène à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA , et quatre autres à 2.88 \AA . Dans la structure iso-type PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus distordus que dans BaTiO_3 , ce qui peut être attribué à une plus grande puissance de polarisation et à un plus grand rayon ionique de Pb(II) . Cela a été largement discuté dans les systèmes contenant ce cation. [5]

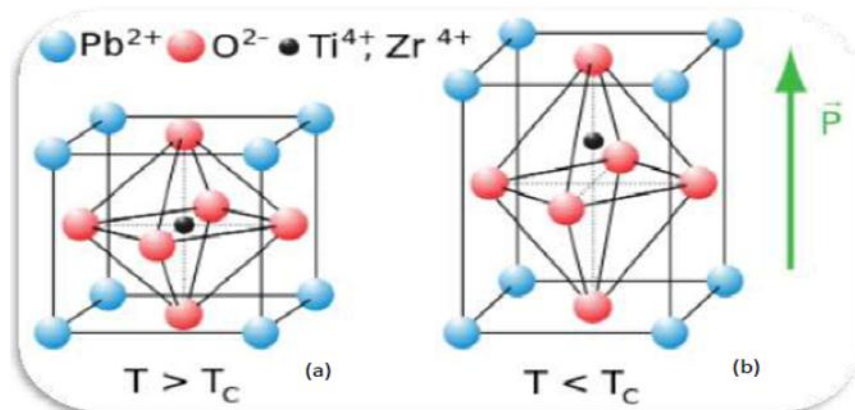


Figure. I. 3. (a) pérovskites cubiques, (b) pérovskite tétragonale orientation [6]

I.4.2 Pérovskite Rhomboédrique

De légères déformations à symétrie rhomboédrique peuvent apparaître dans le maillage cubique de plusieurs matériaux. Si cette déformation ne modifie pas la taille de la cellule unitaire, il est tout à fait possible de l'indexer dans une grille unitaire contenant une ou deux formules unitaires, avec un angle de losange α d'environ 90° ou α d'environ 60° . Cependant, les anions sont généralement déplacés pour s'adapter à des maillages cellulaires plus grands, avec un angle α d'environ 60° . Des exemples de pérovskites rhomboédriques incluent LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 . À température ambiante, LaCoO_3 présente une structure rhomboédrique (figure I.4). Cependant, à des températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes vers une autre phase en losange (de $R3c$ à $R3$), où le cobalt

trivalent est arrangé de manière à alterner les plans (111) avec des ions Co de spin élevé et bas. À une température supérieure à 937°C, une deuxième transition se produit, où le groupe d'espace R3 reste inchangé, mais l'angle α change subitement de 60,4 à 60,0° [7].

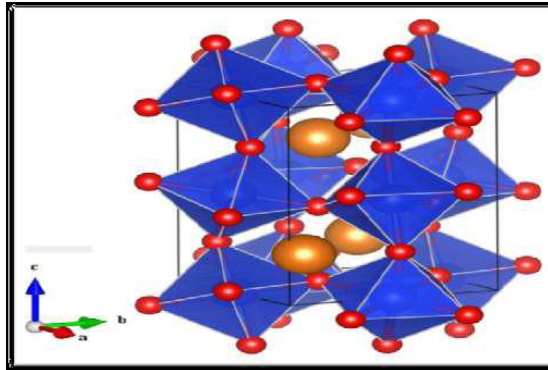


Figure. I. 4. Structure rhomboédrique de pérovskite selon l'orientation [6]

I.4.3 Pérovskite Orthorhombique

La structure $GdFeO_3$ est probablement la plus révélatrice de toutes Pérovskites orthorhombiques torsadées (figure I.5). Son groupe d'espace est (Pb nm) et ses paramètres sont : $a = 5,346 \text{ \AA}$, $b = 5,616 \text{ \AA}$ et $c = 7,666 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Ces paramètres sont les mêmes que Grille pseudo-cube a' passe : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$. Dans cette structure, les octaèdres FeO_6 sont tordus et inclinés. Le GdO_{12} est sévèrement déformé, montrant une coordination (8+4). D'autres matériaux utilisant cette structure torsadée orthogonale sont $NaUO_3$, $NaMgF_3$, $LaYbO_3$ et un grand nombre de composés de lanthanides tels que $LaCrO_3$, $LaGaO_3$, $LaFeO_3$, $LaMnO_3$, $LaRhO_3$, etc. La Figure I.4 est une vue en perspective de la structure, montrant clairement sa personnages 3D [6].[7]

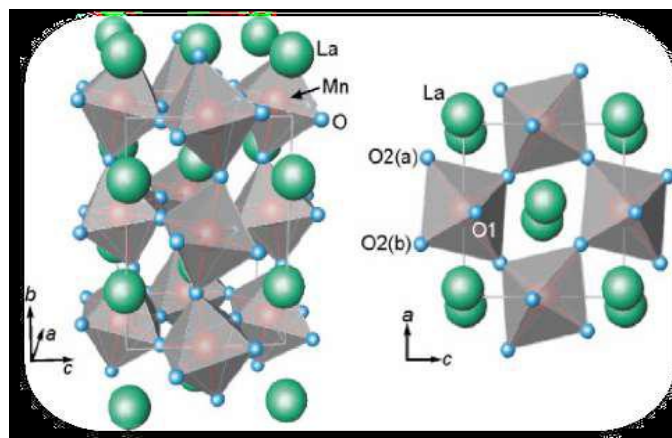


Figure. I. 5. Pérovskite Orthorhombique selon l'orientation [6]

I.4.4 Pérovskites monocliniques et tricliniques

Plusieurs cas ont rapporté la présence de cellules unitaires monocliniques ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) ou de systèmes cristallins tricliniques ($AgCuF_3$, $CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.). Cependant, dans

la plupart des situations, ces maillages se sont avérés être des pseudo-grilles formées par de véritables multi-grilles. Par exemple, les phases de type GdFeO_3 présentent souvent une structure pseudo-monoclinique avec des longueurs de côté approximativement équivalentes ($a \sim b \sim a'$) et un angle β d'environ 90° [6] [7][8].

I.4.5 Polymorphisme

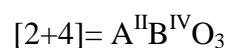
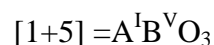
Comme indiqué précédemment, de nombreux matériaux de type pérovskite subissent plusieurs modifications polymorphes qui ont des implications significatives sur leurs propriétés physiques et leurs applications. Par exemple, dans le cas de BaTiO_3 et KNbO_3 , on observe les transitions suivantes avec l'élévation de la température :

Rhomboédrique \leftrightarrow Orthogonal \leftrightarrow Tétraogonal \leftrightarrow Cubique.

Les changements de phase se produisent de manière réversible, et toutes ces formes polymorphes présentent une maille unitaire pseudo cubique d'environ 4 \AA . Il est important de souligner que les trois formes deviennent ferroélectriques à des températures plus basses.[6][7]

I.5 Aspects stœchiométriques des structures pérovskites :

Pour les systèmes d'oxyde ABO_3 simples, la classification suivante peut être faite, basée sur Prix des cations:



Ces trois types de structures couvrent une vaste gamme de composés, mais il existe de nombreuses autres possibilités lorsque l'on considère des structures cationiques mixtes telles que $\text{A}_1\text{-XA}'\text{XBO}_3$, $\text{AB}_1\text{-XB}'\text{XO}_3$, $\text{A}_1\text{-XA}'\text{X B}_1\text{-yB}'\text{yO}_3$, $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_9$, etc. D'autre part, il est possible d'imaginer de nombreuses autres stœchiométries en dehors de ABO_3 , et le nombre de fois que ces défauts se produisent est incalculable. [9]

I.6 Défauts dans la structure pérovskite :

Avant d'approfondir ce point, il est nécessaire de fournir un aperçu complet des défauts ponctuels dans les cristaux, car ces défauts dans les matériaux pérovskites peuvent résulter d'un déficit de cations dans les sites pérovskites A ou B, ainsi que de la présence de lacunes d'oxygène et/ou d'un excès. [10]

I.6.1 Description des défauts cristallins:

En principe, tout écart par rapport à un arrangement parfaitement ordonné de cristaux peut être considéré comme des défauts. Les défauts qui apparaissent dans les solides sont supposés être intrinsèques, c'est-à-dire idéalement purs du point de vue chimique. En revanche, la présence d'impuretés étrangères dans la matrice en tant que composant majeur sera considérée comme des défauts extrinsèques. Lorsque le désordre se produit localement de manière aléatoire dans le cristal, les défauts sont considérés comme ponctuels plutôt que comme une formation ordonnée de défauts étendus tels que les plans de cisaillement cristallins. Cette notion de déficit est à la base de l'explication du comportement des différents matériaux. Par conséquent, la diffusion chimique et la conduction ionique ne peuvent être expliquées que par la présence de défauts inhérents, tandis que la conductivité électronique peut varier en raison des défauts extrinsèques causés par le dopage..[11]

I.6.2 Défauts ponctuels:

Dans le cas d'un cristal ordonné AB, on peut décrire plusieurs types de défauts, comme illustré dans la Figure I.6. [12].

•**Lacune**: La lacune est le défaut ponctuel le plus courant, correspondant à l'absence d'un atome à sa position idéale.

Dans un cristal parfait, les charges sont équilibrées, c'est-à-dire qu'il y a autant de charges positives (+) que de charges négatives (-), assurant une neutralité électrique. Lorsqu'il manque un cation (charge positive), il y a une augmentation des anions locaux (moins de charges), ce qui entraîne des charges locales négatives. Par conséquent, les lacunes cationiques sont chargées négativement, de même que les lacunes anioniques sont chargées positivement.[13]

•**Interstitiel** : La présence d'atomes étrangers entre les atomes du réseau est appelée solution solide interstitielle.

• **Substitution** : Lorsque des atomes étrangers remplacent les atomes du réseau, on parle de solution solide par substitution.

• **Défaut électrique** : Une partie du cristal est chargée négativement (électrons libres) ou plus positivement (électrons-trous) que les autres sites du même type.

•**Échec de l'inversion** : Si le cristal est ordonné, c'est-à-dire qu'il présente une alternance chimique stricte entre différents types d'atomes, il peut y avoir des imperfections appelées antisites,

où les atomes se trouvent effectivement aux nœuds du réseau, mais enfreignent les règles de la chimie. [12]

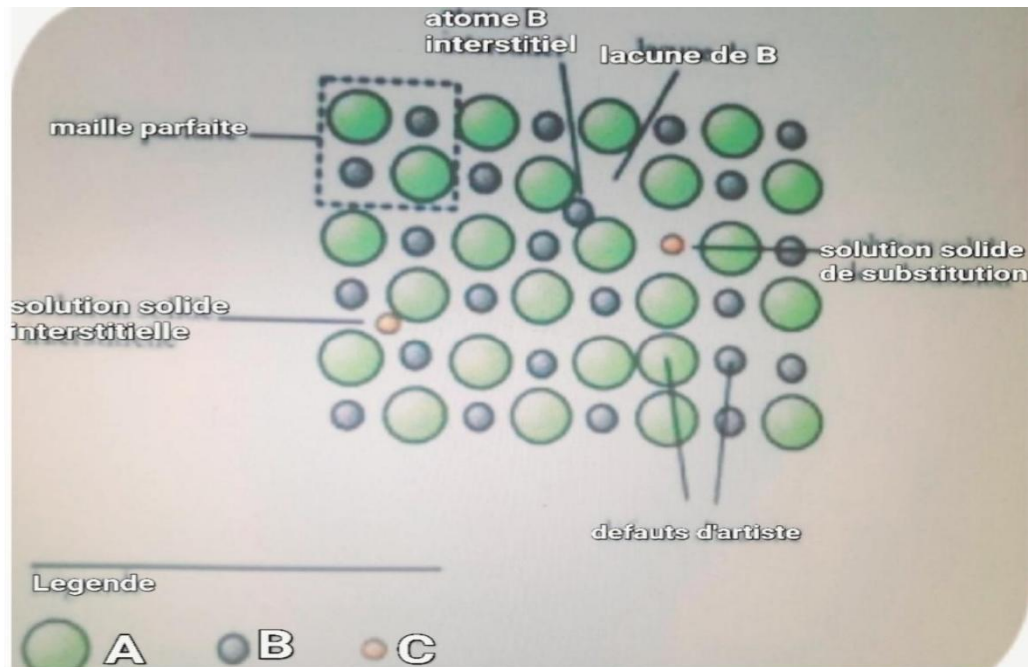


Figure. I. 6.Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.[14]

I.6.3 Association des défauts ponctuels:

•**Défaut Schottky** : C'est lorsqu'un atome quitte sa position normale pour se placer en position de surface.

Dans les deux cas, la suppression des solides crée des vides.

Dans les solides ioniques, la présence de lacunes cationiques entraîne généralement la présence de lacunes anioniques, afin de maintenir la neutralité de charge locale du cristal. Ces lacunes sont généralement proches les unes des autres dans l'espace.

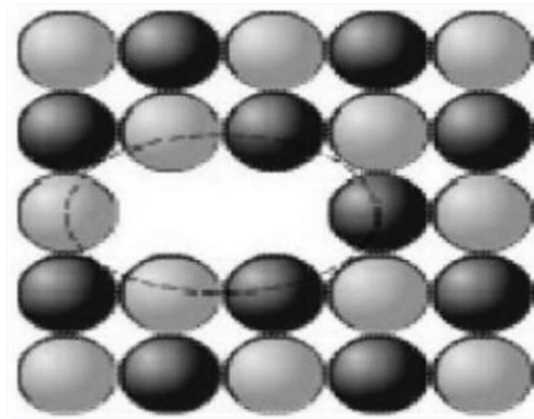


Figure. I. 7.un défaut de Schottky (lacune) [9]

•**Défaut de Frenkel** : Un atome se déplace de sa position normale et occupe une position interstitielle. Dans le cas des cristaux ioniques, seuls les cations ont cette capacité car ils sont plus petits que les anions. Ce phénomène peut être spontanément induit par l'excitation thermique ou par une méthode de bombardement nucléaire. [15]

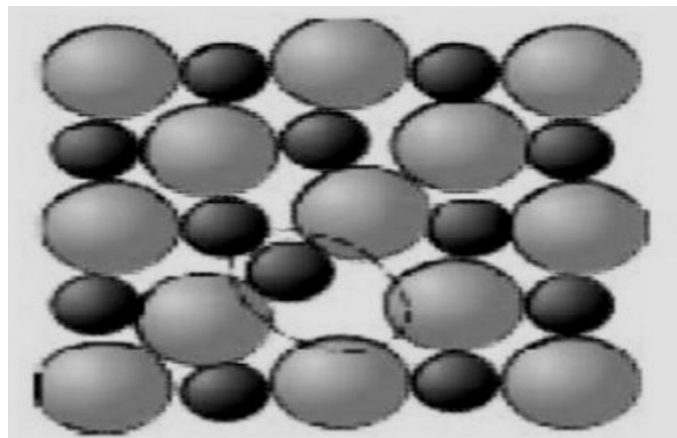


Figure. I. 8.un default de Frenkel.[9]

•**Amas de défauts** : Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, quel' on appelle « amas » ou de « complexes »[16]

I.6.4 Représentation des défauts ponctuels :

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, nous utilisons la notation Kroger et Vink, qui décrivent :

- La nature chimique de l'espèce (lacunes, atomes, ions).
- La localisation de l'espèce (insérée à ces sites cristallins, dans l'interstitiel).
- Charge relative de défauts.

Un défaut ponctuels sont notés X_c^y , où :

- **X** : propriétés chimiques, « V » représente les lacunes, « e » représente les électrons libres.
- **Y** : position, le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, ou "i" pour Interstitiel.
- **C** : charge relative, l'apostrophe «'» signifie charge relative négative, point «.»Les charges neutres n'ont pas ou ont croisé "x" pour les charges opposées positives. [17]

I.6.5 Mécanisme de diffusion des défauts:

Les atomes sont constamment en mouvement et lorsque la température devient élevée, ils se déplacent suffisamment pour sortir de leur position initiale. Ce processus est connu sous le nom de diffusion.[18]

• **Mécanisme lacunaire:**un atome voisin peut occuper un site non occupé en sautant dessus, créant ainsi un vide dans le site qu'il vient de quitter. Cela peut être appelé le mécanisme de saut lacunaire.

•**Mécanisme interstitiel** :les atomes interstitiels sautent d'un site interstitiel à un autre de manière indépendante, sans corrélation entre leurs sauts successifs. Cela peut être considéré comme un mécanisme interstitiel direct. Généralement, il s'agit d'un atome se trouvant dans une solution interstitielle.

Des variations de ce mécanisme peuvent se produire si les atomes peuvent se substituer ou s'insérer, ce qui peut être considéré comme un mécanisme d'insertion indirecte. [14]

I.7 Propriétés des matériaux pérovskite :

I.7.1 Introduction

Au cours des dernières années, les matériaux similaires à la pérovskite ont gagné en popularité, car ils présentent un grand potentiel dans divers domaines. Ils sont à la fois intéressants et importants en tant que composants essentiels dans des dispositifs tels que les résistances fixes, les électrolytes solides et les combustibles solides. La structure cristalline d'un objet a un impact significatif sur ses capacités électromécaniques et ses transducteurs, parmi d'autres facteurs.

Les propriétés piézoélectriques, électro-optiques, conductrices et magnétiques de ces matériaux présentent des caractéristiques uniques. Des recherches ont également été menées sur des aspects tels que la sensibilité aux gaz et l'activité catalytique [19] [20].

Certaines études se sont concentrées sur l'utilisation du LaCrO₃ dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), où il a été remarqué pour sa capacité à contribuer à des performances élevées des SOFC. Des recherches ont été menées pour examiner les matériaux utilisés comme connexions

entre ces composants, pouvant servir à la fois d'électrocatalyseurs de cathode et d'anode. Ces matériaux comprennent des cellules.

Il semble que la pérovskite conserve sa stabilité dans des atmosphères oxydantes ou réductrices. Les éléments alcalino-terreux peuvent aisément se substituer aux sites A et B. Leur capacité à subir des transformations fascinantes provient de leurs métaux de transition respectifs. Les chercheurs sont conscients de leurs propriétés catalytiques et électroniques. [21] [22].

I.7.2 Propriétés électriques :

Les pérovskites jouent un rôle crucial dans l'électronique moderne, étant utilisées dans divers dispositifs tels que les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide comme les trains à sustentation magnétique..[23]

Elles démontrent une supraconductivité à des températures relativement élevées, convertissent la pression mécanique ou la chaleur en électricité grâce à la piézoélectricité, accélèrent les réactions chimiques en tant que catalyseurs, et modifient leur résistance électrique de manière soudaine lorsqu'elles sont exposées à un champ magnétique, ce qu'on appelle la magnétorésistance. De nombreuses études électrochimiques ont été menées sur les électrodes à base de ces oxydes en milieu aqueux, mettant en évidence leur rôle crucial en tant qu'électro-catalyseurs dans les réactions d'électrodes à l'oxygène à température ambiante. [24].

Ces matériaux prometteurs sont de plus en plus utilisés dans les domaines des céramiques transparentes, des colorants non polluants, des cellules photovoltaïques et des piles à combustible. Les pérovskites offrent des possibilités d'utilisation quasi universelles, car leurs propriétés peuvent être largement modulées. C'est pourquoi elles sont également appelées les caméléons chimiques. [25].

Les oxydes mixtes des métaux de transition présentent des propriétés semi-conductrices de type p ou de type n. [23].

I.7.3 Propriétés catalytiques

Les pérovskites de type ABX₃ présentent un ensemble de caractéristiques fascinantes :

Diverses techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie vibrationnelle, optique, électrique, magnétique et catalytique ont été utilisées pour explorer leurs applications scientifiques. Dans cette étude, nous nous concentrons spécifiquement sur l'oxydation catalytique des pérovskites oxydes et mettons en évidence l'influence majeure du catalyseur, en accordant une attention

particulière à son impact sur les propriétés de la catalyse. La composition et la structure de surface peuvent toutes deux affecter les propriétés catalytiques.

Pour explorer les qualités exceptionnelles des composés que nous avons préparés, nous avons investigué une gamme de structures cristallographiques. Bien que notre objectif principal ait été la pérovskite en tant que structure de base, nous avons également exploré d'autres structures. Étant donné que de plus en plus de composés à usage industriel adoptent la structure pérovskite, nous avons fait le choix de la sélectionner comme base de notre recherche. La matrice ou la couche de catalyseur est construite en utilisant une grille métallique, une structure céramique en nid d'abeilles ou toute autre structure céramique conçue pour optimiser le support de surface du catalyseur. [24]

Le matériau de support facilite le dépôt de la substance active, permettant ainsi une plus grande surface réactive. L'oxydation catalytique implique l'intervention à la fois de l'oxygène fixé dans le réseau cristallin et de l'oxygène présent dans la phase gazeuse. Un cycle d'oxydation se produit à la surface de l'oxyde, entre les espèces anioniques oxygénées, qu'elles soient chimisorbées ou issues du réservoir d'oxygène. Les réactifs en phase gazeuse peuvent interagir directement avec les espèces oxygénées adsorbées via le mécanisme d'Eley-Rideal, ou ils peuvent d'abord être adsorbés avant de réagir avec l'oxygène via le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Arai et son équipe ont examiné les pérovskites LaBO_3 et les systèmes associés.

$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$ avec substitution partielle.

Ils ont découvert que LaCoO_3 avait une activité comparable à un catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lorsqu'une conversion de 50 % était considérée. La réaction sur ce type de catalyseur nécessite une température de 518-525°C (taux volumique à 50% condition de conversion 45000-50000h⁻¹), LaMnO_3 (579°C) et LaFeO_3 (571°C) montrent également une bonne activité. au) et un chimiosorbant ou un réactif en phase gazeuse [25].

I.8 Piles à combustible

I.8.1 Historique

"Ces processus énergétiques sont connus depuis longtemps. L'expérience de l'électrolyse de l'eau a été réalisée pour la première fois par Sir Hemphry Davy en 1806, et c'est Sir William Grove qui a inventé la première pile à combustible 33 ans plus tard. Cependant, sans application industrielle, cette invention est restée méconnue pendant plus d'un siècle. Dans les années 30, en Suisse, Emil Baur et H. ont expérimenté des piles à combustible à haute température équipées d'un électrolyte à oxyde solide, en utilisant des matériaux tels que le zirconium, l'yttrium, le cérium, le lanthane et le tungstène. Ils ont rencontré des problèmes de conductivité électrique et de réactions

chimiques secondaires incontrôlées. Le fonctionnement de la première pile à combustible en céramique à 1000 °C par Baur et Preis a été atteint en 1937. Ensuite, dans les années 40, O. K. Davtayan en Russie a exploré la même voie, en y ajoutant divers additifs, sans plus de succès. Dans les années 50, divers centres de recherche aux Pays-Bas et aux États-Unis ont amélioré les connaissances sur la technologie des électrolytes solides. Dans les années 60, des chercheurs de Westinghouse ont réussi à faire fonctionner une cellule utilisant un oxyde de zirconium et un oxyde de calcium (1962). Finalement, c'est au début des années 80 que les véritables développements ont commencé." [26]

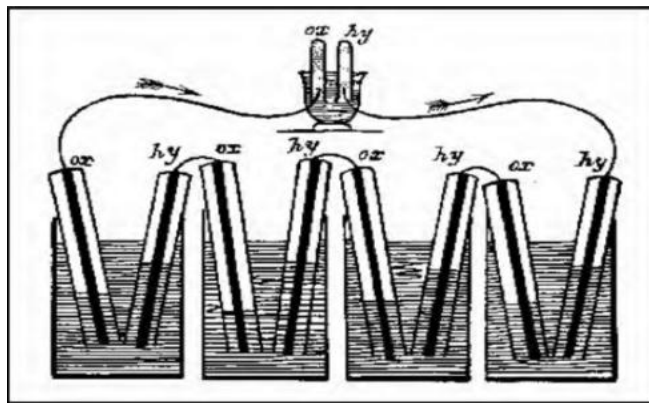


Figure. I. 9. Piles à combustible de Sir William Grove [27]

I.8.2 Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

Le rôle de la batterie SOFC est de convertir l'énergie chimique de la réaction en l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique. Le principe de fonctionnement est schématisé sur **Figure II-11**

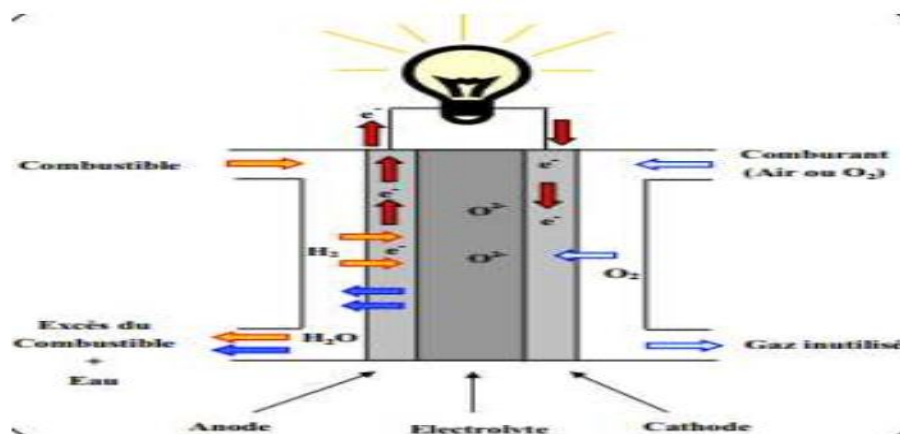


Figure. I. 10. Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC. [26]

L'électrolyte utilisé dans ce type de pile à combustible est un oxyde métallique solide et non poreux, généralement du ZrO₂ stabilisé avec du Y₂O₃. Les batteries fonctionnent à des températures comprises entre 600 et 1000°C, où la conduction ionique des ions oxygène se produit.

Généralement, l'anode est composée d'un cermet Co-ZrO₂ ou Ni-ZrO₂, tandis que la cathode est constituée d'un **LaMnO₃ dopé au Sr**. **Au départ, la conductivité limitée des électrolytes solides limitait le fonctionnement des cellules à environ 1000°C. Cependant, récemment, l'utilisation de cellules à électrolyte mince avec des cathodes améliorées a permis de réduire les températures de fonctionnement jusqu'à 650-850°C. Certains développeurs cherchent même à abaisser davantage la température de fonctionnement des SOFC. Cette avancée permettrait de développer des SOFC compacts à haute performance utilisant des matériaux de structure relativement peu coûteux. Les efforts coordonnés de développement des cellules, notamment grâce au programme SECA du Département américain de l'énergie, ont considérablement contribué à l'avancement des connaissances et du développement des SOFC planaires à électrolytes minces. Avec leurs performances améliorées, les SOFC sont désormais envisagées pour un large éventail d'applications, telles que la production d'électricité auxiliaire pour les véhicules et les applications spéciales stationnaires, ainsi que pour l'alimentation mobile [27] [28].**

I.8.3 Les conducteurs

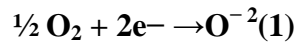
Les cathodes utilisées dans les piles SOFC sont des matériaux conducteurs électroniques ou essentiellement électroniques, qui se présentent sous la forme de pérovskites avec une formulation ABO₃, où A représenté généralement une terre rare et B un métal de transition. Les SOFC sont en réalité des objets relevant d'une technologie extrêmement délicate, en raison de l'assemblage et du fonctionnement dans des conditions physico-chimiques et thermiques extrêmes impliquant un électrolyte compact, des électrodes poreuses et des matériaux d'interconnexion.

À température ambiante, la plupart des phases solides présentent une conductivité électrique mesurable, même en l'absence d'un champ électrique élevé. Selon la nature, la concentration des porteurs de charges et la structure du réseau, cette conductivité peut varier considérablement, atteignant des valeurs très faibles (10-15 S.m⁻¹) dans le cas des métaux. Il existe trois types de conducteurs en fonction de la prédominance de leur mode de transport de courant :

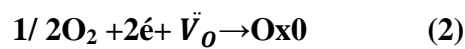
- Les conducteurs électroniques (métaux, semi-conducteurs, supraconducteurs) assurent le transport du courant principalement par le biais d'électrons..
- Les conducteurs ioniques transportent le courant principalement à travers des atomes chargés, avec des contributions de même ordre de grandeur.
- Les conducteurs mixtes utilisent à la fois des électrons et des atomes chargés pour le transport du courant.

I.8.4 La Réduction De L'oxygène :

La cathode de pile à combustible (SOFC) ; est le siège de la réduction de l'oxygène ; selon la réaction suivante :



Pour permettre la diffusion de l'oxygène gazeux jusqu'au point de réaction, le matériau est conçu de manière à présenter une porosité. L'oxygène gazeux est adsorbé, dissocié et réduit en ions O^{2-} grâce à la présence de lacunes d'oxygène. L'endroit où se déroule cette réaction, avec la présence simultanée d'électrons provenant de la cathode, de lacunes d'oxygène dans l'électrolyte et d'oxygène gazeux, est appelé **frontière triple de phase** (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais). Ce terme est utilisé pour décrire le point de contact triple. Le processus est illustré dans la Figure I-10 et peut être résumé par la réaction (2) selon la notation de Kröger et Vink [29].



X Où $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte et $\text{O}_\text{O}^{\text{x}}$ un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale

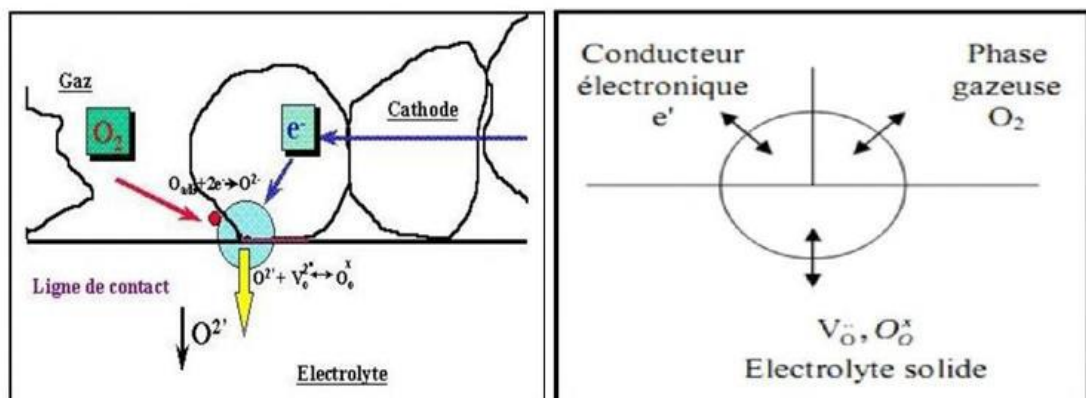


Figure. I. 11. point triple TPB

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer les mécanismes de diffusion des oxygènes dans les composés stœchiométriques et sur-stœchiométriques en oxygène [30,31].

I.8.5 Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes

Comme illustré dans la Figure 1, la présence simultanée de l'oxygène de la phase gazeuse, des électrons provenant de la cathode et des lacunes d'oxygène de l'électrolyte restreint la surface de la zone réactionnelle. Une amélioration potentielle consiste à utiliser une cathode conductrice mixte, qui est à la fois conductrice électronique et ionique (conductrice ionique électronique mixte, MIEC), permettant ainsi la réduction de l'oxygène à être répartie sur toute la surface de la cathode. Cela a pour effet de réduire les surtensions des électrodes (voir Figure I.12).

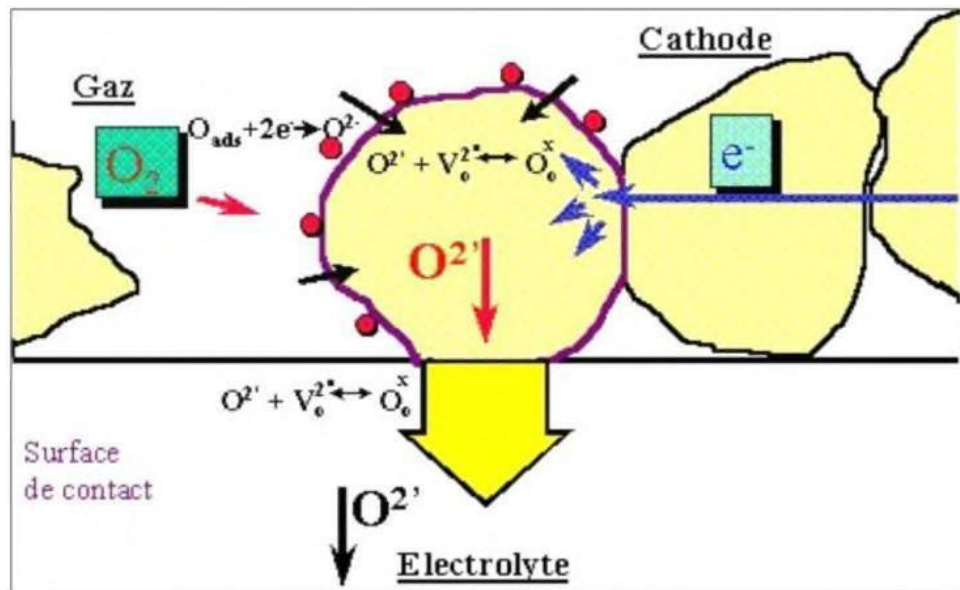


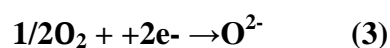
Figure. I. 12. Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs Mixtes

Les ions formés sont capables de migrer à travers la cathode jusqu'à l'électrolyte. Cela requiert que le matériau de la cathode soit non seulement un bon conducteur électronique, mais aussi un bon conducteur ionique, en plus de posséder d'excellentes propriétés électrocatalytiques pour la réduction de l'oxygène. Ces propriétés sont caractérisées par le coefficient d'échange des surfaces (k). La plupart des études menées sur les conducteurs mixtes se concentrent sur les oxydes de type pérovskite avec la formulation ABO_3 . Les cations présents dans le site A appartiennent à la famille des terres rares, tels que le lanthane, le gadolinium, le praséodyme, le néodyme, le samarium ou le cérium. Les cations présents dans le site B sont des métaux de transition tels que le chrome, le manganèse ou le cobalt, parmi d'autres. Les matériaux les plus couramment rencontrés sont de type $LaCO_{3-\delta}$. Récemment, de nouvelles structures pérovskite ont été découvertes.

I.8.6 Influence d'une sur-stoechiométrie en oxygène

Par ailleurs, la conductivité ionique peut être améliorée par l'existence d'une sur-stoechiométrie en oxygène [32].

La réaction électrochimique globale qui se produit à la cathode d'une pile SOFC est la réduction de l'oxygène :



Elle peut être décomposée en plusieurs étapes, les principales étant schématiquement représentées à la (Figure -I-13).[33].

Il est à noter immédiatement que l'existence de toutes ces étapes n'est pas totalement démontrée à ce jour.

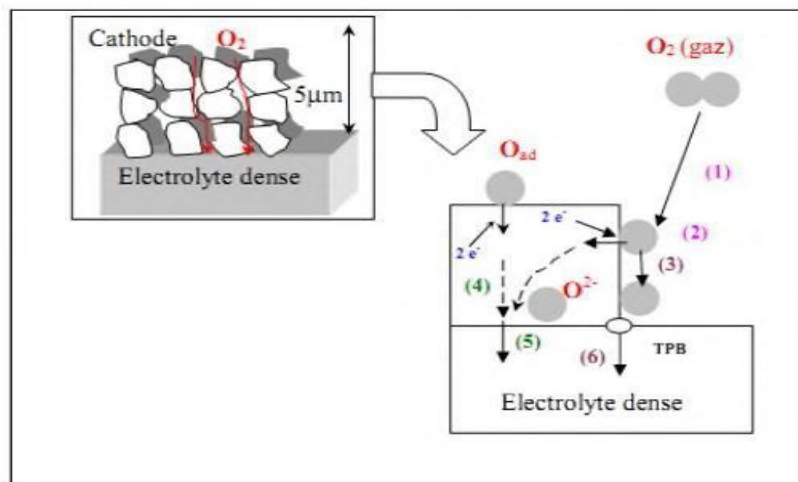


Figure. I. 13. Représentation schématique de la réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2,3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2,4 et 5).

1. diffusion de molécules gazeuses O_2 ;
2. Adsorption, dissociation, réduction d' O_2 et insertion des ions O^{2-} dans la cathode;
3. diffusion en surface de l'oxygène adsorbé;
4. diffusion à cœur des ions O^{2-} ;
5. transfert des ions O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte;
6. incorporation dans l'électrolyte de l'oxygène adsorbé via le point triple TPB.

En fonction du matériau utilisé, qui est déterminé par sa composition chimique et, par conséquent, par ses propriétés de transport (soit comme un matériau conducteur électronique pur, soit comme un conducteur mixte électronique et ionique), certaines des étapes mentionnées précédemment sont favorisées. Si l'on considère un conducteur essentiellement électronique, on peut résumer ces étapes de la manière suivante [34]:

étape n°1 : diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieur des pores de la cathode.

étape n°2 : adsorption moléculaire ou dissociative de l'oxygène à la surface de l'électrode.

étape n°3 : diffusion de l'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode jusqu'à la ligne de triple contact cathode / électrolyte /gaz.

étape n°6 : réduction et insertion de l'oxygène au niveau du point du triple contact, diffusion des ions O^{2-} dans l'électrolyte.

Pour un conducteur mixte, les étapes élémentaires sont :

étape n°1 : diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieure des pores de la cathode.

étape n°2 : adsorption de l'oxygène à la surface du matériau de cathode, dissociation et réduction en O^{2-} à l'aide des e^- provenant de la cathode.

étape n°4 : diffusion de l'ion O^{2-} au sein du matériau de cathode.

étape n°5 : transfert des O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte.

Dans le cas des matériaux conducteurs électroniques, la réduction ne peut se produire qu'au point de contact entre le gaz, l'électrolyte et la cathode (TPB). L'ensemble de ces points forme une "ligne de triple contact" où les électrons provenant de la cathode, les sites lacunaires de l'électrolyte et les molécules d'oxygène gazeux peuvent réagir.

Dans le cas des matériaux conducteurs mixtes, les électrons et les molécules d'oxygène peuvent réagir sur toute la surface des grains de la cathode. Étant donné que le matériau conduit également les ions O^{2-} , ces derniers peuvent migrer vers l'électrolyte, puis s'insérer dans ses lacunes. Ces électrodes sont appelées "électrodes à double interface" ou "à diffusion interne" (ID). Cette situation est beaucoup plus favorable du point de vue cinétique.

I.9 Propriétés électrochimiques :

De nombreuses études électrochimiques ont été réalisées dans des milieux aqueux alcalins pour examiner l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes fabriquées à partir de ces oxydes. Ces études ont mis en évidence l'importance du rôle électrocatalytique de ces oxydes mixtes dans les réactions de dégagement et de réduction de l' O_2 à température ambiante. Elles ont également souligné que le comportement électrocatalytique de ces oxydes mixtes est principalement lié aux propriétés électriques du métal de transition et à la composition du matériau de l'électrode. En effet, la bande de conduction de l'oxyde doit être partiellement remplie d'électrodes pour constituer le site d'adsorption, tandis que la concentration de l'atome d'oxygène et de la substance électro-active doit être élevée.

I.9.1 Introduction aux Techniques électrochimiques

La plupart des techniques électrochimiques utilisent des grandeurs électriques telles que le courant et le potentiel, qui sont moyennées sur toute la surface. Cependant, lorsque des hétérogénéités existent sur la surface, comme des sites beaucoup plus actifs que d'autres, l'interprétation des résultats obtenus dans de telles conditions devient difficile. La corrosion localisée, la corrosion intergranulaire ou simplement la présence de défauts ponctuels sur un revêtement protecteur sont des exemples d'hétérogénéités. Afin d'étudier ces phénomènes de manière plus précise, de nombreuses techniques ont été développées au cours des dernières années. Parmi ces techniques, on trouve la sonde de Kelvin, le microscope électrochimique, la microcellule et la technique de l'électrode vibrante. Ces techniques reposent sur l'utilisation de microélectrodes

capables de mesurer de petites grandeurs, que ce soit en courant ou en potentiel, sur des sites spécifiques de la surface métallique [35].

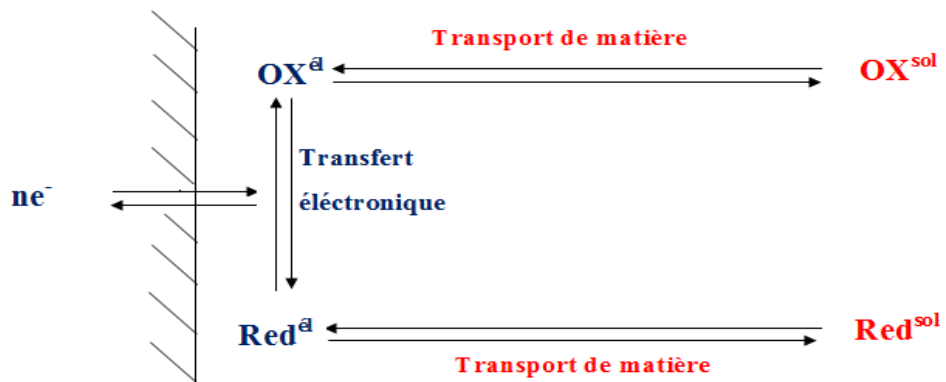


Figure. I. 14. Différentes étapes d'une réaction électrochimique

Références du chapitre I

- [1] Pérovskite - Wikipedia. URL :URL: <https://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A9rovskite>
- [2]Pérovskite (structure) -Wikipedia. URL:
[https://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A9rovskite_\(structure\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A9rovskite_(structure))
- [3]Pérovskite- Wikiwand. URL: <https://www.wikiwand.com/fr/P%C3%A9rovskite>
- [4]Pérovskite - Futura Sciences. URL: <https://www.futura-sciences.com/planete/definitions/geologie-perovskite-4808/>
- [5] Pérovskite - Wikipedia. URL:
https://fr.wikipedia.org/wiki/Cel_lule_photovolta%C3%AFque_%C3%A0_p%C3%A9rovskite
- [6]D.Nassima CHOUIT .Etudeab-intiodesdifférentespropriétésstructurales, électroniques, optiquesetthermiquesdescomposés ternaires(CaLiF₃ et SrLiF₃) parlaméthodeFP-LAPW. UNIVERSITE BADJI MOKHTAR .2014
- [7]D. Mme. ARRAR Amalina. Intitulé Synthèse Et Analyses Physiques De Surface Des Films Pérovskites Type La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ} Pour Des Applications Magnétiques . جامعة وهران للعلوم و التكنولوجيا محمد بوضياف . 2018 – 2019
- [8]D. BENAÏSSA CHERIF Youcef . Structures Magnétiques des Pérovskites de typeABC₃ Etude du premier principe . UNIVERSITE DE MOSTAGANEM .2018
- [9]D.Mohammed El HachemiArada . ELABORATION ET CARACTÉRISATION PHYSICO-STRUCTURALEDES CERAMIQUES SUPRACONDUCTRICES A HAUTE TEMPERATURE CRITIQUE . 2019
- [10]Mme. Rezaigui Mansouria, «Etude Des Propriétés Structurales Electroniques Et Magnétiques De Pérovskites PrxO₃ (X=Cr, Mn, Fe, V) ».Thèse de Doctorat Lmd, Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem (2018)
- [11]LyndaDJOUDI,«Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel».Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra(02 / 11 / 2016)
- [12]FaridaBouremmad,« Les Manganites De Type Perovskite : Synthèse, Structure Cristalline Et Propriétés Electriques Et Catalytiques». Thèse de Doctorat, UniversitéMentouri – Constantine(17 / 03 / 2010).
- [13]MalikaDiafi,«Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium». Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra(03/7/2013)
- [14]Abdelhakim BENAÏCHA,«SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES OXYDES LaFe_{1-x}Cu_xO₃».Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra(02 / 05 / 2018)

[15] R. Kamel, « Synthèse, Caractérisation Et Propriétés Catalytiques Des Oxydes (M=Sr Et Ce) ». Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine. (2008)

[16] ADAIKAKaltoum, « SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ». Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra (20/10/2015)

[17] Omar Ben Mya, « Synthèse Et Caractérisation De La Pérovskite ». Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2015)

[18] Mahmoud Lebid. « Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium ». Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra (21 / 02 / 2016)

[19] Khiat Abdelmadjid « Étude et réalisation de structure pérovskite non stœchiométrique $\text{PbTiO}_{3-\delta}$ pour des applications ferroélectriques ». Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf (22/10/2020)

[20] L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, J. Solid State Chem. 175 (2003) 88.

[21] Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong, J. Am. Chem. Soc 125 (2003) 15718.

[22

] Journal Of Power Sources 118 (2003) 276–285.

[23] R. H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*. AlmazPress, 2002.

[24] L. Pauling, *The chemical bond*, vol. 152. Cornell University Press Ithaca, 1967.

[25] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, « Effective ionic radii in oxides and fluorides », *Acta Crystallogr. B*,

. 25, no 5, p. 925-946, mai 1969.

[26] Zhang, R., Jiang, B.

And Cao, W. Elastic Piezoelectric And Dielectric Properties Of

Multidomain $0.67\text{pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{nb}_{2/3})\text{O}_3-0.33\text{pbtio}_3$ Single crystals. *Journal Of Applied Physics*,

2001.90(7):P3471-3475.

[27] Mohammed Sadok Mahboub « 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 Doctorat Université Mentouri-Constantine 2012

[28]. G. Corbel et al., *Journal of Solid State Chemistry* 179, 1337–1342, (2006) Compatibility evaluation between $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide-ion conductor and Ni-based mate

[29] -Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory P.O. Box 880 Morgantown, West Virginia 26507-0880

November 2004

[30] F.A. Kröger, H.J. Vink, *Solid State Physics*, Ed. F. Seitz et D. Turnbull, 307, Academic Press, (1956).

[31] J.E.H. Sansom, L. Hildebrandt et P.R. Slater, *Ionics*, 8, p.155, (2002).

[32] J.E.H. Samson, J.R. Tolchard, P.R. Slater et M.S. Islam, *Solid State Ionics*, 167, p.17, (2004).

[33] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara et Y. Takita, *Solid State Ionics* 31-136.(2000).

[34] Ivers-Tiffée, E., Weber, A. and Herbstritt, D, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21,1805-1811.(2001).

[35] Steele; B.C.H.; *Solid State Ionics* 94,239-248.(1997).

CHAPITRE II: Méthode de synthèse et de caractérisation

II. Méthode de synthèse et de caractérisation

Ce chapitre a pour but de décrire d'abord les méthodes de préparation, y compris celles que j'ai utilisées dans le cadre de cette étude, et ensuite de présenter les techniques de caractérisation.

II.1 Méthodes de préparation des oxydes mixte

On utilise différentes méthodes physico-chimiques et électro-catalytiques pour préparer des oxydes mixtes tels que les spinelles, pérovskites, pyrochlores, etc. Les propriétés de ces oxydes sont influencées par le mode et les conditions de préparation, ainsi que par la température de synthèse. L'objectif de cette préparation est également d'augmenter leur surface spécifique grâce à un effet géométrique, ce qui les rend plus catalytiquement actifs. Il existe plusieurs procédés de synthèse d'oxydes mixtes, qu'ils soient solides ou liquides, tels que la méthode sol-gel, la co-précipitation, la combustion, la microémulsion, l'hydrolyse à la flamme, etc. [1].

II.1.1 La méthode de Synthèse par réaction à l'état solide :

En chimie des solides, la méthode couramment utilisée pour synthétiser les oxydes, en particulier les pérovskites, consiste en une réaction à l'état solide. Cette méthode implique de mélanger des substances solides, généralement des oxydes et/ou des carbonates, en quantités stœchiométriques. Les substances sous forme de poudre sont mélangées et broyées dans un mortier pour obtenir un mélange homogène de particules de petite taille, favorisant ainsi la réactivité de la réaction. Ensuite, le mélange est soumis à des traitements thermiques successifs jusqu'à ce qu'une seule phase soit obtenue, à une température d'environ 1000°C.

Cette technique présente l'avantage d'être facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite pas de préparation préalable des précurseurs. Cependant, la taille des particules joue un rôle essentiel dans la vitesse de la réaction et l'uniformité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est un processus lent. Des broyages intermédiaires peuvent être effectués pour compenser cela. [2]

a) Matières premières:

Les poudres utilisées sont composées d'oxydes, de carbonates, de nitrates et d'autres éléments similaires. Pour être considérée comme idéale, une poudre doit être constituée de grains de petite taille (environ 1 μm), avoir une forme régulière et une distribution de taille très homogène. La pureté et les additifs sont rigoureusement contrôlés. Cependant, le principal défi pour les matières premières sous forme de poudres réside dans l'évaluation des paramètres fondamentaux qui déterminent la réactivité du matériau avec les autres composants avec lesquels il va réagir. L'historique thermique du matériau joue un rôle crucial dans ce processus.

b) Mélange, Broyage :

Cette étape revêt une grande importance dans la fabrication d'un solide à structure pérovskite, car elle garantit une répartition homogène des précurseurs. Pendant cette étape, les poudres sont dosées avec précision en fonction des quantités stœchiométriques requises selon l'équation de réaction.

c) Calcination:

Afin d'atteindre cet objectif, on soumet les matériaux à un traitement thermique, éventuellement dans une atmosphère contrôlée, ce qui provoque des phénomènes de diffusion en phase solide. Ces phénomènes entraînent la réaction et la formation de la phase souhaitée. Pendant cette réaction, on peut observer la libération de dioxyde de carbone ou de dioxygène, ainsi qu'une petite quantité de vapeur d'eau.

d) Rebroyage :

Après avoir subi un traitement thermique, la poudre est soumise à un processus de broyage afin de réduire la taille des grains, homogénéiser le mélange et augmenter sa réactivité. Ensuite, la poudre est soumise à un traitement thermique à haute température pour obtenir les phases désirées.

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le (Tableau II.1) [3].

Tableau II. 1. Problèmes et causes liés à la méthode céramique

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille 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 bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.

II.1.2 Synthèse par voie humide (par voie liquide) :

Le procédé par voie humide permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres et des précurseurs, mettant en évidence d'autres avantages l'accentuation de :

- Homogénéité.
- Uniformité de la forme des particules.

II.1.2.1 Méthode Sol-Gel :

Le terme "sol-gel" est formé de "sol", qui désigne une suspension de particules colloïdales dans un liquide, où les particules ont généralement un diamètre de 1 à 100 nm, et de "gel", qui représente un solide semi-rigide où le solvant est piégé dans la structure du matériau solide, pouvant être colloïdal (sol concentré) ou polymère. Les méthodes sol-gel ont connu une forte croissance ces dernières années. Elles consistent à créer une structuration spatiale contrôlée afin de favoriser les réactions ultérieures conduisant aux oxydes souhaités.

Cette étape conduit à la formation d'un gel à partir d'un précurseur d'oxyde à préparer. Dans la méthode des hydroxy-acides (connue sous le nom de méthode des nitrates), on utilise une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques tels que les acides citriques, maliques, ascorbiques, lactiques ou glycoliques. Pour obtenir le précurseur amorphe, la solution est chauffée à environ 80°C pour la concentrer jusqu'à obtenir un liquide visqueux. En continuant à chauffer, une réaction spontanée et soudaine se produit, conduisant à la formation du précurseur amorphe. Ce dernier est ensuite traité entre 500 et 850°C.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages, qui sont en réalité liés au rôle du précurseur organique intermédiaire qui possède plusieurs fonctions [4]:

- Il favorise une évaporation homogène lors du dépôt, avec libération de HNO₃.
- Il facilite la formation d'oxydes mixtes à basse température par décomposition de la molécule organique.
- Il permet la formation de cristallites beaucoup plus petites grâce à une pyrolyse plus courte et à une température plus basse.

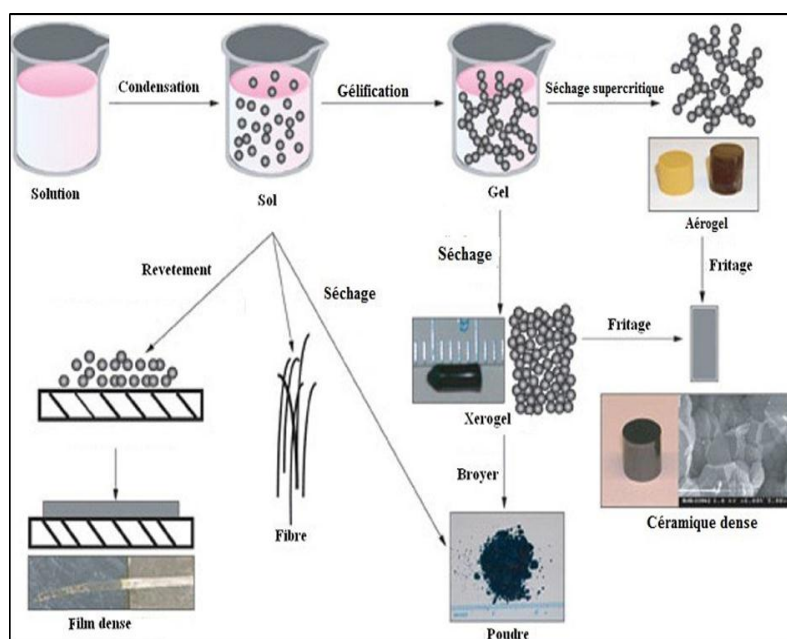


Figure II.1. Le procédé sol-gel [4].

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

a) Méthode Sol-Gel citrate

Nous avons préparé ces oxydes en utilisant la méthode sol-gel connue sous le nom de méthode "aux citrates". Tout d'abord, les précurseurs nitrates de chaque métal (La, Fe, Mn) sont dissous dans une quantité minimale d'eau. Ensuite, ces solutions sont mélangées à l'acide citrique selon la relation $n \text{ acide citrique} = n \text{ La}^{3+} + n \text{ B}$ (B=Co, Fe, Mn). Une fois le mélange homogénéisé sous agitation, la solution obtenue est introduite dans un évaporateur rotatif placé dans un bain dont la température varie entre 50 et 70°C, à une vitesse de rotation de 30 tr/min. Après évaporation du solvant sous vide, le gel formé est séché dans une étuve pendant plusieurs heures à une température supérieure à 60°C. Avant la calcination, les nitrates présents dans la poudre sont décomposés dans un four à moufle, à une température inférieure à 250°C, car cette réaction est très exothermique. Enfin, la poudre est calcinée en présence d'air, avec une montée en température jusqu'à 600°C (700°C pour les pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{AxMnO}_3$ selon la Figure II.1) [5].

b) Méthode Sol-Gel pechini

Nous avons utilisé la méthode sol-gel de Pechini pour préparer différents oxydes. Cette méthode facilite non seulement une meilleure homogénéisation des métaux, mais également l'incorporation plus facile de métaux qui génèrent des défauts. Nous l'avons employée pour insérer le manganèse et le zinc dans le site B, ainsi que le strontium dans le site A.

Les précurseurs nitrates de chaque métal sont préalablement dissous dans un minimum d'eau. Ces solutions sont ensuite mélangées avec l'acide citrique avec :

$$n \text{ acide citrique} = \Sigma n \text{ métaux.}$$

Après avoir agité et homogénéisé le mélange, nous avons placé la solution finale dans un évaporateur rotatif afin d'obtenir une solution homogène. Par la suite, nous avons ajouté un volume d'éthylène glycol (EG) correspondant à deux fois la quantité d'acide citrique utilisée, puis nous avons procédé à l'évaporation sous vide de la solution. Le gel résultant a été séché dans une étuve. Avant de calciner la poudre obtenue, nous avons décomposé les nitrates présents dans un four à moufle, à une température inférieure à 250°C, en raison de la réaction très exothermique qui se produit. Enfin, nous avons effectué la calcination de la poudre sous air, en augmentant progressivement la température jusqu'à atteindre 600°C (700°C pour les pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{AxMnO}_3$) [6].

II.1.2.2 La co-précipitation :

La co-précipitation, parmi les nombreuses méthodes de chimie douce disponibles (telles que la décomposition des précurseurs, la microémulsion, le sol-gel, etc.), permet d'obtenir des quantités plus importantes de poudre et des tailles de grains nanométriques [5].

Pour obtenir des poudres de taille de grains contrôlée, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés par chimie douce, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à effectuer la précipitation de la poudre, ce qui constitue la partie propre à la chimie douce. Cette étape permet d'obtenir directement l'oxyde mixte souhaité ou des précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux constituant l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape comprend un ou plusieurs traitements thermiques, essentiels pour éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et obtenir le composé souhaité.

Afin de contrôler la morphologie, la taille et la distribution des particules après co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques impliquées. Ces étapes comprennent :

- ✚ 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.

En contrôlant les paramètres tels que le pH, la concentration et la température, il est possible de gouverner la cinétique de ces étapes [7]. La co-précipitation se divise en deux types :

a. Co-précipitation interne :

Les éléments précipités se retrouvent non seulement à la surface, mais aussi dans les défauts et les micro-capillaires, où ils sont adsorbés de façon interne. Pendant le processus de croissance, les ions sont adsorbés à la surface cristalline du précipité et restent là sans quitter cette surface avec le temps. Ils sont ensuite séparés de la solution par le dépôt d'une nouvelle couche de précipité.

b. Co-précipitation isomorphe :

Dans ce type de co-précipitation, les éléments coprecipités forment des cristaux mixtes avec les précipités. Il s'agit de cristaux composés de deux ou plusieurs substances cristallisées sous une forme cristalline. Les substances capables de former des cristaux mixtes sont appelées isomorphes [8].

II.1.3 La comparaison entre ces méthodes :

En ce qui concerne les méthodes présentées, elles permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des degrés de pureté adaptés à une utilisation en catalyse. Le Tableau II.2 récapitule les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode [9].

Tableau II. 2. 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

II.2 Méthodes de caractérisations :

Nous avons employé différentes méthodes dans notre travail pour caractériser les oxydes mixtes, qui font appel à de nombreuses techniques physico-chimiques:

Analyses thermiques :

L'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermique gravimétrique (ATG) sont les techniques les plus fréquemment utilisées pour étudier les transformations qui s'accompagnent ou non d'une consommation ou d'une libération d'énergie, ainsi que d'une perte de masse. [10]

II.2.1.1 Analyse thermique différentielle :

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode qui permet de déterminer les températures correspondant aux modifications du matériau lors du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon et une référence (un matériau inerte thermiquement), en fonction du temps ou de la température, lorsque ceux-ci sont soumis à une variation programmée de température sous une atmosphère contrôlée (Figure II.2). En général, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques, tandis que la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se manifestent par des pics exothermiques [9][10][11].

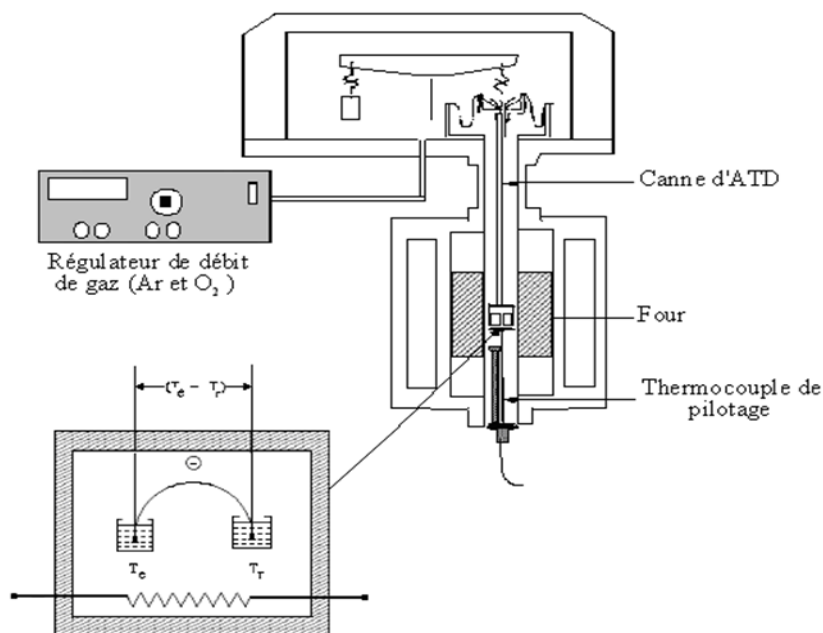


Figure II. 2. Principe de fonctionnement du système ATD.

II.2.1.2. Analyse thermogravimétrie (ATG) :

La technique d'analyse thermogravimétrie (ATG) consiste à étudier l'évolution de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un programme de chauffage sous une atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être due à une perte de masse (émission de vapeurs) ou à un gain de masse (fixation de gaz). L'ATG est utilisée pour évaluer la stabilité thermique du matériau ainsi que les masses relatives de ses différents constituants.[12]

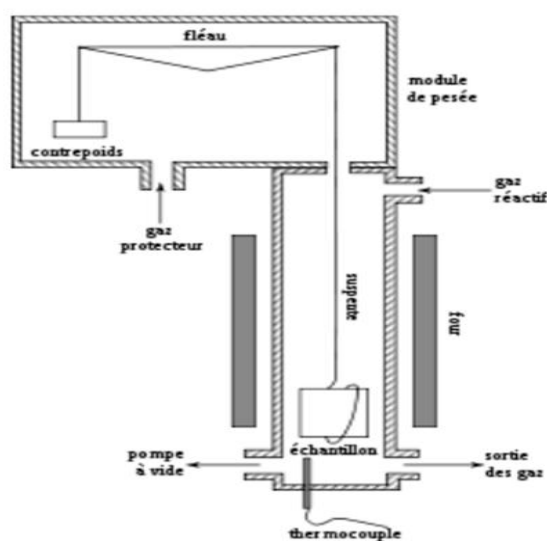


Figure II. 3. Schéma de principe de l'Analyse thermogravimétrie (ATG) .[12]

II.2.1 Diffraction des rayons X :

Après la préparation, nous caractérisons les échantillons par diffraction des rayons X. Cette technique permet d'identifier les phases cristallines présentes dans le matériau et de déterminer leurs propriétés cristallographiques.

II.2.2.1 Principe de la diffraction des rayons X :

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur une méthode extrêmement puissante pour étudier les solides cristallins. Cette technique nous permet d'obtenir des informations structurales telles que la symétrie cristalline, les paramètres de maille et la distribution des atomes dans la maille élémentaire. Elle nous donne également des informations texturales, comme la taille des cristallites et les tensions internes du réseau, ainsi que des informations sur la composition qualitative et quantitative en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues.

Lorsque nous avons un échantillon sous forme de poudre, nous considérons un grand nombre de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie lorsque certaines cristallites ont une orientation qui fait en sorte que le faisceau de rayons X incident illumine un ensemble de plans (hkl) sous un angle d'incidence θ qui satisfait l'équation de Bragg. (Figure II.4).

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

Où

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

θ_{hkl} est l'angle de Bragg.

λ est longueur d'onde du faisceau incident monochromateur arrière placé entre le détecteur et l'échantillon élimine le bruit de fond généré par la fluorescence de certains éléments comme le fer.

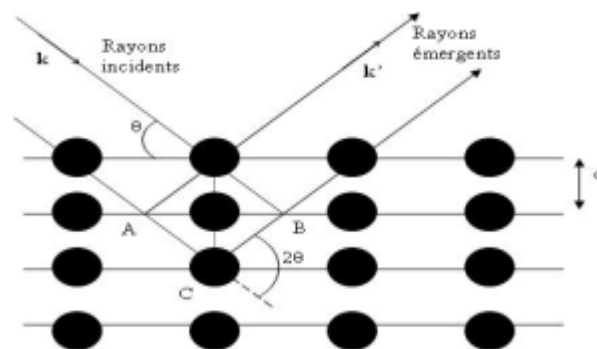


Figure II. 4.Condition de Bragg. Schéma de réflexion d'une famille de plans réticulaires (hkl). [23]

II.2.2.2 Appareil utilisé

Au sein du laboratoire des rayons X de l'Université de Biskra, nous utilisons un diffractomètre de type D8 Advance Bruker pour nos mesures (Figure II.5). Le faisceau de rayons X est généré par une anticathode en cuivre qui utilise les rayonnements $K\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). L'anticathode est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant à une tension de 40 KV et une intensité de 40 mA. Pour mesurer les profils des raies, nous utilisons un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° . Chaque point est compté pendant 2 secondes, et la plage angulaire de mesure est de 10° à 90° . [12] [14]



Figure II. 5. Photographie de l'appareil RX

II.2.2.3 Affinement de structure :

Une fois que vous avez enregistré le schéma de diffraction des rayons X, vous pouvez suivre les étapes suivantes pour analyser les données. Tout d'abord, comparez les valeurs observées avec les valeurs classifiées du fichier ASTM ou publiées dans des articles. Il est recommandé de commencer par les valeurs dhkl correspondant aux intensités les plus élevées. En indexant le schéma de diffraction, vous pourrez déterminer les plans auxquels chaque réflexion correspond, ce qui vous fournira une liste des valeurs dhkl observées ainsi que leurs intensités respectives. Ensuite, vous pourrez affiner les paramètres de la grille et le décalage du zéro en utilisant la méthode des moindres carrés avec le programme CELREF disponible sur le CD NEXUS. Enfin, pour une analyse plus approfondie, vous pouvez effectuer un affinement global du profil en utilisant la méthode de Rietveld. Ces étapes vous aideront à interpréter et à comprendre le schéma de diffraction des rayons X de manière plus précise. [13] [24]

II.2.2 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) :

Le fait de transmettre un spectre continu de lumière infrarouge polychromatique à la substance d'essai entraîne une absorption simultanée à différentes longueurs d'onde. Un système à bande à deux ondes, comprenant un système d'enregistrement à grande vitesse sophistiqué, est utilisé pour séparer les différents types de rayonnement et mesurer l'énergie absorbée dans chaque cas. Ce système est connecté à un ordinateur. Les interactions entre la molécule et le champ électromagnétique oscillant du rayonnement infrarouge sont dues aux perturbations qui se produisent dans la molécule en raison de diverses variations. [13]



Figure II. 6. Spectromètre et microscope FTIR [25]

II.2.3 Analyse Granulométrique laser

II.2.4.1 L'analyse des courbes granulométriques

Afin d'évaluer précisément la taille des particules de réparation, il est crucial de prendre en compte la taille de ces particules. Les différentes interactions déterminent les techniques de mesure des poudres. Parmi celles-ci, on compte le rayonnement laser et les particules [15]. La première étape de la mesure consiste à disperser les poudres dans une solution. Pour ce faire, une solution très diluée est préparée après avoir été soumise à des ultrasons pendant un laps de temps adéquat. Ensuite, la dispersion des poudres dans un module est effectuée en introduisant une solution dans le réservoir. Un prélèvement est réalisé à l'aide d'une sonde à ultrasons, ce qui attire les particules de poudre et les met en circulation. Les caractéristiques sont ensuite étudiées en faisant traverser la cellule optique suspendue par le laser. Pour une meilleure compréhension, il est essentiel d'avoir une connaissance approfondie de l'optique des poudres et des solvants [16,17]. Cette méthode repose sur les principes de diffusion d'un faisceau laser et de diffraction. Voir Figure II.7.

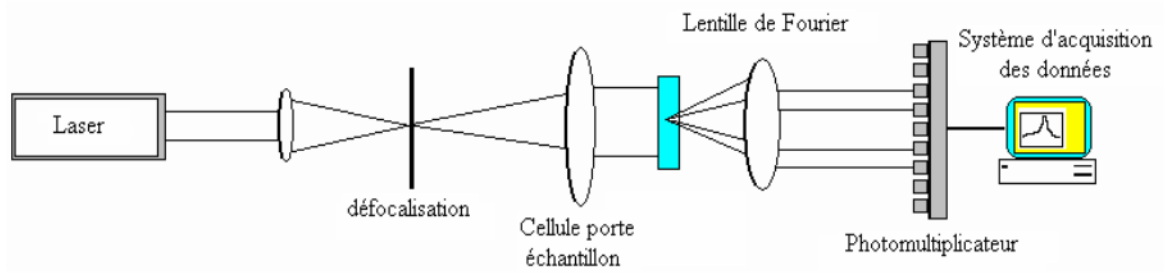


Figure II. 7. principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. [16]

Nous utilisons un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000 (Fig. II.7) pour mesurer la distribution granulométrique. Cette analyse nous permet de déterminer la répartition des tailles de particules dans les échantillons, qui varient de 0,3 à 300 μm .



Figure II. 8. granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000/3000. [17]

II.2.4 Microscopie électronique à Balayage (MEB)

Le Microscope Électronique à Balayage (SEM), également connu sous le nom de Microscopie Électronique à Balayage, est une méthode de microscopie électronique qui utilise les interactions entre les électrons et la matière pour générer des images des surfaces d'objets. Cette technique nous permet de visualiser des détails d'échantillons, comme illustré dans l'exemple de la Figure II.9 [18].

II.2.5.1 Principe

Les recherches menées par Max Knoll et Manfred von Ardenne sur une période de plusieurs années ont permis d'établir les éléments suivants :

en 1930, ils ont formulé l'idée selon laquelle des électrons peuvent balayer la surface d'un échantillon, ce qui a donné naissance à la technique du SEM [19] [20]. Lorsque l'échantillon est analysé, certaines particules sont émises en réponse et réémises pour créer une image tridimensionnelle. Les capteurs utilisés ont pour objectif d'analyser les dimensions de la surface et d'interagir avec les atomes du matériau, provoquant une excitation. Les photons X sont émis lorsque des électrons incidents subissent un processus de désexcitation, et cette émission se produit dans un volume spécifique. La quantité de photons X émis, de l'ordre de micromètres cubes (μm^3), varie en fonction de l'énergie des électrons incidents. Les niveaux d'énergie et le numéro atomique moyen de l'échantillon cible ont été pris en compte pour cette émission. Le processus implique également l'ionisation [21] [22].

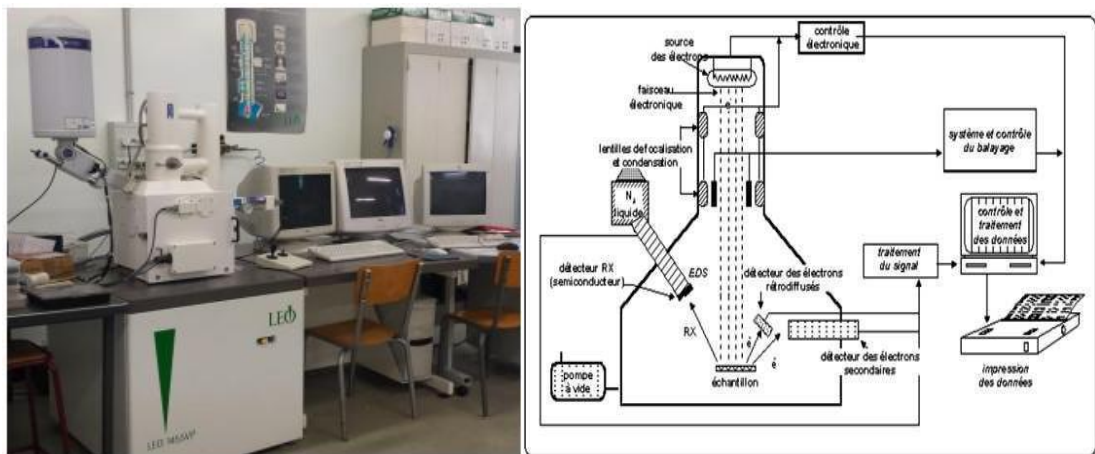


Figure II. 9.Microscope Electronique à balayage. [20] [21]

Références du chapitre II

- [1] C. D. Chandler, C. Roger et J. M. Hampden-Smith; Chem. Rev., 93(1993)1205.
- [2] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego et M. Saba ; Catal. Today, 75 (2002) 103.
- [3] Boukhalfa Fatima « synthèse par voie sol-gel caractérisation d'oxydes de type bimevox », Thèse de Magister, Université de Oran 2010.
- [4] <https://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologies-procedes/304sol-gel-un-procede-issu-de-la-chimie-douce>.
- [5] D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, Solid State Ionics 109, 1998, 239 - 245.
- [6] Z.Cranjak Orel, I.Mušivec, Nanostructured Materials, Vol.12, 1999, 399 – 404.
- [7] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, EditionsSeptima, Paris 1992.
- [8] S.Sakka. “Sol gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications“. Kluwer Academic Publishers.
- [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] M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental, Vol 6, 325-337, 1995.
- [11] B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry », Ed Plenum press New York, 1982.
- [12] Cour de Chimie de _____, Intitulé de la matière : Catalyse hétérogène : 1-Chimie des Matériaux, Université msila.
<https://elearning.univ-msila.dz/moodle/mod/resource/view.php?id=19535>
- [13] Lahcene, Driss. _____ et caractérisation des oxydes mixtes type $MxOy-TiO_2$ (M= V, Zr et Si) par voie sol-gel. Application à l'époxydation du cyclohexène. Diss. Poitiers, 2013.
- [14] memoireonline. Sciences .par Yazid BOUZNIT
Université de JIJEL - Ingénieur d'état 2007
- [15] M. Boueddene Sabira Cheddad Sa _____ mira ETUDE GENERALE DE METHODES D'ELABORAT _____ ION ET DE CARACTERISATION DES OXYDES MIXTES.
Université Mohamed Seddik ben Yahia- Jijel. 2019/2020
- [16] D. Mr. BAHMANI Abdellah .Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca- _____ -O et Sr-Sn-Ti-O . UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN Mohamed Boudiaf .2012
- [17] D.Nadia Madoui .Synthèse _____ se et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs . Université Mohamed Khider – Biskra .2017

- [18] D.FILALI Hichem . Elaboration et caractérisation de l'aluminate de Zinc nanocristallin (pur et dopé) synthétisé par la méthode Sol-Gel .Université Frères Mentouri - Constantine 1.2022
- [19] International Journal of Advanced Research in Science, Communication and Technology (IJARSCT). ISSN (Online) 2581-9429 . Volume 2, Issue 4, April 2022
- [20] NANA KOUMTOUDJI LECOMTE Gisèle Laure,"Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite muscovite".THÈSE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES(08/12/2004).
- [21] Khalid OUZAOUIT,"Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite".THÈSE DOCTEUR l'Université du Sud Toulon Varen co-tutelle avec l'Université Ibn Zohrd'Agadir(23/10/2007).
- [22] KSOURI Dalila,"Synthèse de bioverre 63S pour application biomédicale :caractérisation physico-chimique et microbiologique". THESE DOCTEUR EN SCIENCES,Université A.MIRA-BEJAIA(23/05/2022).
- [23] R W Siegel, Nanostructured. Materials, 3 :1, 1993
- [24]AhmadBagheri, MehranJavanbakht, ParisaHosseinabadi,HosseinBeydaghi, Akbar ShabanikiaPreparation and characterization of SPEEK/SPVDF-co-HFP/LaCrO₃ nanocompositeblend membranes for direct methanol fuel cells (Polymer 138 (2018) 275e287.
- [25]H.Fodil· M. Omari(Synthesis, Structural and PhysicochemicalCharacterization of Nanocrystalline La_{1-x}NaxCrO₃Powders by Sol–Gel Method) J InorgOrganometPolym (2017) 27:1473–1481

**CHAPITRE III: Synthèse et
caractérisation de l'oxyde LaFeO_3 et
discussion des résultats biblio
graphiquement**

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons comparé l'effet de l'agent complexant sur les propriétés de l'oxyde mixte à base de lanthane fer LaFeO_3 de structure pérovskite préparé par voie sol-gel, nous avons choisi les études qui traitent:

- La synthèse de LaFeO_3 avec l'acide citrique comme agent complexant et avec l'éthanol comme un solvant.

- La synthèse de LaFeO_3 avec glucose comme agent complexant et avec l'eau distillée comme un solvant.

- La synthèse de LaFeO_3 avec l'acide tartrique comme agent complexant et avec l'eau distillée comme un solvant.

Les résultats de diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), les analyses thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) ainsi que les clichés obtenus par microscope électronique à balayage (MEB) seront bien discutés et comparés dans ce chapitre. En fin on a comparé l'utilisation de chaque agent.

III.2 Préparation de l'oxyde LaFeO_3

❖ La méthode Sol-Gel

Les procédés sol-gel permettent la création de matériaux inorganiques en utilisant des solutions contenant des précurseurs moléculaires, principalement des alcoolates métalliques. Ces précurseurs conduisent à la formation de matériaux oxydes tels que le verre et la céramique.

Au cours des quinze dernières années, les procédés sol-gel ont fait l'objet de nombreuses études approfondies. Basés sur des réactions de polymérisation inorganique, ils offrent la possibilité de fabriquer des matériaux à des températures bien inférieures à celles des procédés traditionnels utilisés pour le verre et la céramique. De plus, les étapes de synthèse chimique et de mise en forme peuvent être réalisées en une seule étape directement à partir de la solution, évitant ainsi le traitement en poudre des films ou des fibres.

Des matériaux hybrides organiques-inorganiques ont été créés grâce à ces réactions de chimie douce, et il est même possible d'encapsuler des biomolécules dans des matrices sol-gel. Une variété de nouveaux composés hybrides émerge actuellement, offrant de nombreuses opportunités dans les domaines de la science et de la technologie des matériaux.[1].

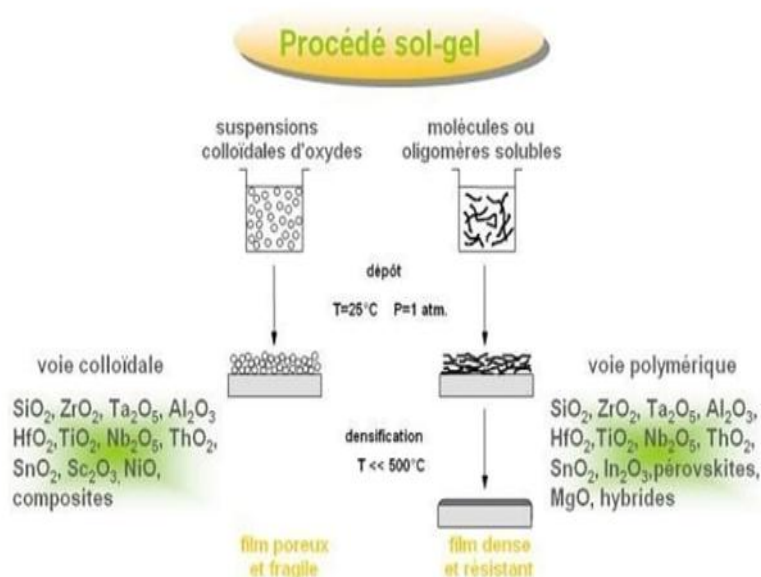


Figure III.1 : Le procédé sol-gel[2]

III.2.1 Synthèse de LaFeO_3 préparé par acide tartrique

Une solution aqueuse a été préparée en mélangeant 0,2 M de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), 0,2 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (J.T.Baker), 0,4 M d'acide tartrique (Riedel-de Haen), et 2 M de HNO_3 . La solution, de couleur jaune claire, a été chauffée sous agitation à 80°C jusqu'à ce qu'elle soit presque sèche. Pour éliminer complètement l'eau, le complexe de gel a été séché à 160°C pendant 1 heure. La poudre brune obtenue a ensuite été soumise à une calcination à l'air libre à des températures de 400 à 700°C pendant 2 heures. La décomposition du complexe de gel séché a été réalisée dans l'air avec une vitesse de chauffage de $1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ [3-4].

III.2.2 Synthèse de LaFeO_3 préparé par acide citrique:

Les composés de référence utilisés dans cette méthode sont le nitrate de Lanthane [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], nitrate de Fer [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] dissout dans le méthanol comme solvant, avec l'agent de complexation acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). On prend 4.33g de [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (1mol) dissout dans 50ml de méthanol avec 4.04g de [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] (1mol) dissout dans 50ml du même solvant. Puis on ajoute 4.2g de ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (2mol) dissout dans 62ml de méthanol par un montage de titrage.

La solution résultante est laissée sous agitation à température ambiante 80°C pendant plusieurs heures ce qui conduit à la formation d'un gel, ce gel doit sécher dans l'étuve pendant 24h à température 100°C , ensuite on va broyer le reste pour obtenir une poudre qui va finalement calciné sous températures précises (500°C , 650°C , 800°C).[5_6].

III.2.3 Synthèse de LaFeO₃ préparé par le glucose:

Les poudres de La₂O₃ (99,999 %), de Fe(NO₃)₃·9H₂O (98,5 %), de glucose (99,945%) et d'acide nitrique à 65-68 % ont été utilisées comme ingrédients de départ. Une solution de glucose à 80 % a été préparée en dissolvant des poudres de glucose dans de l'eau déionisée. Les poudres de La₂O₃ ont été dissoutes dans de l'acide nitrique pour obtenir une solution de La(NO₃)₃. Ensuite, la solution de La(NO₃)₃ et de glucose a été mélangée par agitation à 60°C. Enfin, le Fe(NO₃)₃·9H₂O a été ajouté à la solution. En chauffant continuellement à 70°C sous agitation constante pour évaporer l'excès d'eau, le volume de la solution diminuait et la viscosité de la solution augmentait progressivement. Un gel se formait avec émission de gaz NO_x résultant de la décomposition des ions nitrate. Aucun signe de précipitation n'a été observé tout au long du processus. Ensuite, l'échantillon a été retiré de la plaque chauffante et chauffé dans un four à 250°C pendant 2 heures. La masse obtenue a été légèrement broyée pour obtenir une poudre fine, constituant ainsi le précurseur de LaFeO₃. Ce dernier a été soumis à une calcination à 400-600 °C pendant 2 heures dans l'air afin d'obtenir la poudre de LaFeO₃. [7-8].

III.3.Méthodes de caractérisation des poudres LaFeO₃

III.3.1 Analyse par la diffraction des rayons X

❖ acide tartrique

Les travaux de, Sheng-Heng CHUNG, Kuo-Chuang CHIU, Valentina Chumakova, Artem Marikutsa. [3-4]

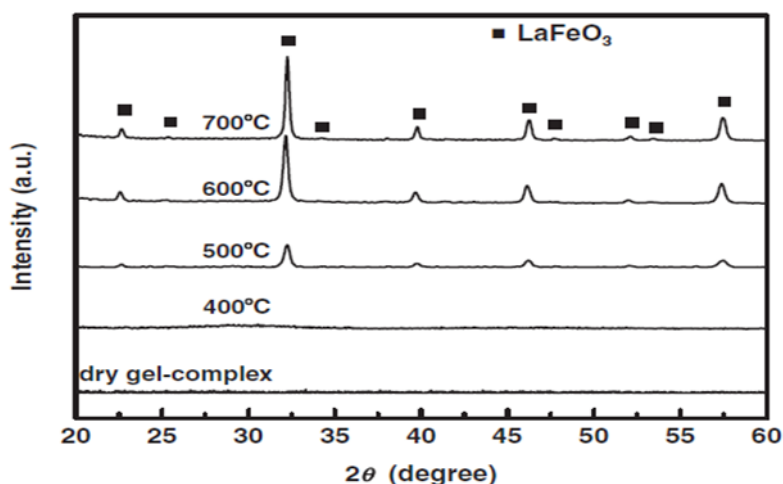


Figure.III.2. Diagrammes DRX pour le complexe de gel sec calciné à différentes températures pendant 2 h.

Les résultats de DRX dans la **Figure.III.2** montrent que le gel précurseur sec est amorphe et forme une phase pure et cristalline de LaFeO_3 à des températures aussi basses que $500\text{ }^\circ\text{C}$. Cela est probablement dû au fait que l'acide tartrique agit en tant qu'agent chélatant pour former des complexes polynucléaires hétérométalliques dans la solution, ce qui rapproche les ions La et Fe dans les poudres de gel précurseur sec pendant la cuisson, nécessitant ainsi des températures plus basses pour former la phase cristalline pure de LaFeO_3 . Un phénomène similaire a également été rapporté dans la synthèse de poudre de LaFeO_3 . Sur la base des résultats à une température de calcination de $700\text{ }^\circ\text{C}$ est choisie pour des études ultérieures.. [3-4].

❖ acide citrique:

Les travaux de, Faiçal Djani, Souhila Zineddine, Shudan Li, Liqiang Jing [5_6].

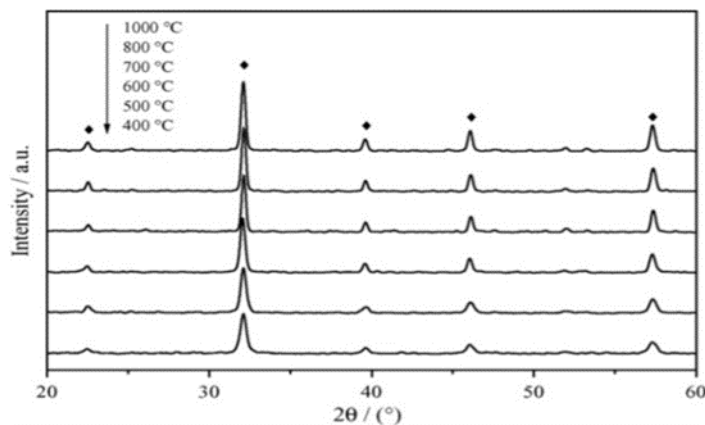


Figure .III.3. Modèles DRX des nanoparticules LaFeO_3 calcinés à différentes températures

La **Figure.III.3** montre les diagrammes DRX de nanoparticules de LaFeO_3 calcinées à différentes températures. Tous les modèles DRX sont similaires, et on peut en déduire que les échantillons résultants sont attachés à un système orthorhombique avec une structure pérovskite de type ABO_3 , en se référant à la carte PDF du n° 15-0148 ($a = b = 5,556$, $c = 7,862$). Les pics DRX de tous les échantillons sont relativement larges, ce qui est un caractère typique des nanoparticules. Selon les résultats de la caractérisation du TG-DTA, l'échantillon calciné à $400\text{ }^\circ\text{C}$ contient une certaine quantité d'impuretés. Ainsi, bien que les pics DRX caractéristiques de la pérovskite de type ABO_3 soient apparus lorsque la température de traitement thermique est de $400\text{ }^\circ\text{C}$, on peut conclure que $500\text{ }^\circ\text{C}$ est la température de traitement thermique inférieure raisonnable. De plus, on peut voir que les pics DRX des nanoparticules de LaFeO_3 deviennent plus étroits et plus forts avec l'augmentation de la température de calcination, indiquant que la cristallisation des échantillons s'améliore. La taille des cristallites peut être déterminée à partir de l'élargissement des pics spectraux de rayons X correspondants par la formule de Scherrer. Il s'agit d'une méthode généralement acceptée pour estimer la taille moyenne des cristallites des nanoparticules. Le

Tableau.III.1 montre la taille des cristallites et la surface des nanoparticules de LaFeO_3 calcinées à différentes températures et aussi plus la température de calcination est élevée, plus la taille des cristallites est grande, plus la surface spécifique des nanoparticules de LaFeO_3 est faible. Ainsi, on peut prédire que la capacité d'adsorption des nanoparticules de LaFeO_3 diminuera avec l'augmentation de la température de calcination. [5_6].

Tableau.III.1: Taille des cristallites et surface des nanoparticules de LaFeO_3 calcinées à différentes températures[5_6].

<i>Calcination temperature (°C)</i>	<i>Crystallite size (nm)</i>	<i>Surface area (m²/g)</i>
500	25.0	21.90
600	31.0	15.37
700	38.8	10.07
800	44.9	5.24
1000	49.3	1.09

❖ Le glucose

Les travaux de ,Shudan Li, Liqiang Jing , Haitao Wu, Ruisheng Hu, [7-8].

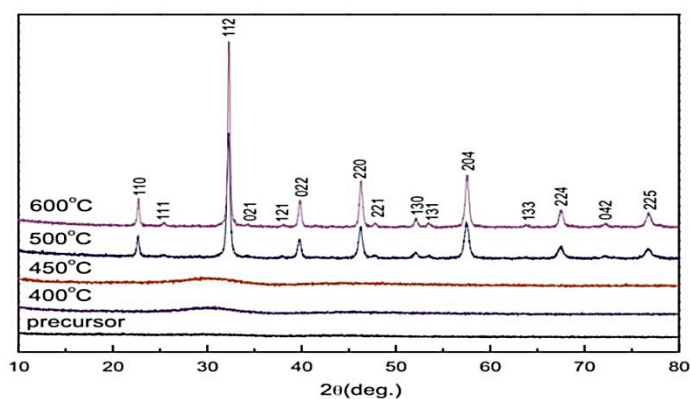


Figure.III. 4. XRD patterns of LaFeO_3 precursors and powders calcined at various temperatures for 2 h.

La **Figure.III. 4** montre les schémas DRX du précurseur LaFeO_3 et des poudres calcinés à différentes températures pendant 2 h. Le précurseur est DRX amorphe, caractérisé par le large continuum. Le produit après calcination à 400°C et 450°C pendant 2 h était encore de structure amorphe. Le chauffage des précurseurs à 500 °C donne du LaFeO_3 pur avec une structure orthorhombique et les diagrammes DRX sont en excellent accord avec le fichier ICCD 88-0641. En augmentant la température de calcination à 600 °C, les pics de diffraction deviennent plus forts et plus nets, reflétant une plus grande cristallisation.

Les tailles moyennes de cristallites des poudres synthétisées sont également déterminées

en fonction de l'élargissement de raie X du pic de diffraction (1 1 2) à l'aide de l'équation de Scherrer : $D = 0,89 \lambda / B \cos \theta$, où D est la cristallite taille; λ est la longueur d'onde des rayons X (0,15406 nm pour Cu K); B est la FWHM corrigée du pic de diffraction ; et θ correspond à l'angle de diffraction. La taille moyenne des cristallites était d'environ 25,4 nm et 37,3 nm pour les poudres calcinées à 500 °C et 600 °C, respectivement. Par conséquent, LaFeO₃ a été complètement cristallisé en phase pérovskite à une température de 500 °C, sans formation d'aucune phase intermédiaire.[7-8].

III.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

❖ acide tartrique

Les travaux de ,Sheng-Heng CHUNG, Kuo-Chuang CHIU, Valentina Chumakova , ArtemMarikutsa .[3-4]

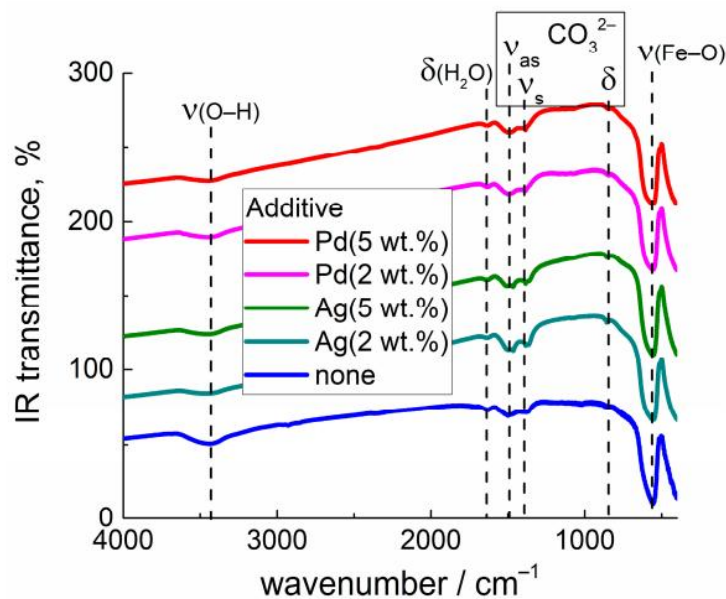


Figure III.5. Spectres FTIR de LaFeO₃ vierge et modifié par Ag ou Pd

Les spectres FTIR des échantillons sont dominés par la bande de vibration d'étirement Fe-O à 565 cm⁻¹ liée à la phase pérovskite de LaFeO₃ (**Figure III.5**). Des bandes mineures d'étirement en O-H (3430 cm⁻¹) et de vibrations de flexion en H₂O (1630 cm⁻¹) ont été observées en raison de l'eau adsorbée. Les pics à 1490 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹ et 860 cm⁻¹ peuvent être attribués à des espèces de carbonate monodenté en raison de l'adsorption de CO₂. Les intensités relatives des pics carbonatés étaient un peu plus fortes dans les échantillons modifiés par Ag comparativement à LaFeO₃ et LaFeO₃/Pd (**Figure III.5**). [3-4].

❖ L'acide citrique:

Les travaux de , Faïçal Djani. Souhila Zineddine, Shudan Li, LiqiangJing[5_6].

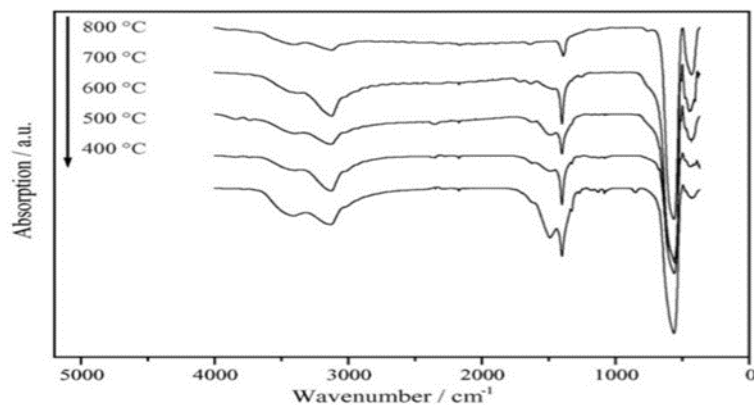


Figure.III.6:IR spectra of LaFeO₃ nanoparticles calcined at different temperature

Les spectres IR des nanoparticules de LaFeO₃ calcinées à différentes températures sont illustrés à la **Figure.III.6** On peut constater qu'il existe un pic IR à environ 1500 cm⁻¹ uniquement dans l'échantillon calciné à 400 °C, attribué aux vibrations -COOH wag de l'oxygène groupe carbonate, ce qui démontre que l'échantillon contient une certaine quantité d'impuretés. Cela correspond bien aux résultats DRX et ATG/ATD. Les pics IR à environ 400 et 560 cm⁻¹ sont étroitement liés à la vibration de flexion de O-Fe-O et à la vibration d'étirement de Fe-O, respectivement. Et, deux larges bandes évidentes à environ 3400 et 3600 cm⁻¹ peuvent apparaître, la première étant attribuée à la vibration d'étirement de O-H des molécules d'eau adsorbées et la seconde résultant de l'humidité dans le KBr utilisé pour préparer le pellets. Par comparaison, on peut conclure que les échantillons par traitement thermique égal ou supérieur à 500 °C ont la même structure cristalline sans impureté. [5_6].

❖ Le glucose

Les travaux de ,Shudan Li, Liqiang Jing , Haitao Wu, Ruisheng Hu, [7-8].

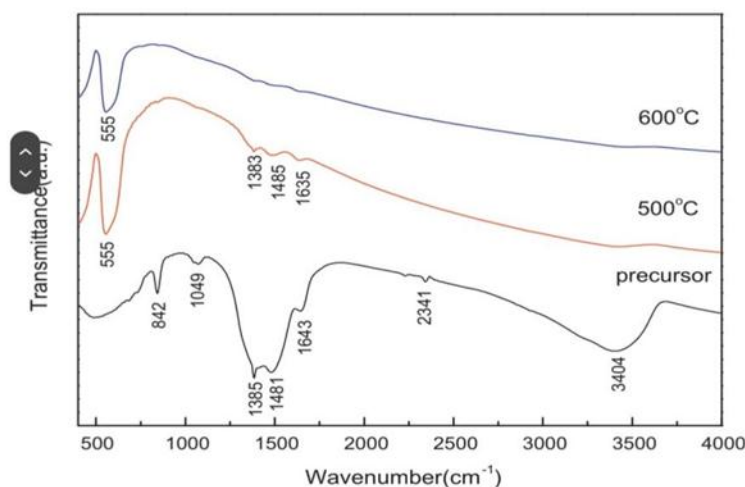


Figure.III.7. Spectres FT-IR du précurseur LaFeO_3 et de la poudre calcinée à 500 °C et 600 °C.

Les spectres FT-IR du précurseur LaFeO_3 et des poudres calcinées à différentes températures sont illustrés à la **Figure.III.7**. Pour le précurseur, la bande d'absorption à environ 1493 et 1385 cm^{-1} peut être attribuée au dédoublement des 3 étirements asymétriques des carbonates métalliques tandis que les autres bandes à environ 1070 et 846 cm^{-1} ont été attribués respectivement aux modes 1 et 2 des ions carbonate. De plus, la bande à 1643 cm^{-1} correspond aux espèces d'oxygène adsorbées en surface. La large bande d'absorption à environ 3404 cm^{-1} est attribuée à l'étirement O–H et les bandes observées à environ 2341 cm^{-1} correspondent au CO_2 physiquement absorbé en surface. Pour une poudre calcinée à 500 °C et 600 °C pendant 2 h, la bande à 555 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement Fe–O, caractéristique des groupes octaédriques FeO_6 dans les composés pérovskites.

Ceci est conforme aux données DRX. A une température de 500 °C, les intensités des bandes liées au carbonate et à l'eau adsorbée diminuent fortement. La surface des particules de LaFeO_3 est active dans la chimisorption des gaz, tels que le CO_2 dans l'air ambiant, conduisant à la formation d'ions carbonate. [7-8].

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

❖ L'acide tartrique

Les travaux de ,Sheng-Heng CHUNG, Kuo-Chuang CHIU, Valentina Chumakova , ArtemMarikutsa .[3-4]

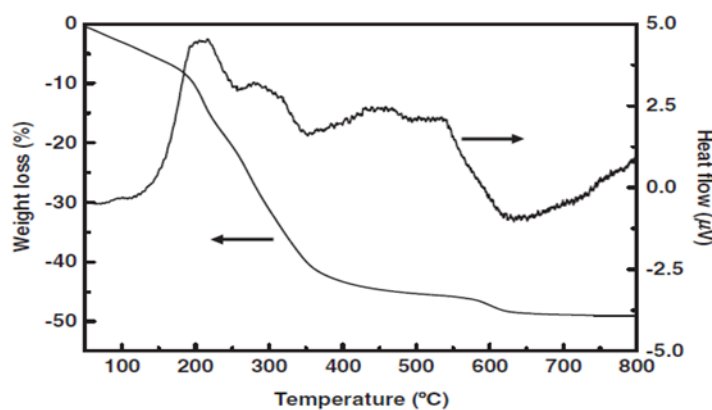


Figure.III.8 : Courbes ATG/ATD pour le complexe de gel sec cuit à 1 °C/min dans l'air. [16]

La **Figure.III.8** présente les résultats de la TGA/DTA du précurseur de nitrate-tartrate métallique chauffé à une vitesse de chauffage de 1 °C/min dans l'air. Il a été constaté qu'au cours du chauffage, le gel précurseur sec se décompose pour former LaFeO_3 cristallin avec la libération de sous-produits gazeux tels que H_2O , CO_2 , NO et NO_2 . Trois étapes de décomposition à 25 - 200 °C, 200 - 360 °C et 360 - 610 °C sont observées. La première étape à 25 - 200 °C présente un léger pic endothermique et montre une perte de poids de 10 %, qui est associée à la vaporisation de l'eau résiduelle et des solvants organiques. Le premier pic exothermique situé à 200 - 360 °C est lié à la décomposition thermique des composés organiques tartrate-nitrate de La-Fe, libérant de nombreux sous-produits gazeux et entraînant une perte de poids significative d'environ 35 %. La formation de la phase cristalline de LaFeO_3 se produit lors de la dernière étape exothermique à 360 - 610 °C, qui présente une faible perte de poids de moins de 3-5 %. Aucune perte de poids n'est observée à des températures supérieures à 610 °C, ce qui indique que la décomposition des composés de gel de tartrate-nitrate métallique est complète. [3-4].

❖ **L'acide citrique:**

Les travaux de , Faïçal Djani, Souhila Zineddine, Shudan Li, LiqiangJing[5_6].

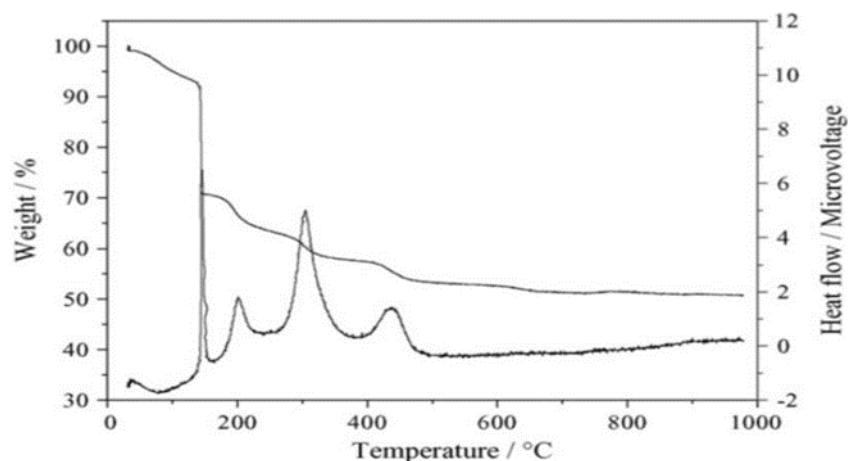


Figure.III.9 : Courbes ATG/ATD de la poudre de gel telle que préparée

La **Figure.III.9** montre les courbes ATG/ATD de poudre précurseur de gel de LaFeO_3 . Au cours du processus de perte de poids, on peut voir qu'il existe trois processus principaux comme suit : l'un est le processus de perte de poids évident dans la plage de température allant de la température ambiante à $120\text{ }^\circ\text{C}$, ainsi qu'un phénomène endothermique. Le pic endothermique à environ $90\text{ }^\circ\text{C}$ est principalement attribué à la désorption ou à la libération de certaines substances incluses dans le gel, telles que l'eau physiquement adsorbée et certaines molécules organiques ; le suivant est le processus exothermique entre 120 et $500\text{ }^\circ\text{C}$, avec quatre pics à mesure que la température augmente. Les trois premiers sont principalement attribués à la déshydratation au cours de la transformation de l'acide citrique en aconitate, la décomposition du nitrate et la décomposition par combustion de certaines matières organiques comme l'acide citrique, respectivement. Le pic exothermique à $430\text{ }^\circ\text{C}$ résulte de la décomposition du carbonate du groupe oxygène qui est une combustion incomplète, la production de l'acide citrique et la combustion des citrates de La et des citrates de Fe . Il existe un léger processus de perte à une température supérieure à $500\text{ }^\circ\text{C}$, qui est principalement causé par la désorption du groupe hydroxyle (OH) résiduel. Au cours de ce cours, le léger processus exothermique peut être observé, qui est peut-être attribué à la cristallisation progressive de LaFeO_3 . [5_6].

❖ Le glucose

Les travaux de ,Shudan Li, Liqiang Jing , Haitao Wu, Ruisheng Hu, [7-8].

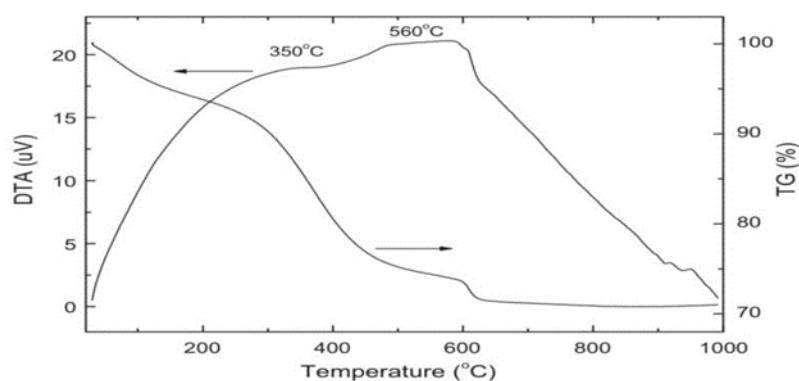


Figure.III.10 : Courbes ATG/ATD du précurseur LaFeO_3 .

La **Figure.III.10** montre les courbes ATG/ATD simultanées du précurseur LaFeO_3 . Dans la courbe TG, il y a trois régions de perte de poids : (1) $25\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, (2) $300\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ et (3) $600\text{--}620\text{ }^\circ\text{C}$, avec des pertes de poids organiques correspondantes de $9,7\%$, $16,8\%$ et $1,7\%$, respectivement. La première région de perte de poids est due à la déshydratation du précurseur. La deuxième région de perte de masse, accompagnée d'un large pic exothermique autour de $400\text{ }^\circ\text{C}$ dans la courbe ATD, pourrait être attribuée à la décomposition des matières organiques par oxydation et à la libération des gaz N_xO_y , CO et CO_2 . La dernière région de perte de masse a été attribuée à la décomposition

du matériau amorphe résiduel. Dans l'échantillon calciné à 450 °C pendant 2 h, les diagrammes DRX montrent que LaFeO_3 a été complètement cristallisé en phase pérovskite à 500 °C pendant 2 h. La courbe TG montre une perte de poids jusqu'à 620 °C, peut-être que cela est dû à un retard de perte de poids, car l'échantillon dans l'analyse TG est chauffé à 10 °C min^{-1} sans maintien. Heng et al. ont préparé du LaFeO_3 bien cristallisé à 500 °C pendant 2 h, il y avait aussi une petite perte de poids à environ 600 °C dans leur courbe TG. . [7-8].

III.3.4. La microscopie électronique à balayage (MEB) :

❖ L'acide tartrique

Les travaux de ,Sheng-Heng CHUNG, Kuo-Chuang CHIU, Valentina Chumakova , Artem Marikutsa .[3-4]

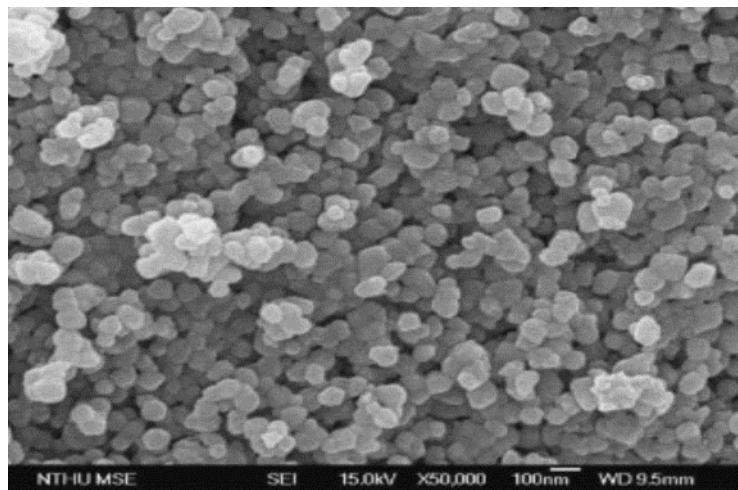


Figure.III.11: Micrographie MEB de la poudre de LaFeO_3 calcinée à 700 °C et broyée à boulets pendant 48 heures.

Une micrographie typique en FE-SEM de la poudre de LaFeO_3 calcinée à 700 °C et broyée à boulets pendant 48 heures est présentée dans la **Figure.III.11**, où l'on peut observer des agglomérats de poudre avec une texture douce et une taille médiane de particules de 0,08 μm , déterminée par diffusion de lumière. [3-4].

❖ L'acide citrique

Les travaux de , Faïçal Djani. Souhila Zineddine, Shudan Li, LiqiangJing[5_6].

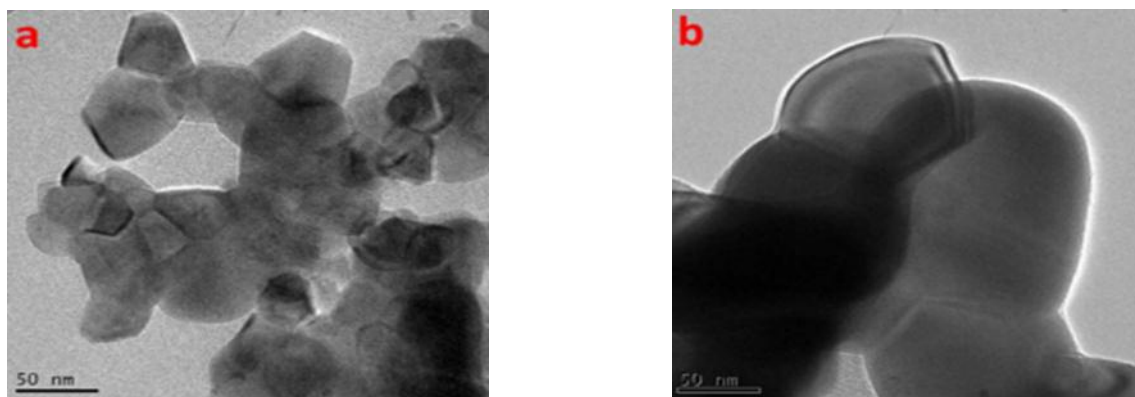


Figure.III.12: Les images MEB de LaFeO₃ calciner a differenttemperature: (a) S-700, (b) S-900.

LaFigure.III.12.a .b montre les micrographies électroniques à balayage des échantillons de LaFeO₃ préparés à différentes températures de calcination. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour déterminer la morphologie des échantillons de pérovskite LaFeO₃, les deux échantillons montrent une structure de réseau avec une morphologie pseudosphérique. Il a été constaté que les tailles de particules de S-700 étaient significativement plus petites que celles de S-900, ce qui correspond à la tendance des tailles de cristallites déterminées à partir de DRX. [5_6].

❖ Le glucose

Les travaux de ,Shudan Li, Liqiang Jing , Haitao Wu, Ruisheng Hu, [7-8].

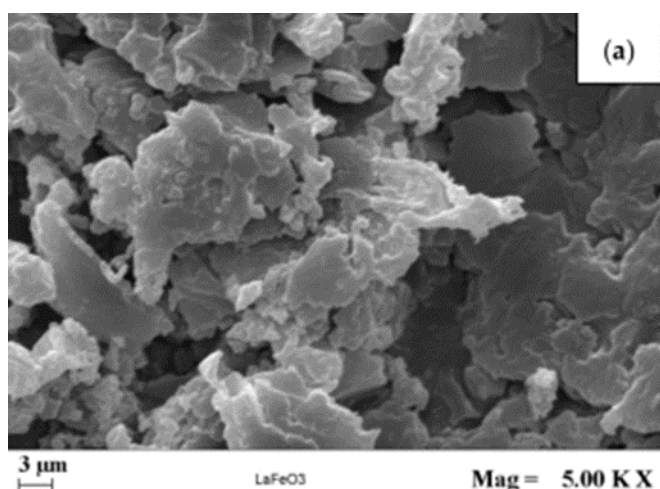


Figure.III.13.La morphologie de LaFeO₃ par microscopie MEB

La morphologie de LaFeO_3 a été étudiée par microscopie MEB et les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure.III.13**.

A partir des images MEB, il est possible d'observer des particules plates avec un haut degré d'agglomération. Cette courbure est induite par des interactions particule-particule. Cependant, il est possible de bien distinguer la structure poreuse du catalyseur, ce qui confirme que les matériaux ont une faible densité. Ce type de résultat est dû au rôle du carburant (acide citrique) utilisé lors de la synthèse conduisant à la formation d'un gel combustible après séchage. Concrètement, le carburant, lors de la combustion, libère un gaz qui sort du gel, le fracturant et créant la structure poreuse finale de la pérovskite, aussi bien pour LaFeO_3 . [7-8].

III.4.L'utilisation de LaFeO_3 :

❖ L'acide tartrique

Lors de la préparation de compacts de LaFeO_3 à partir de poudres synthétisées chimiquement, l'acide nitrique et l'acide tartrique jouent un rôle crucial dans la formation du complexe de gel métal-nitrate-tartrate.

Acide tartrique : Dans la préparation de la solution aqueuse, on ajoute également de l'acide tartrique en combinaison avec l'acide nitrique. L'acide tartrique joue le rôle d'un agent complexant, facilitant la formation du complexe de gel. Les molécules d'acide tartrique peuvent former des complexes avec les ions métalliques, ce qui améliore leur solubilité et favorise la formation d'une structure de gel stable.

En utilisant la solution aqueuse, la combinaison d'acide nitrique et d'acide tartrique facilite la dissolution et la formation de complexes respectivement avec les nitrates de lanthane et de fer. Cela entraîne la création du complexe de gel métal-nitrate-tartrate, qui agit en tant que précurseur pour la synthèse des poudres de LaFeO_3 .

Il convient de souligner que les concentrations et les ratios spécifiques des acides utilisés peuvent varier selon les conditions expérimentales et les propriétés souhaitées du matériau final LaFeO_3 . Le choix des acides et de leurs concentrations peut avoir une incidence sur la formation du gel, les caractéristiques de la poudre et, en fin de compte, sur les propriétés électriques des compacts de LaFeO_3 . [3-4].

❖ L'acide citrique :

Pour l'activité photocatalytique, avant de faire les différents analyses, on a testé la dégradation du bleu de méthylène sans lumière et sans photocatalyseur pendant 24h, ou on a

trouvé une stabilité dans l'absorbance du bleu de méthylène ce qui confirme que l'oxyde mixte LaFeO_3 fonctionne comme photocatalyseur.

Les résultats obtenus montrent que le BM a été dégradé avec la lumière et donc une diminution à l'absorbance, pour le cas du BM sans lumière la dégradation a été presque négligeable et la diminution de l'absorbance A_{max} est très faible pour cela on a essayé d'introduire l'oxyde LaFeO_3 comme photocatalyseur, et puis d'étudier les facteurs influençant à la réaction photocatalytique : la concentration de LaFeO_3 , la luminosité, le temps, la cristallinité, pour avoir une diminution observable de l'absorbance et un meilleur résultat de la photodégradation.

Pour les tests photocatalytiques on conclure que la photodégradation du BM augmente avec l'augmentation de la concentration du photocatalyseur, l'énergie lumineuse des lampes utilisées, le temps et la cristallinité de l'oxyde LaFeO_3 . [5_6].

❖ Le glucose

Le glucose est un sucre simple qui joue plusieurs rôles et trouve diverses utilisations dans les procédés chimiques et les applications matérielles. Dans le cas spécifique de la préparation de LaFeO_3 par le procédé sol-gel, le glucose est utilisé comme agent complexant. Voici quelques explications sur son rôle et son utilisation dans ce contexte :

➤ Agent complexant : Le glucose possède des groupes fonctionnels tels que les groupes hydroxyle (-OH) qui peuvent former des complexes avec certains cations métalliques, comme le lanthane (La) et le fer (Fe). En présence de glucose, ces cations métalliques forment des complexes stables, ce qui facilite la formation d'un précurseur sol-gel homogène.

➤ Contrôle de la morphologie et de la taille des particules : L'utilisation de glucose en tant qu'agent complexant peut aider à contrôler la morphologie et la taille des particules de LaFeO_3 . Les interactions entre le glucose et les cations métalliques peuvent influencer la formation des nanoparticules lors de la préparation du gel, ce qui peut conduire à des particules de taille et de forme spécifiques.

➤ Stabilisation du gel : Le glucose peut également agir comme un agent stabilisant pour le gel pendant la préparation sol-gel. Il aide à maintenir la stabilité colloïdale du sol-gel, empêchant ainsi la séparation ou la précipitation prématurée des particules avant la formation finale du matériau solide.

➤ Contrôle de la cristallinité : L'ajout de glucose peut également influencer la cristallinité du matériau final. Les interactions entre le glucose et les cations métalliques peuvent favoriser la formation de phases cristallines spécifiques, comme LaFeO_3 , plutôt que d'autres phases indésirables.

En résumé, l'utilisation de glucose comme agent complexant dans la préparation de LaFeO_3 par le procédé sol-gel permet de contrôler la morphologie, la taille des particules, la stabilité colloïdale et la cristallinité du matériau final. Ces propriétés peuvent être importantes pour certaines applications spécifiques de LaFeO_3 , par exemple, dans les catalyseurs, les matériaux électrochimiques ou les dispositifs électroniques.[7-8].

Références du chapitre III

- [1] Les procédés sol-gel De l'art du feu à la chimie douce, Jacques Livage_ professeur, L'Act. Chim. (R) 1997, 10, 4-10.
- [2] https://www.researchgate.net/figure/Flow-chart-of-the-solution-and-gel-preparations-for-LaFeO3-powder_fig1_345574741
- [3] IOPscience, Preparation and Electrical Properties of LaFeO₃ Compacts Using Chemically Synthesized Powders, This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text. 2008 Jpn. J. Appl. Phys. 47 8498.
- [4] Valentina Chumakova¹, Artem Marikutsa, Vadim Platonov, Nikolay Khmelevsky² and Marina Rumyantseva¹. Distinct Roles of Additives in the Improved Sensitivity to CO of Ag- and Pd-Modified Nanosized LaFeO₃. Chemosensors 2023 11,60
- [5] Faiçal Djani. Souhila Zineddine. Omari Mahmoud . Préparation, caractérisation et activité photocatalytique des nanoparticules LaFeO₃. Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Biskra, 7000 Algérie
- [6] Faiçal Djani. Souhila Zineddine. Omari Mahmoud . Préparation, caractérisation et activité photocatalytique des nanoparticules LaFeO₃. Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Biskra, 7000 Algérie
- [7] T. Liu. Y. Xu / Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 1047-1050. Synthesis of nanocrystalline LaFeO₃ powders via glucose sol-gel route. Wistan National Laboratory for Optoelectronics, Institute of Optoelectronic Science and Engineering, Hunong University of Science and Technology, Wuhan 4307/4, China
- [8] Haitao Wu, Ruisheng Hu, Tingting Zhou, Chun Li, Wanwan Meng and Jun Yang . A novel efficient boron-doped LaFeO₃ photocatalyst with large specific surface area for phenol degradation under simulated sunlight . Received 7th February 2015 Accepted 31st March 2015.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude a porté sur la recherche bibliographique de l'élaboration et caractérisation physico-chimique d'un Oxyde Mixte LaCrO_3 préparé par méthode sol-gel et la détermination des propriétés structurales à l'aide des méthodes suivantes : DRX - IR-ATG/DTA-MEB avec une comparaison des deux résultats.

- ✓ La première comparaison : la diffraction des rayons X, nous avons trouvé dans les études (a) et (b) quelques points différents, la température de calcination, les paramètres de maille (a, b, c), la fiche ASTM et la structure aussi vu dans le spectre.
- ✓ La seconde comparaison : Après le suivi Les deux études a et b leurs résultats par rayonnement infrarouge, est apparait un petit décalage légèrement mais les bandes d'absorptions sont les memes dans les deux cas.
- ✓ Troisième comparaison : les résultat (a) et (b) montre la différence entre les deux images MEB. La première image montre la forme de fleur. Par contre la deuxième image apparait des chaines des grains. la cause de ce différence est peut être dus au solvant ou la temperature de calcination.
- ✓ La quatrième comparaison : Les résultats ATG des deux études ont été prises en compte ont un spectre proche. , mais la perte de masse presque dans les mêmes intervalles de temperature aussi la décomposition des complexes pour forme la pérovskite chromite de lanthane.

Enfin, la comparaison sur laquelle nous avons travaillé pourrait 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, photo catalytique, la voltamétrie cyclique et éventuellement voir l'effet de la substitution du zinc et du fer par d'autres cations ainsi que l'influence des conditions de synthèse telle que la nature l'agents de complexassions.

Résumé :

La synthèse et l'étude des propriétés des oxydes mixtes (pérovskite LaCrO_3) pour la mise en forme de nouveaux matériaux des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques les piles à combustible. Dans ce travail nous aborderons une étude bibliographique, des caractérisations physico-chimiques par Diffraction des rayons X, analyse thermo gravimétrique et différentielle ATG, spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage (MEB). Notre résultat montre des points de différence en DRX et MEB par contre des résultats proche en ATG et IR.

Mots clé: pérovskite ,sol-gel , LaCrO_3 , DRX , MEB ATG/ATD, IR .

ملخص:

توليف ودراسة خصائص الأكاسيد المختلطة (perovskite LaCrO_3) لتشكيل مواد جديدة للتطبيقات في السيراميك الشفاف والأصباغ غير الملوثة والخلايا الكهروضوئية وخلايا الوقود. في هذا العمل سوف نتعامل مع دراسة بليوغرافية ، والتوصيفات الفيزيائية والكيميائية عن طريق حيود الأشعة السينية ، والتحليل الحراري الجاذبية والتفاضلية ATG ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ، والفحص المجهر الإلكتروني (SEM). تظهر نتيجتنا نقاط الاختلاف في DRX و SEM مقابل النتائج القريبة في ATG و IR.

الكلمات الرئيسية: بيروفسكايت ، سول جل ، LaCrO_3 ، XRD ، SEM ATG / ATD ، IR.