



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

MÉMOIRE DE MASTER

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

Présenté et soutenu par :

Bedjaoui Habiba et Djemai Nadjma

Le : 27/06/2022

Synthèse et caractérisation physico-chimique d'oxyde mixte de type pérovskite.

Jury :

Mr	Omari Mahmoud	Pr	Université Mohamed khider Biskra	Président
Mme	Djoudi Lynda	M.C.B	Université Mohamed khider Biskra	Rapporteur
Mme	Abdessalam Noura	M.C.A	Université Mohamed khider Biskra	Examineur

Année universitaire : **2021/2022**

Remerciement



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

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

*On tient à remercier également les membres du jury **Monsieur Omari Mahmoud** et **Madame Abdessalam Noura** pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce modeste travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

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

A tous pour tout merci

DEDICACE

*Je dédie ce travail à mes chers parents Pour leur patience,
leur amour, leur soutien et leur encouragement tout au long
de ma vie*

À mon frère. À mes sœurs. À toute ma famille

« Bedjaoui et Sersa »

*Je tiens en particulier remercie Sersa Tahar pour son
soutien et pour tout ce que m'a donné*

*À mes amies Nadjma, Meriem, Iness, Samra, Achwak
et Hassina Je ne peux trouver les mots justes et sincères
pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes
pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter.*

*En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs
de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous
dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et
de bonheur.*

DEDICACE

À ma Chère Mère Lakia

À mon Père Ahmed

*Dont le mérite, les sacrifices et les qualités
humaines*

m'ont permis de vivre ce jour

*Ma sœur et Mon frère pour leurs
encouragements et leurs soutiens*

(Chaima, Mohamed)

À tous les gens m'aiment

Habiba, Iness, Samra, Achwak...

Sommaire

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Introduction générale	1
Référence bibliographique	3
<u>Chapitre I : Étude bibliographique</u>	
I.1. Généralités sur les oxydes mixtes.....	4
I.2. Généralités sur la structure pérovskite	5
I.2.1 Introduction.....	5
I.2.2. Description générale de la structure pérovskite.....	6
I.2.3. La valence des cations A et B.....	7
I.2.4. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite.....	8
I.2.5. Stabilité de la structure.....	8
I.2.6. Facteur de tolérance de Goldschmidt.....	8
I.3 Types de Pérovskite.....	10
I.3.1.Pérovskite Tétraogonale.....	10
I.3.2. Pérovskite rhomboédrique.....	10
I.3.3. Pérovskite Orthorhombique.....	11
I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	12
I.3.5.Polymorphisme.....	12
I.4 Propriétés des oxydes pérovskites et leurs applications.....	13
I.4.1. Propriétés électriques.....	13
I.4.2. Propriétés catalytiques des pérovskites.....	14
I.4.3. Propriétés photocatalytique des pérovskites.....	14
Références bibliographiques.....	16

Chapitre II :

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Les méthodes de synthèse.....	20
II.1.1. La méthode sol-gel.....	20
II.1.1. 1. Généralités	20
II.1.1.2.Le principe de la méthode sol-gel	20

Sommaire

II.1.1.3 Synthèse par voie sol-gel	21
II.1.1.4 Mécanismes réactionnels	22
II.1.1.5 Le séchage	22
II.1.1.6 Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel.....	24
II.1.1.6.1. Les avantages	24
II.1.1.6.2 les inconvénients	24
II.2. Les méthodes de caractérisations.....	25
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	25
II.2.1.1 Principe de la méthode	25
II.2.1.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	26
II.2.2 Spectroscopie infrarouge (IR).....	27
II.2.2.1 Définition.....	27
II.2.2.2 L'analyse de spectre infrarouge.....	28
II.2.3 Spectroscopie UV-Visible.....	29
II.2.3.1 Définition.....	29
II.2.2.2 Détermination du gap optique.....	29
Référence bibliographiques.....	31

Chapitre III:

Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	33
III.2. Protocole de synthèse	33
III.2.1. Synthèse des nanoparticules de CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ par la méthode citrate	35
III.3. Caractérisation par diffractométrie de rayon X (DRX).....	39
III.3.1. Identification de la structure.....	39
III.3.2. Détermination de la taille des cristallites.....	42
III.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	43
III.5. Caractérisation par UV-VISB.....	44
III.5.1. Propriétés optique.....	44
III.5.1.1. Analyse des spectres UV-Visible des composés CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	44
III.5.1.2. Propriétés optiques dans la région UV-Visible	44
des composés CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	

Sommaire

Références bibliographiques	47
Conclusion générale.....	49
Résumé.....	51
Abstract.....	51

Liste des figures

Chapitre I

<u>N°</u>	<u>Figure</u>	<u>Page</u>
I.1	La structure pérovskite SrTiO_3 (Origine sur le cation B).....	4
I.2	La structure Pyrochlore $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	4
I.3	La structure spinelle $\text{A B}_2\text{O}_4$	5
I.4	Représentations de la structure pérovskite.....	6
I.5	Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	7
I.6	Maille cubique de pérovskite simple ABO_3	9
I.7	La structure rhomboédrique.....	11
I.8	Pnma , structure orthorhombique.....	12
I.9	Schéma des bandes d'un semi-conducteur.....	14

Chapitre II

II.1	Etapas suivies durant le procédé sol-gel.....	21
II.2	Procédé sol-gel	22
II.3	Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel	24
II.4	Les interférences constructives produisent la condition de Bragg	26
II.5	Représentation schématique d'une raie de diffraction	27
II.6	Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.....	28
II.7	Les différentes étapes de préparation des échantillons.....	29
II.8	Un spectromètre UV-Visible-NIR.....	30

Chapitre III

III.1	Les étapes de préparation des précurseurs.....	36
III.2	Les étapes de la synthèse de CaFeO_3 par la méthode citrate.....	37
III.3	Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres.....	38

d'oxyde CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, par la méthode citrate

Liste des figures

III.4 Spectres de DRX des échantillons.....	40
CaFeO₃, Ca_{0.9}Ce_{0.1}FeO₃, Ca_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.9}Mg_{0.1}O₃ calcinés à 800C° pendant 6h	
III.5 Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle 2θ réduite.....	41
(31° à 34°)	
III.6 Spectre infrarouge des oxydes.....	44
CaFeO₃, Ca_{0.9}Ce_{0.1}FeO₃, Ca_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.9}Mg_{0.1}O₃	
III.7 Les spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions.....	44
CaFeO₃, Ca_{0.9}Ce_{0.1}FeO₃, Ca_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.9}Mg_{0.1}O₃	
III.8 Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les compositions.....	46
CaFeO₃, Ca_{0.9}Ce_{0.1}FeO₃, Ca_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.9}Mg_{0.1}O₃	

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

<u>N°</u>	<u>Tableaux</u>	<u>page</u>
I.1	Evolution des structures cristallines en fonction..... de la valeur du facteur de tolérance.	10

Chapitre III

III.1	Caractéristiques des produits de départs.....	33
III.2	Quantités des produits de départs pour élaborer 6g d'oxyde.....	33
III.3	Volume de l'eau distillée pour dissoudre les sels précurseurs..... de nitrates et l'acide citrique (AC) ajoutée pour la synthèse de 6g d'oxyde.	33
III.4	Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes compositions.....	40
III.5	Tailles moyennes des cristallites des oxydes calculés..... par la formule de Debye-Scherrer	41

Introduction générale

Introduction générale

Les nanomatériaux de la pérovskite CaFeO_3 ont suscité beaucoup d'attention en raison de la présence de lacunes d'oxygène, différents états électroniques des ions Fe et leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes [1-3]. Ces propriétés rendent CaFeO_3 adapté aux applications prometteuses telles que les batteries, les piles à combustible, les capteurs de gaz, les dispositifs catalytiques et électroniques [3].

Le centre actif de l'oxyde type pérovskite est généralement considéré comme le changement d'électrons de la bande d causé par le métal de transition, les ions remplissant par exemple l'orbite, conduisant au changement de l'état de valence du métal et de la force d'adsorption des substances contenant de l'oxygène au site B [4,5]. Ashok et al. [6] ont indiqué que l'activité catalytique de réduction d'oxygène de CaFeO_3 pourrait être encore améliorée, ce qui est loin derrière les performances commerciales du Pt/C [7,8].

La faible porosité et la faible surface spécifique de l'oxyde affectent sérieusement la conductivité du catalyseur et afin d'améliorer ces propriétés, La modification de CaFeO_3 est nécessaire [9,10], ce qui nous conduit à opter une technique qui a été largement décrite comme une méthode pour améliorer les propriétés des matériaux, le dopage ou la substitution cationique dans le réseau cristallin.

L'objectif de ce travail est de synthétiser des nanoparticules d'oxydes mixtes CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ par la méthode citrate procédé sol-gel, et d'étudier l'effet de la substitution par le cérium dans le site A et la Co-substitution dans le site A par le cérium et le site B par le magnésium sur les propriétés structurales et optiques de la composition non dopé CaFeO_3

Notre manuscrit est subdivisé en trois chapitres:

- ◆ Le premier chapitre présentera une étude bibliographique répertoriant des généralités sur les structures des pérovskites de type ABO_3 et sur leurs propriétés associées.

Introduction générale

- ◆ Le deuxième chapitre sera scindé en deux parties, dans la première nous détaillerons la méthode expérimentale de préparation des oxydes type pérovskites par voie humide qui comporte la technique sol-gel dite aux citrates.

Dans la seconde nous décrirons les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans la caractérisation des poudres élaborées à savoir ; la diffraction des rayons X (DRX), infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-visible.

- ◆ Le troisième chapitre présentera le procédé de synthèse des oxydes élaborés par la méthode citrate. Ainsi que la caractérisation des échantillons par les rayons X, spectroscopie infrarouge et spectroscopie UV-visible. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

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

Références Bibliographiques

- [1] Ghosh, D. K. Mahato, S. Banerjee, Formation of Magnetic Glass By Kinetic Arrest of First Order Magnetic Phase Transition In CaFeO_3 , *Materials Today: Proceedings* 5,15426–15430 (2018).
- [2] Morimoto, T. Yamanaka, M. Tanaka, Structure and electron density distribution of CaFeO_3 in the "charge disproportionate" state, *Physica B* 237-238 ,66-67(1997).
- [3] Huang, Y. Wang, H. Li, M. Wang, Y. Lyu, S. Shen, N. Lu, Q. He, P. Yu, Tuning the electronic properties of epitaxial strained $\text{CaFeO}_{3-\delta}$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 114 ,221907(2019).
- [4] G. K'erangu'even, C. Ulhaq-Bouillet, V. Papaefthimiou, S. Royer, E. Savinova, *Electrochim. Acta* 245 156–164 (2017).
- [5] Y. Xue, S. Sun, Q. Wang, Z. Dong, Z. Liu, *J. Mater. Chem.* 6 10595–10626 (2018).
- [6] A. Ashok, A. Kumar, R.R. Bhosale, F. Almomani, S.S. Malik, S. Suslov, F. Tarlochan, *J. Electroanal. Chem.* 809 22–30 (2018).
- [7] K. Qu, Y. Zheng, S. Dai, S.Z. Qiao, *Nanomater. Energy* 19 373–381 (2016).
- [8] B.C. Park, I.K. Hong, H.D. Jang, V.D.N. Tran, W.P. Tai, J.S. Lee, *Mater. Lett.* 64 1577–1579 (2010).
- [9] Y.Q. Zhang, H.B. Tao, J. Liu, Y.F. Sun, J. Chen, B. Hua, T. Thundat, J.L. Luo, *Nanomater. Energy* 38 392–400 (2017).
- [10] M. Nadeem, B. Hu, C. Xia, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 8079–8087 (2018).

Chapitre I

Étude bibliographique

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes

Un oxyde mixte est une phase solide homogène contenant plusieurs types de cations métalliques avec différents états d'oxydation. Les cations se combinent avec les ions oxyde O_2 pour donner une structure cristalline claire. La méthode de fabrication, la chimie des cations et la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent des changements dans les propriétés physiques telles que la structure cristalline, la conductivité électrique et la surface spécifique, provoquant ainsi des changements significatifs dans le comportement électrochimique de ces matériaux. Les oxydes mixtes peuvent être divisés en trois familles :

- ✚ **Les pérovskites** : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$.

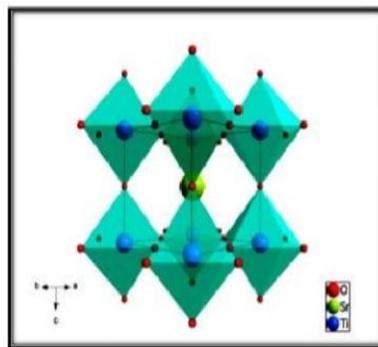


Figure I.1 : La structure pérovskite $SrTiO_3$ (Origine sur le cation B). [2]

- ✚ **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

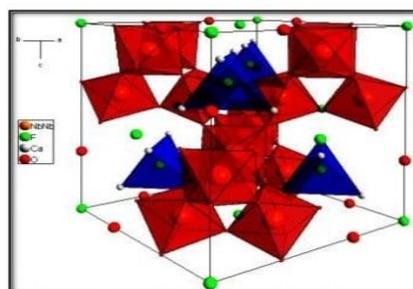


Figure I.2 : La structure Pyrochlore $Ca_2Nb_2O_6F$. [3]

- ✚ **Les spinelles** : des oxydes de formules $A B_2 O_4$ ou A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations A^{2+} et B^{3+} cas de $(MgAl_2O_4)$ et des spinelles formés des cations A^{2+} et B^{2+} ($MnAl_2O_4$). [1]

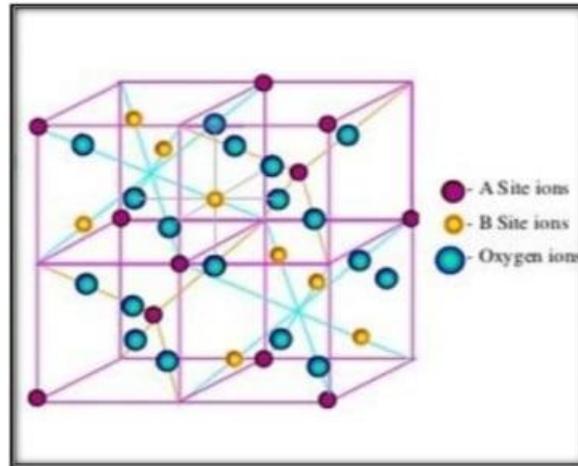


Figure I.3 : La structure spinelle $A B_2 O_4$. [4]

I.2. Généralités sur la structure pérovskite

I.2.1. Introduction

Les propriétés physiques des matériaux deviennent de plus en plus importantes pour les chercheurs afin de trouver de nouveaux matériaux répondant aux besoins du développement technologique, et donc du confort et de la civilisation humaine.

Étant donné que la pérovskite occupe la majeure partie du manteau de la croûte terrestre, l'étude des propriétés physiques de ces composés est hautement souhaitable en raison de leur importance technique. [5]

La pérovskite minérale a été découverte en 1830 à partir d'un échantillon prélevé dans l'Oural par le géologue Gustav Rose. Le nom porte le nom du minéralogiste russe, le comte Lev Alexevich von Perovski. Le terme pérovskite était à l'origine réservé au minéral $CaTiO_3$. La première pérovskite synthétisée a été créée par Goldschmidt (1926) à l'Université d'Oslo

(Norvège). Cela décrit une classe de composés qui partagent la même formule générale que CaTiO_3 , en utilisant le terme pérovskite. [6]

I.2.2. Description de la structure pérovskite

Les matériaux oxydes de type pérovskite ABO_3 suscitent un intérêt croissant depuis de nombreuses années car les types de cations A et B présents dans la structure peuvent être facilement modifiés (si nécessaire)[7]. Les changements dans ces éléments incluent des changements dans les propriétés inhérentes du matériau, créant de nouvelles propriétés physiques en fonction des propriétés chimiques et électroniques des atomes A et B. Vous pouvez également obtenir le même réseau en répétant la structure cubique de l'atome A qui occupe le centre du cube, l'atome B au coin et l'atome d'oxygène au centre de l'extrémité du cube. Deux types de pérovskite se distinguent (figure 4) :

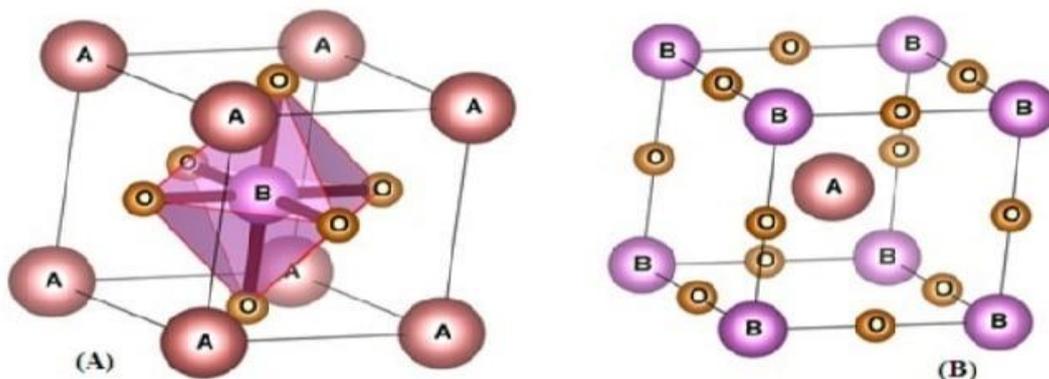


Figure I.4: représentations de la structure pérovskite.

- **Les structures pérovskites simples:** Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , CaTiO_3 , PbTiO_3 ...etc.).
- **Les structures pérovskites complexes:** Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$, $\text{PbCo}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_3$...).

Une phase idéale de type pérovskite avec une symétrie $Pm3m$ est non polaire. Les phases polaires, elles appartiennent à un système de faible symétrie. En effet, ces mailles présentent des déformations légèrement différentes de type carré, orthorhombique ou rhomboédrique du fait des très faibles déformations correspondant au tassement de l'octaèdre d'oxygène avec l'excentricité de l'ion B (figure 5). Avec un nouveau système de cristal: [8]

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

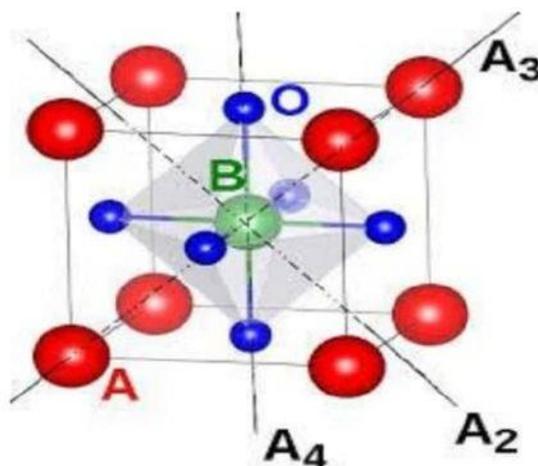


Figure I.5: Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo-octaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A. [9]

I.2.3. La valence des cations A et B

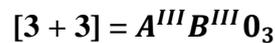
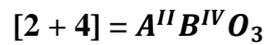
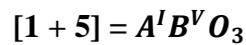
Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique 2p, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations A et B doit être de +6 pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste fixe. L'état de valence des cations A et B pourra différer

d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes : $A^{1+}B^{5+}O_2^{3-}$ (KNbO_3), $A^{2+}B^{4+}O_2^{3-}$ (SrTiO_3), $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$ (LaTiO_3).

Il faut noter que cette représentation de 6 électrons localisés sur les atomes d'oxygènes et 6 trous sur les cations est très simplifiée ; en effet les charges sont plutôt divisées sur l'ensemble de la structure et redistribuée dans le système. [10,11]

I.2.4. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

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



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, $A_2BB'O_3$, etc.....

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres qu' ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés . [12]

I.2.5. Stabilité de la structure

Dans une structure idéale ou prototype, tous les ions sont en contact les uns avec les autres. L'octaèdre BX_6 est donc parfaitement régulier et forme un réseau 3D. Un cube sans déformation. Cependant, la symétrie de la structure pérovskite peut être réduite en fonction des ions constitutifs. Dans notre cas, l'anion utilisé est O_2 , ce sont donc les cations A et B qui affectent la symétrie de la structure. En effet, la stabilité de la pérovskite dépend du rayon ionique et de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions (ici l'oxygène). [13]

I.2.6. Facteur de tolérance de Goldschmidt

La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille de pérovskite stable et pour l'existence ou non de distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons le maillage pérovskite idéal (cubique) présentée

sur la figure I.6. Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle d'isocèle (marqué sur la figure I.6 avec des lignes épaisses), la longueur du côté est $r_A + r_o$ et celle de l'hypoténuse $r_B + r_o$ (r est le rayon de chaque ion). On peut alors écrire:

$$2(r_B + r_o)^2 = (r_A + r_o)^2, \text{ soit } \sqrt{2} (r_B + r_o) = (r_A + r_o)$$

Le rapport $t = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2} (r_B + r_o)}$ vaut 1 pour la structure cubique.

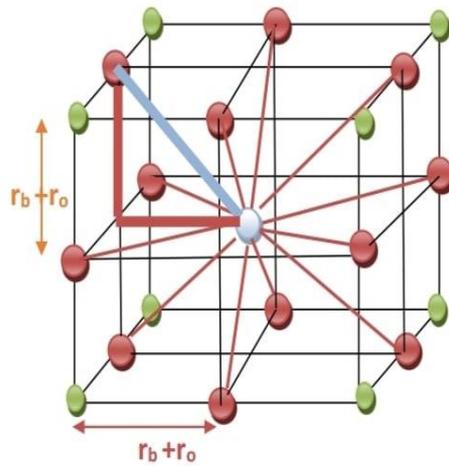


Figure I.6: Maille cubique de pérovskite simple ABO_3 [14]

Goldschmidt en 1927 a défini ainsi un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance « t » (facteur de Goldschmidt), qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite cubique comme

$$t = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2} (r_B + r_o)} \quad \text{ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} d_{B-O}}$$

Avec : d_{A-O} et d_{B-O} : les distances cation-oxygène.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport sa valeur idéale. Selon la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs structures, regroupées dans le tableau I.1 [15]

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

t < 0.75 ilménite	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			t > 1.06 hexagonal
	0.75 < t < 0.95 Distorsion orthorhombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 Distorsion Cubique	

En pratique, il est assez rare de trouver un matériau présentant la structure pérovskite idéale cubique. Celle-ci est le plus souvent distordue suite à une déformation vers une nouvelle symétrie du réseau cristallin (décentrage du cation B, changement de paramètre de maille...) ou une rotation des octaèdres BO_6 . [16]

I.3 Types de Pérovskite

I.3.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est le probablement BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$.

Dans ce cas, les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le Baryum est coordonné, par quatre oxygène à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autre à 2.88 \AA . Dans l'iso type PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la puissance plus grande de la polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation. [17]

I.3.2. Pérovskite rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés

comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 .

LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [18] se transformant à une autre phase rhomboédrique ($R3c$ à $R3$), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C , une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace $R3$ est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° .

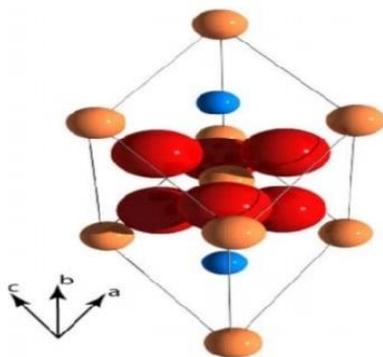


Figure I.7 : la structure rhomboédrique . [19]

I.3.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$. [20]

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 ,.....etc. [21]

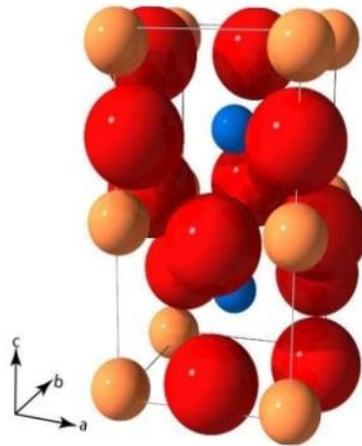


Figure I.8: Pnma, structure orthorhombique. [22]

I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudomailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudomaille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$. [23]

I.3.5. Polymorphisme

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

Rhomboédrique \Rightarrow orthorhombique \Rightarrow tétragonale \Rightarrow cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudocubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température. [24]

I.4 Propriétés des oxydes pérovskites et leurs applications

I.4.1. Propriétés électriques

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique). Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques. Un semi-conducteur électrique est un corps dont la conductivité électrique croît avec la température. La semi-conductrice des oxydes mixtes résulte de leur écart à la stœchiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défaut (lacunes anioniques, cationiques). On peut classer les semi-conducteurs comme [25]:

- **Semi-conducteurs de type n:** les porteurs de charge majoritaires sont des électrons.
- **Semi-conducteurs de type p:** la conductivité électrique est assurée par les trous positifs qui correspondent physiquement à des lacunes électriques.

Les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés semi-conductrices soit de type p, soit de type n. De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux [26].

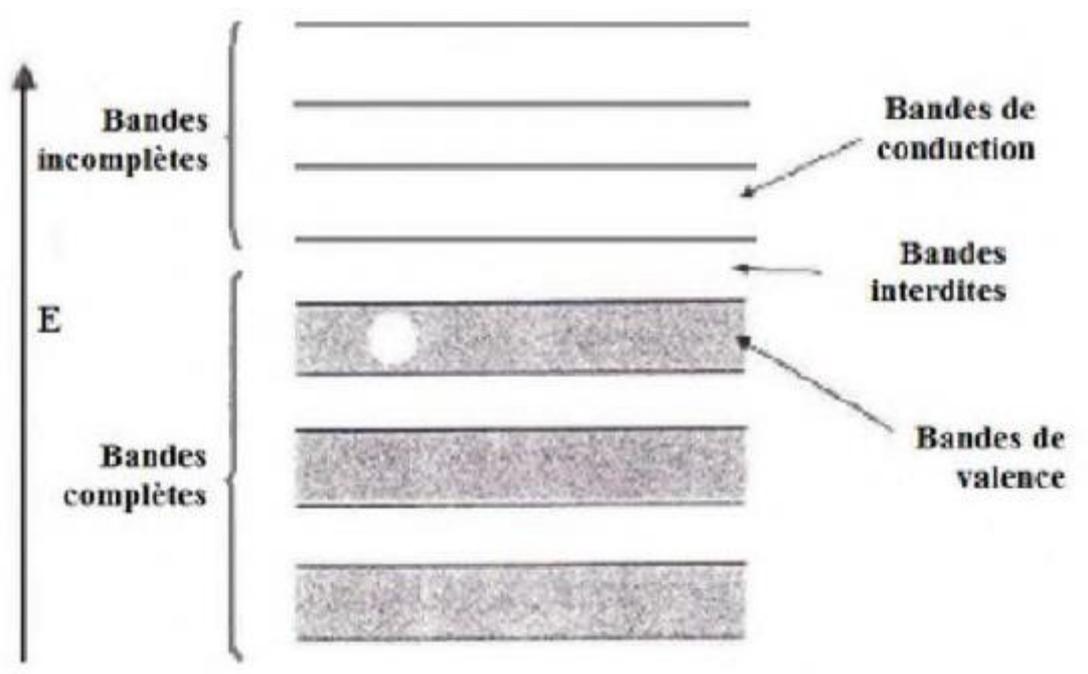


Figure I.9: Schéma des bandes d'un semi-conducteur.

I.4.2. Propriétés catalytiques des pérovskites

Les pérovskites ont été largement étudiées ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [27], notamment, comme des électro catalyseurs dans les piles à combustibles [28]. Plusieurs études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalin [28,29]. Elles ont révélé un comportement électro catalytique très important vis-à-vis de dégagement et de la réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Notons que ces travaux ont signalé que l'activité catalytique des pérovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes.

I.4.3. Propriétés photocatalytique des pérovskites

Les photo-catalyseurs sont des semi-conducteurs avec une bande interdite comprise entre 1,4 et 3,8 eV. [30] La structure et la morphologie des photo-catalyseurs ainsi qu'un champ électrique efficace induisant la séparation des paires électrons trous photo-générés à l'interface des semi-conducteurs sont des propriétés très importantes qui déterminent la dégradation des polluants organiques.

Les oxydes pérovskites parmi les nombreux matériaux photocatalytiques qui se sont révélés très prometteurs et efficaces comme photo catalyseurs sous irradiation de la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influe fortement sur la séparation des porteurs de charge photogénérés. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur les matériaux de pérovskites tels que les titanates [31,32], les tantalates [33,34], les pérovskites à base de vanadium et de niobium [33,34], et les ferrites [35,36] ont montré une excellente activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis.

Références Bibliographiques

- [1] Rahima D, fetri C, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type ruddlesdenpopper « $La_{3-x}Ca_xMn_2O_7$ ». Mémoire de Magister, Université de Jijel (2007).
- [2] Jérôme L, Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(A, A')(B)O_3$ et $(A, A')(BB')O_3$. Thèse de doctorat, Université de Limoges (2017).
- [3] Some structure types and their derivatives : <https://www.princeton.edu>
- [4] Ferrites Crystals, www.picswe.com
- [5] Aicha M, la structure électronique des pérovskites défectives en atome d'oxygène de type $MNbO_{3-x}$ (M=Ba,Sr):calcul de premiers-principes .Thèse de doctorat, Université d'Oran1 Ahmed Ben Bella (2011).
- [6] Kaltoum A, synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $LaCr_{1-x}Cu_xO_3$. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2015).
- [7] Ashby, M., Brechet, Y., & Salvo, L. Sélection des matériaux et des procédés de mise en œuvre . PPUR presses polytechniques. 19, 118 (2001).
- [8] Youcef B.C, Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC_3 , étude du premier principe. Thèse de doctorat, Université de Mostaganem (2018).
- [9] Omar B. C , Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{0,7}Ni_{0,3}O_3$. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2015).
- [10] Coey, M. Charge-ordering in oxides. 430, 155-175 (2004).
- [11] Ohtomo, A., Muller, D. A., Grazul, J. L., & Hwang, H. Y. Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices. 419, 378-380 (2002).
- [12] Abdelhak H, Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $LaCo_{0,9}Fe_{0,1}O_3$. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2015).
- [13] Sabir B ,Samira C , Étude générale des méthodes d'élaboration et de caractérisation des oxydes mixtes. Mémoire de Master en chimie des matériaux, université de Jijel (2020).

- [14] Warda B ,Warda G , Wassila C, Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite LaAlO_3 . Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf – M'sila (2020).
- [15] Razaiguia M ,Étude des propriétés structurales électroniques et magnétiques de pérovskites PrXO_3 (X=Cr, Mn, Fe, V). Thèse de doctorat, Université de Jijel (2018).
- [16] Goodenough, J. B., Gräper, W., Holtzberg, F., Huber, D. L., Lefever, R. A., Longo, J. M., ... & Methfessel, S. Magnetic and other properties of oxides and related compounds. 3 (1970).
- [17] Baran, E. J., & Aymonino, P. J. some remarks on influence of cations on vibrations of inorganic oxoanions . In Anales de la Asociación química argentina 56, 11 (1968).
- [18] Raccah, P. M., & Goodenough, J. B. First-Order Localized-Electron \leftrightarrow Collective-Electron Transition in LaCoO_3 . Physical Review. 155, 932 (1967).
- [19] Fodil. H ,Etude physicochimique des oxydes mixtes $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2016).
- [20] Geller, S., & Wood, E. A. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 . Acta Crystallographica. 9, 563 (1956).
- [21] Muller, O. The major ternary structural families, (1974).
- [22] McCarthy, G. J., Gallagher, P. V., & Sipe, C. Crystal chemistry of catalyst materials. I. Composition and unit cell parameters of “ REMnO_3 ” phases prepared in air. Materials Research Bulletin.8, 1277 (1973).
- [23] Ibrahim, H. M., Yassin, O. A., De Châtel, P. F., & Bhatia, S. N. Evidence for the Griffiths phase in pure and Y-, Ca-and Cr-doped $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ manganites. Solid state communication. 134, 695-698 (2005)
- [24] Deisenhofer, J., Braak, D., Von Nidda, H. A. K., Hemberger, J., Eremina, R. M., Ivanshin, V. A., ... & Tokura, Y. Observation of a Griffiths phase in paramagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Physical review letters. 95, 257202 (2005) .

- [25] Chaima D, Hassina S , Étude de pérovskites semi-conductrices et leur application dans le domaine de capteurs de gaz: le composé $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ dopé. Mémoire de Master en chimie des matériaux, Université Mohamed Khider-Biskra (2021).
- [26] Zhang, R., Jiang, B., & Cao, W. Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of multidomain 0.67 Pb ($\text{Mg}_{1/3}$ $\text{Nb}_{2/3}$) O_3 –0.33 PbTiO_3 single crystals. *Journal of Applied Physics*. 90, 3471-3475 (2001).
- [27] Etgar, L. Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells. Springer. (2016).
- [28] Jin, C., Cao, X., Zhang, L., Zhang, C., & Yang, R. Preparation and electrochemical properties of urchin-like $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite oxide as a bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction. *Journal of power sources*. 241, 225 (2013) .
- [29] Kim, W. S., Anoop, G., Lee, H. J., Lee, S. S., Kwak, J. H., Lee, H. J., & Jo, J. Y. Facile synthesis of perovskite LaMnO_3 nanoparticles for the oxygen reduction reaction. *Journal of Catalysis*. 344, 578 (2016).
- [30] Nath, R. K., Zain, M. F. M., & Kadhum, A. A. H. New Material LiNbO_3 for photocatalytically improvement of indoor air—an overview. *Advances in Natural and Applied Sciences*. 6, 1030 (2012).
- [31] Ni, L., Tanabe, M., & Irie, H. A visible-light-induced overall water-splitting photocatalyst: conduction-band-controlled silver tantalate. *Chemical Communications*. 49, 10094 (2013).
- [32] Liu, X., Lv, J., Wang, S., Li, X., Lang, J., Su, Y., ... & Wang, X. A novel contractive effect of KTaO_3 nanocrystals via La^{3+} doping and an enhanced photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 622, 894 (2015).
- [33] Liu, J. W., Chen, G., Li, Z. H., & Zhang, Z. G. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO_3 and ANbO_3 (A= Na and K). *International Journal of Hydrogen Energy*. 32, 2269 (2007).
- [34] Sang, Y., Kuai, L., Chen, C., Fang, Z., & Geng, B. Fabrication of a visible-light-driven plasmonic photocatalyst of $\text{AgVO}_3@ \text{AgBr}@ \text{Ag}$ nanobelt heterostructures. *ACS applied materials & interfaces*. 6, 5061 (2014).

- [35] Parida, K. M., Reddy, K. H., Martha, S., Das, D. P., & Biswal, N. Fabrication of nanocrystalline LaFeO_3 : An efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition. *International journal of hydrogen energy*. 35, 12161 (2010).
- [36] Feng, Y. N., Wang, H. C., Luo, Y. D., Shen, Y., & Lin, Y. H. Ferromagnetic and photocatalytic behaviors observed in Ca-doped BiFeO_3 nanofibres. 113, 146101 (2013).
- [37] Fei, D. Q., Hudaya, T., & Adesina, A. A. Visible-light activated titania perovskite photocatalysts: Characterisation and initial activity studies. *Catalysis Communications*. 6, 253-258 (2005).
- [38] Misono, M. Catalysis of heteropoly compounds (polyoxometalates). In *Studies in surface science and catalysis*. 176, 97–155 (2013).

Chapitre II

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Les méthodes de synthèse

La production d'oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore, etc.) utilise une variété de procédés de production de catalyseurs physico-chimiques et d'électrodes. Les propriétés de ces oxydes dépendent du type et des conditions de préparation et de la température de synthèse. Le but est également d'augmenter la surface spécifique par des effets géométriques et de donner une plus grande activité catalytique.

Divers procédés sont connus pour la synthèse d'oxydes mixtes. Voies solides ou liquides telles que procédé sol-gel, co-précipitation, combustion, microémulsion, etc. [1]

II.1.1. La méthode sol-gel

II.1.1.1. Généralités

Le nom sol-gel est une abréviation du terme "solution gélifiée". Avant d'atteindre l'état de gel, le système est dans un état liquide. Il est composé d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules, et est composé de divers monomères partiellement saponifiés au fur et à mesure de la réaction de polymérisation. Cette dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide est appelée "sol". La taille des particules solides, plus denses que les liquides, doit être suffisante.

La force qui provoque la dispersion est si faible qu'elle ne peut pas être surmontée par la gravité. Le gel est constitué d'un réseau d'oxydes gonflant au solvant avec des liaisons chimiques qui assurent l'agrégation mécanique du matériau, aux propriétés rigides et indéformables. Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de van der Waals. Le temps qu'il faut pour qu'un "sol" se transforme en "gel" s'appelle le temps de congélation (ou point de congélation). [2]

II.1.1.2. Le principe de la méthode sol-gel

La méthode Sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxyde sous différentes configurations : films minces, poudres, fibres. etc (fig. 1). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique ou les biomatériaux. Elle présente, en outre l'avantage d'utiliser une chimie douce et conduit à l'obtention de matériaux très purs et stœchiométrique.

Le principe de base du procédé sol-gel est une solution à base de précurseur en phase liquide qui est solidifiée par une série de réactions chimiques. La figure 1 résume les différentes étapes du procédé sol-gel. [3]

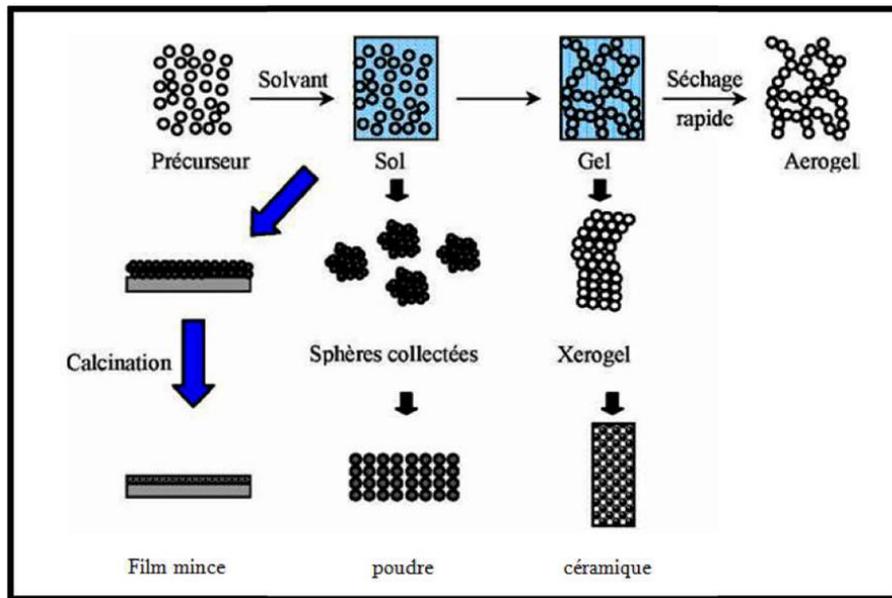


Figure II.1 : Etapes suivies durant le procédé sol-gel

II.1.1.3 Synthèse par voie sol-gel

Il existe deux méthodes de synthèse sol-gel. [4]

- ❖ Voie inorganique ou colloïdale : Obtenu à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, etc.) en solution aqueuse. Cet itinéraire est bon marché, mais il est difficile à contrôler, il est donc rarement utilisé pour le moment.
- ❖ Voies métalliques organiques ou polymères : Obtenues à partir d'alcoolates métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais elle facilite grandement le contrôle de la taille des particules.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse, ce qui permet la formation de groupes MOH, qui à son tour provoque la condensation pour former des liaisons MOM.

Les matériaux fabriqués selon ce procédé présentent un haut niveau de pureté chimique, une très bonne homogénéité, une densité élevée et une grande surface spécifique. La taille des particules est inférieure à 10 nm et la température de traitement peut être basse. [5]

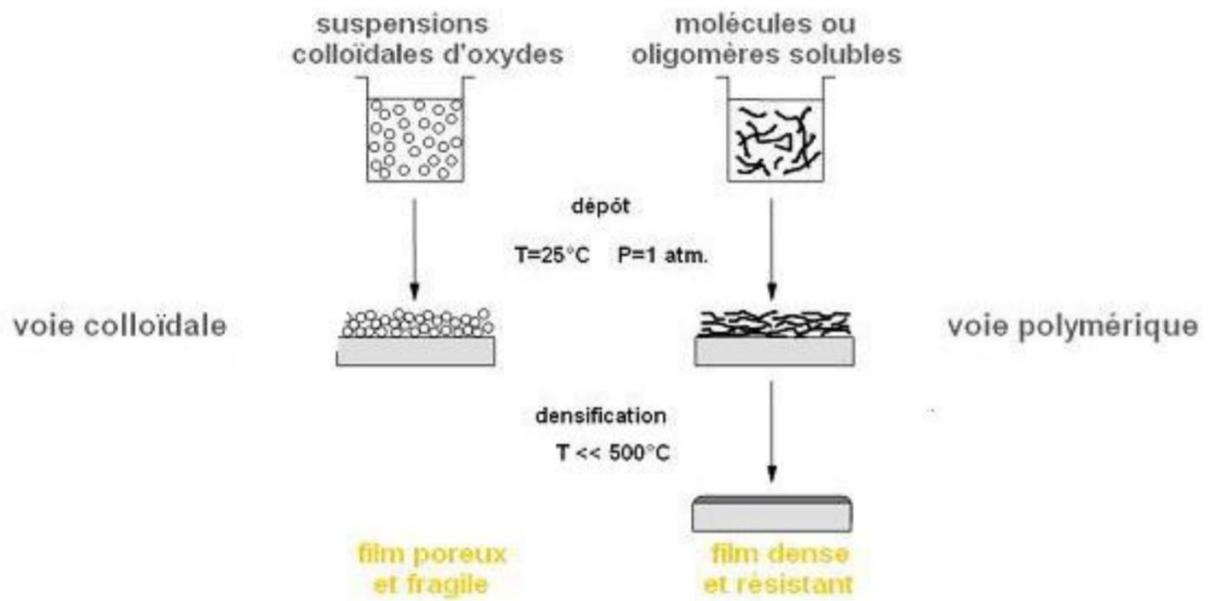
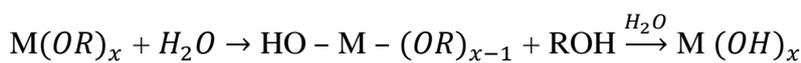
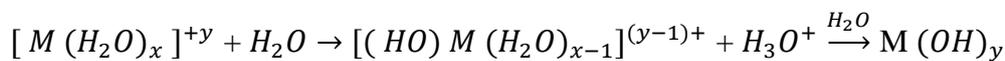


Figure II.2 : Procédé sol-gel

II.1.1.4 Mécanismes réactionnels

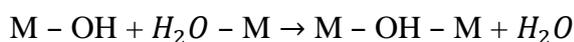
Le comportement sol-gel repose sur règle réactions : l'hydrolyse et la condensation :

L'étape d'hydrolyse se schématise par les réactions suivantes: [6]

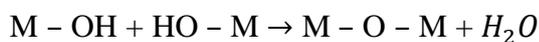


l'étape de condensation se schématise par les réactions suivantes:

- réaction d'ololation avec formation de pont hydroxo générant un hydroxyde métallique:



- réaction d'oxolation avec formation de pont oxo générant un oxyde métallique:



II.1.1.5 Le séchage

La récupération du matériau du gel passe par une étape de séchage consistant à éliminer le solvant du réseau polymère. Ce séchage peut faire rétrécir le volume.

Le processus de séchage pour obtenir un matériau sol-gel nécessite que le gel se solidifie et en même temps permette à l'alcool ou à l'eau de s'échapper. Le processus d'évaporation se

produit en raison des trous et des canaux présents dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage où différents types de matériaux peuvent être obtenus.

- Une application assez ancienne mais importante du procédé sol-gel est la fabrication et le revêtement de la fibre de verre. Par exemple, la fabrication de guides d'ondes optiques. Les xérogels peuvent être étirés sur des fibres sous forme de dépôts. Les fibres sont lentement retirées du sol, provoquant une gélification à mesure que le solvant s'évapore.
- Le procédé sol-gel permet de former des couches minces sur des substrats très différents comme le verre, la céramique, les métaux et les polymères. Au cours de l'étape de sol, il est possible d'étaler le sol sur la surface pour former un film de xérogel sur une couche mince (par exemple, en utilisant des techniques de revêtement par centrifugation ou de revêtement par immersion).
- L'évaporation du solvant peut entraîner la formation d'un xérogel
- qui peut être traité thermiquement à des températures modérées pour densifier le matériau.
- Le gel peut être séché dans des conditions douces. La température de densification dépend largement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel est une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement pour éviter la fragmentation du xérogel. De ce fait, la réalisation de matériaux solides est difficile du fait des contraintes internes qui se produisent lors du séchage, ce qui peut conduire à l'arrachement du matériau.
- Les solvants peuvent s'évaporer en gels non condensés dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation constante élevée). C'est de l'aérogel. [7]

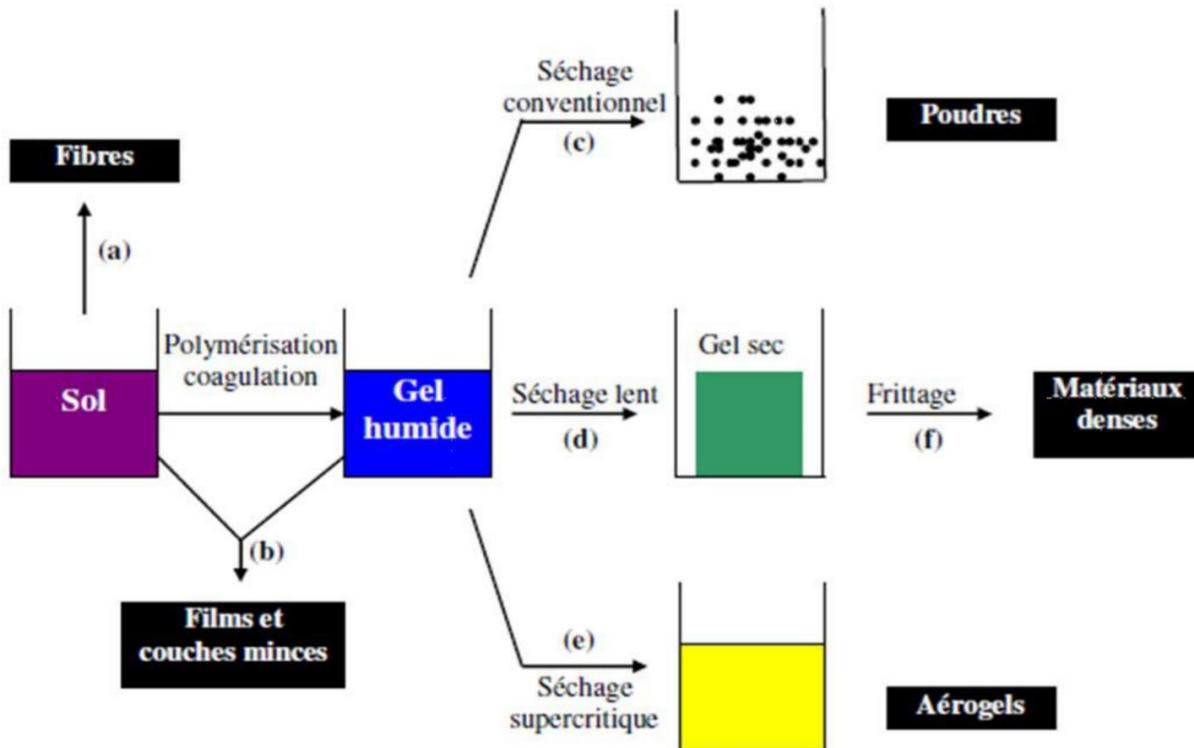


Figure II.3 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel

II.1.1.6 Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel

II.1.1.6.1. Les avantages [8]

- ❖ Faible coût énergétique : le gel sec peut être vitrifié ou fritté à haute température inférieure à la température utilisée pour les matières premières dans l'industrie conventionnelle.
- ❖ Le procédé sol-gel permet la réaction de précurseurs métalliques. Créer de nouveaux matériaux multi-composants qui n'y ont pas accès une autre option.

L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet de réaliser le matériau :

- ❖ La grande pureté améliore l'homogénéité du matériau.
- ❖ Une seule opération dépose une fine couche de part et d'autre du support.
- ❖ Réaliser un dépôt multi-composants en une seule opération.

II.1.1.6.2 les inconvénients [9]

- ❖ La plupart des précurseurs sont chers.

- ❖ La durée du processus est longue (la durée d'acquisition du gel peut varier de quelques heures à plusieurs jours).
- ❖ La production est instantanée et présente un important retrait de givre lors du séchage.

II.2. Les méthodes de caractérisations

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser l'échantillon. Ci-dessous, nous rappelons les principes de fonctionnement de plusieurs méthodes et montrons les conditions de mesure pour chaque méthode.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline. [10]

II.2.1.1 Principe de la méthode

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines. Le principe générale de cette méthode est bombarder l'échantillon avec des rayons X diffusés par la suite dans différentes directions et d'analyser les diffractogrammes résultants. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues). Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence θ satisfaisant l'équation de Bragg, ce qui produit une réflexion de Bragg. Où d est la distance des plans réticulaires, λ la longueur d'onde et n l'ordre de la réflexion de Bragg. [11]

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

n : est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction.

d : la distance inter-réticulaire.

θ : l'angle de diffraction.

λ : longueur d'onde de rayons X

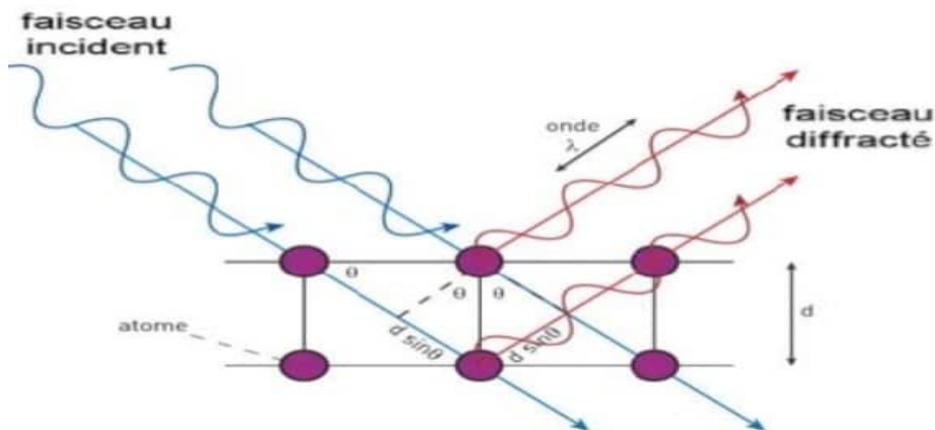


Figure II.4: Les interférences constructives produisent la condition de Bragg

II.2.1.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites

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

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

Trois grandeurs définissent une raie de diffraction (figure II.5) l'intensité, la position et le profil de la raie. Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons uniquement au profil des raies pour déterminer la taille des cristallites.

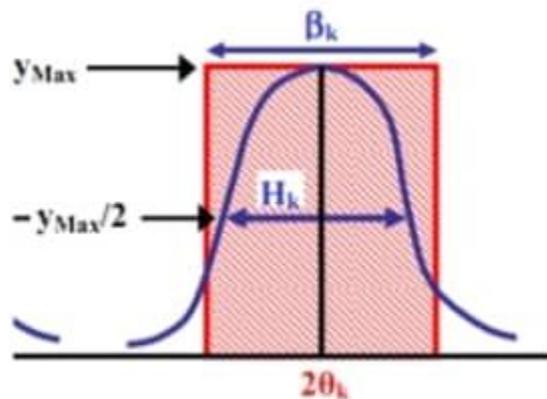


Figure II. 5: représentation schématique d'une raie de diffraction

En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction. Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer [12]

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{H_K \cos\theta}$$

K: Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi-hauteur)

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

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

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

II.2.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

II.2.2.1 Définition

Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement

incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient, c'est-à-dire que Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Qualitatives:** les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- **Quantitatives:** l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR (15600- 4000 cm^{-1}), le moyen (4000- 400 cm^{-1}) et l'IR lointain (400- 40 cm^{-1}). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques.

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration de molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donné va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau. [13]

II.2.2.2 L'analyse de spectre infrarouge

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 0,002 g de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ensuite analysé à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier. Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectués par le rayonnement infrarouge. [13]

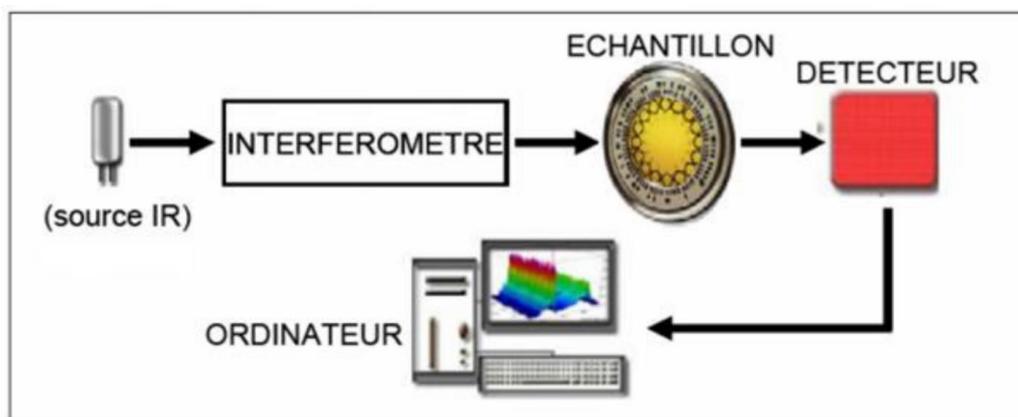


Figure II.6: Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR



Figure II.7: Les différentes étapes de préparation des échantillons

II.2.3 Spectroscopie UV-Visible-NIR

II.2.3 .1. Définition

La spectrophotométrie UV-VIS-NIR (UV-Visible-proche-Infrarouge) est une technique d'analyse rapide et non destructive, permettant d'étudier les propriétés optiques des poudres. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser, comme la transmission, l'absorption de la lumière et l'estimation de gap optique. Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type **Perkin Elmer Lambda 950**.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique émis, avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera transmise ou absorbée par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet ou du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 400 à 800nm et de l'ultra-violet entre 200 et 400 nm. [14]

II.2.3 .2. Détermination du gap optique

En se basant sur la relation empirique de Tauc et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, l'équation ci-dessous (1) relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α . [15,16]

$$(\alpha h\nu) = [h\nu - E_g] \quad (1)$$

Où n est un entier dépendant de la nature de transition ; dans le cas d'un gap direct, $n=1/2$ et alors que pour un gap indirect, $n=2$, h est la constante de Planck, ν est la fréquence, A est une constante qui dépend des propriétés du matériau et (α) est le coefficient d'absorption déterminé à partir des mesures expérimentales de l'absorbance (A) suivant la relation [17]:

$$\alpha = \frac{2,3026A}{d} \quad (2)$$

Où d est l'épaisseur de l'échantillon.

En extrapolant la courbe à ordonnée nulle c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^n = 0$, nous en déduisons la valeur expérimentale du gap optique E_g .



Figure II.8 : Un spectromètre UV-Visible-NIR

Références Bibliographiques

- [1] Mahmoud L, Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 . Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2012).
- [2] Nadia M, Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider, Biskra (2017).
- [3] Samira G, Sara D, Etude Hotocatalytique des poudres nanométriques de TiO_3 pure et dopées par Ag préparées par Sol-gel. Mémoire de Master. Université Larbi Ben Mhidi, Oum el Bouaghi (2018).
- [4] Derradji S, Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe_2O_4 . Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider, Biskra (2015).
- [5] K. Mouhli, K. Taraft. élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel. Mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [6] Wang, H., Shen, J., Kline, D. J., Eckman, N., Agrawal, N. R., Wu, T., ... & Zachariah, M. R. Direct writing of a 90 wt% particle loading nanothermite. *Advanced Materials*, 31(23), 1806575.
- [7] Samah B, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de l'oxyde spinelle CoFe_2O_4 . Mémoire de Master. Université Mohamed Khider, Biskra (2017).
- [8] Imane D, Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées avec la méthode sol-gel. Mémoire de master. Université Mohamed Khider, Biskra (2018).
- [9] chada H, Amina H, Synthèse, caractérisation et propriétés Photo-catalytique d'un composite à base de Fer et Bismuth $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra (2018).
- [10] Berti, G., Delhez, R., Norval, S., Peplinski, B., Tolle, E., & Verollet, J. (2004). Standardisation of X-ray powder diffraction methods. In *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd. 443, 31-34 (2004).
- [11] Nour djihane M, Roumaissa Y, Abdelmalek S, Effet de dopage dans la synthèse des composés pour pile à combustible caractérisé par diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage (MEB) et EDAX. Thèse de doctorat, Université de Jijel (2021).
- [12] Hanane F, Etude physicochimique des oxydes mixtes $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider, Biskra (2016).

[13] Safa.G . Nadjette.B. Synthèse et caractérisation structurale d'une solution solide de type pyrochlore de formule: $Bi_{1.5}Nb_{1.5}Cu_{1-x}Zn_xO_7$ ($x = 0;0.2;0.6;0.8;1$), Mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra (2019).

[14] Leila B, Synthèse et modélisation quantique de pérovskite à base de stannate substituée par des métalloïdes. Thèse de doctorat .Université Montpellier; Université de Tunis El Manar (2020).

[15] Jacques, I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors. 27, 596 (1971).

[16] Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*. 15, 627-637 (1966).

[17] Pathan, H. M., Desai, J. D., & Lokhande, C. D. Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu₂S) thin films. *Applied Surface Science*. 202, 47-56 (2002).

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Depuis plus de trois décennies, les pérovskites de formule ABO_3 sont largement étudiées, vue de leurs propriétés intrinsèques. Ces structures ont trouvé de multiples applications industrielles. Leurs propriétés catalytiques permettent également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène. Les propriétés catalytiques des oxydes métalliques, dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [1]. D'autre part la présence des défauts structuraux induits par la substitution pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.).

L'activité catalytique de ce type de matériaux dans les deux cas, peut être favorisée par des changements de la stoechiométrie du composé qui pourrait mener à la génération des défauts actifs favorisant l'activation des espèces de l'oxygène et qui pourrait être modifiée lors du changement de la température de calcination pendant la préparation [2].

Diverses mesures et stratégies ont été prises pour modifier la structure et augmenter l'efficacité des nanoparticules de $CaFeO_3$, parmi lesquelles l'introduction des éléments comme dopants. L'effet du dopage est d'améliorer les propriétés catalytiques et photocatalytiques de $CaFeO_3$. Cela a ouvert de nouvelles opportunités dans le domaine de la photocatalyse.

L'objectif de cette étude est l'élaboration des solutions solide $CaFeO_3$, $Ca_{0.9}Ce_{0.1}FeO_3$, $Ca_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.9}Mg_{0.1}O_3$ par la voie sol-gel et d'étudier l'influence du Co-dopage dans le site A par le cérium et le site B par le magnésium sur les propriétés structurales et optique de la pérovskite $CaFeO_3$. Les solides obtenus ont été caractérisés par La diffraction des rayons X (DRX), infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-Visible.

III.2. Protocole de synthèse

Pour la préparation des oxyde mixte de type pérovskite $CaFeO_3$, $Ca_{0.9}Ce_{0.1}FeO_3$, $Ca_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.9}Mg_{0.1}O_3$ on a utilisé le procédé sol-gel, méthode citrate

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

Tableau III.1: Caractéristiques des produits de départs.

Produits commercialisés	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇ , H ₂ O
Masse molaire (g/mol)	236.07	434.22	404	256.41	210.1
Fournisseur	BIOCHEM chemopharma	BIOCHEM chemopharma	BIOCHEM chemopharma	BIOCHEM chemopharma	VWR CHEMICALS

Les quantités des réactifs et le volume de solvant pour préparer 6 g d'oxyde sont résumées dans le tableau III.2. et III.3.

Tableau.III.2: Quantités des produits de départs pour élaborer 6g d'oxyde.

Oxydes	Les masses en grammes				
	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇
CaFeO ₃	9.84	/	16.88	/	17.52
Ca _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃	8.28	1.69	15.75	/	16.38
Ca _{0.9} Ce _{0.1} Fe _{0.9} Mg _{0.1} O ₃	8.45	1.72	14.47	1.02	16.72

Tableau.III.3 : Volume de l'eau distillée pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC) ajoutée pour la synthèse de 6 g d'oxyde.

Oxydes	Volumes l'eau distillée (ml)				
	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇
CaFeO ₃	49.2	/	84.4	/	87.6
Ca _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃	41.4	8.45	78.75	/	81.9
Ca _{0.9} Ce _{0.1} Fe _{0.9} Mg _{0.1} O ₃	42.25	8.6	73.75	5.1	83.6

III.2.1. Synthèse des nanoparticules de CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ par la méthode citrate

Pour la préparation des nanoparticules CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, on a procédé la méthode citrate.

Dans un bécher on dissout des nitrates de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans le solvant approprié l'eau distillée sous agitation magnétique. Après une agitation continue pendant 20 min, on y ajoute la solution des nitrates de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ qui a été au préalable dissoute dans l'eau distillée. Une fois la solution est homogène, on y introduit l'acide citrique (agent chélatant) qui a été dissout dans l'eau distillée.

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

Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant une nuit à une température de 80°C jusqu'à l'obtention d'un soufflet. Le soufflet obtenu est ensuite broyé soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée, calcinée dans un four à moufle porté à 800°C sous air pendant 6 heures avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour la suite de la synthèse de $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ et $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, on a effectué les mêmes étapes que celles réalisées dans l'élaboration de CaFeO_3 .

Les étapes de la synthèse de CaFeO_3 , sont illustrées sur la figure III.1 et la figure III.2.

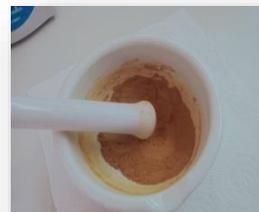
Réactifs	Préparation des précurseurs
nitrates de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
nitrates de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
L'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	

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



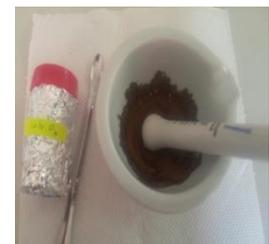
1- Chauffage et agitation de produit

2- Formation du gel



3- Séchage 24h
à 80 °C

4- Broyage
30 min



6- Creuset d'alumine
pour la calcination

7- Calcination
à 800°C (6h)

8- Produit final après
broyer pendant 10 min

Figure III.2 : Les étapes de la synthèse de CaFeO_3 par la méthode citrate.

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des solutions solides CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, est représenté sur la figure III.3

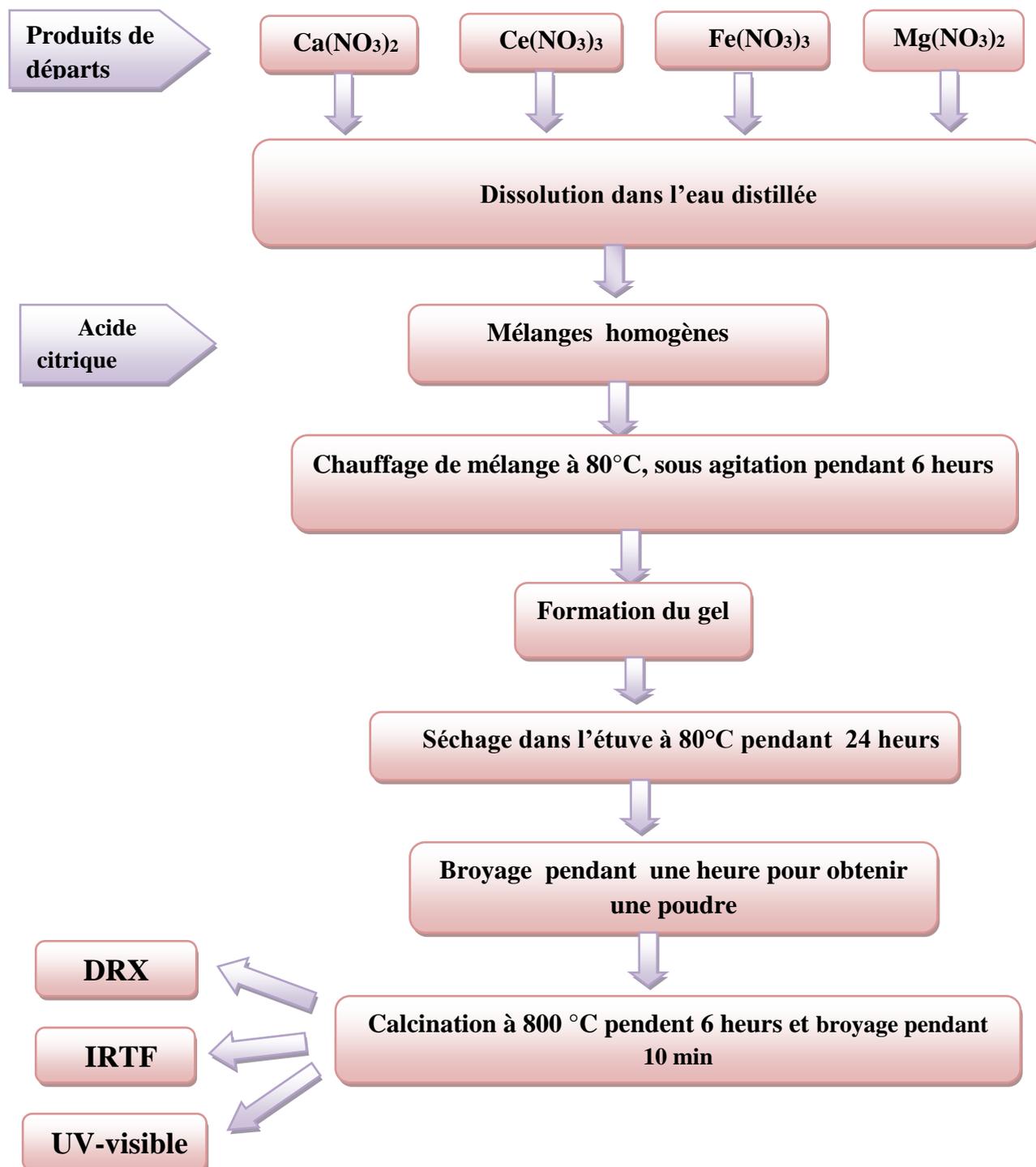


Figure III.3 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, par la méthode citrate.

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

III.3.1. Identification de la structure

Les analyses par diffraction des rayons X sur poudre ont été entreprises afin de permettre l'identification des phases présentes ainsi que la détermination des paramètres structuraux. Les collectes obtenues sont exploitées à l'aide du logiciel X'Pert High score plus, qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques JCPDS et de calculer la taille moyenne des cristallites. L'ensemble des diffractogrammes a été enregistré pour des angles 2θ allant de 10° à 80° , avec un pas de $0,03^\circ$.

Les diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés à température ambiante pour les compositions CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, après calcination à température 800 C° pendant 6h, sont représentés sur la (Figure III.4).

La Figure III.4 montre, les pics de diffraction DRX de la composition CaFeO_3 peuvent être indexés sur la base d'une maille orthorhombique de groupe d'espace Pcmn (62), en excellent accord avec la fiche ASTM (carte JCPDS 00-011-0675) sans phase secondaire détectable. Ce résultat est en bon accord avec ceux rapportés par Zafar et al [3] et Zhou et al [4]. Par ailleurs les deux compositions $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, cristallisent dans la structure orthorhombique de groupe d'espace Pcmn (62) avec un léger déplacement au niveau de la position des raies de la phase orthorhombique ce qui peut être due à l'introduction du Ce et Mg dans le réseau cristallin du matériau.

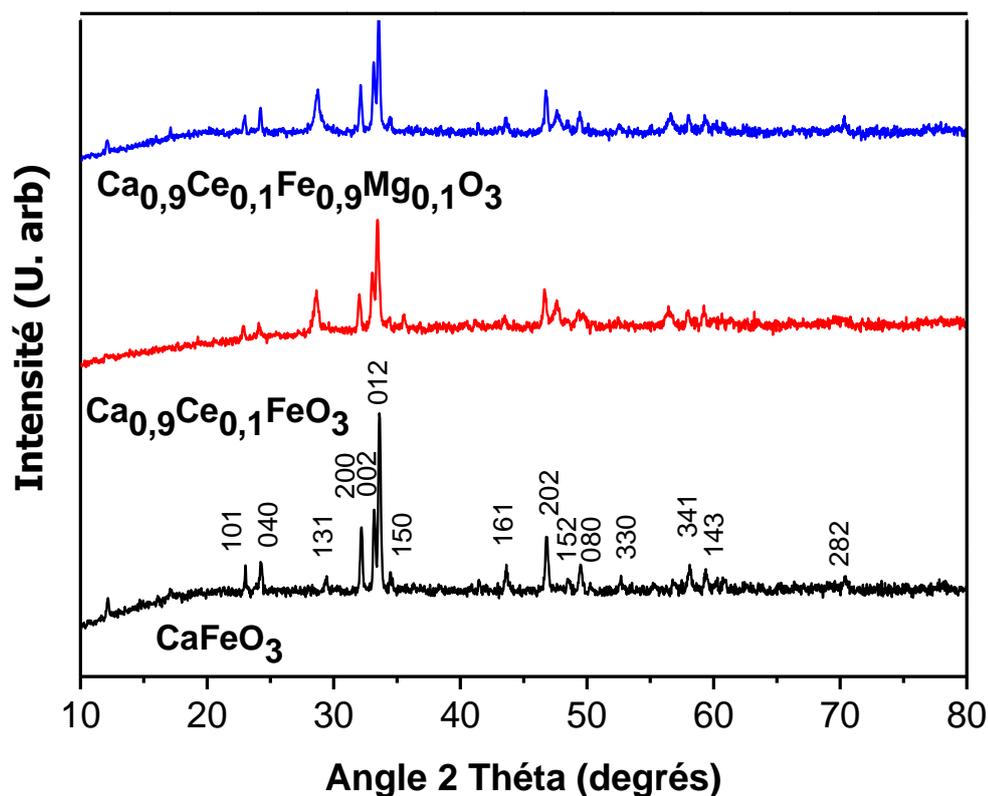


Figure .III.4 : Spectres de DRX des échantillons CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ calcinés à 800C° pendant 6h.

Pour évaluer plus précisément l'effet du Co-dopage sur le composé CaFeO_3 par le cérium dans le site A et le magnésium dans le site B, un zoom dans le domaine angulaire $[31^\circ - 34^\circ]$ (2θ) du Diagramme DRX est représenté sur la figure III.5, montre un déplacement progressif de la position des raies vers les faibles angles de diffraction 2θ pour les compositions $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ comparé à celui de la composition CaFeO_3 ce qui entraîne une modification de la structure de CaFeO_3 pure lequel pourrait impliquer la présence d'une solution solide.

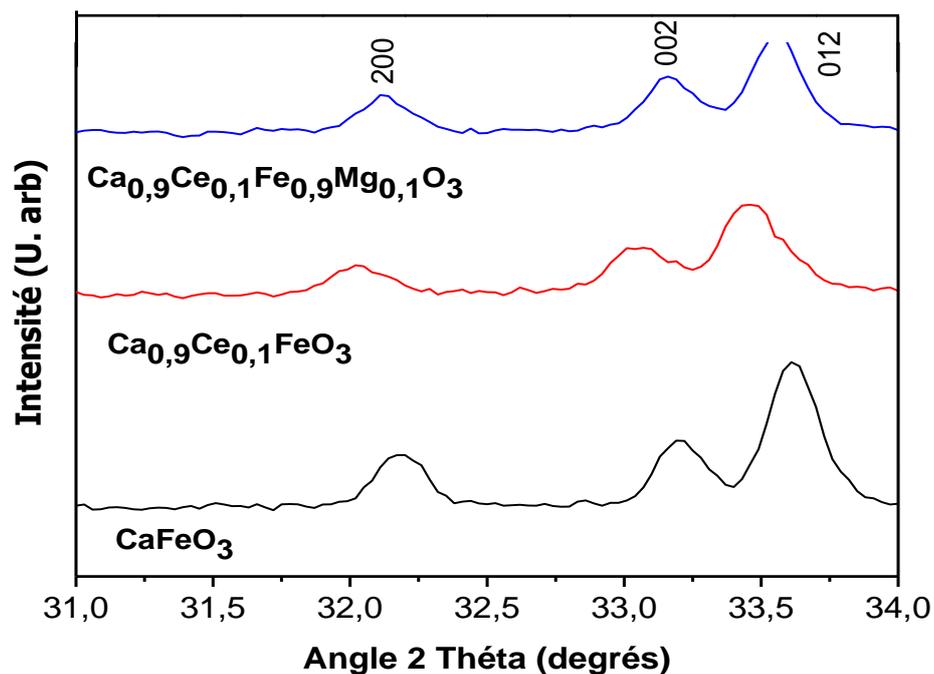


Figure III.5 : Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle 2θ réduite (de 31° à 34°).

Pour mettre en évidence l'influence du cérium et le magnésium sur l'état structural de CaFeO_3 , nous avons calculé les paramètres de maille à partir du programme Celref version 3.0. Les valeurs de ces paramètres sont reportées dans le tableau.III.4.

Tableau III.4: Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes compositions.

Composition	Système cristalographique	Groupe d'espace	A (Å)	B (Å)	C (Å)	Volume(Å ³)
CaFeO_3	orthorhombique	Pncm	5.5757	14.7154	5.4031	443.319
$\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$	orthorhombique	Pncm	5.6337	14.6998	5.4101	448.056
$\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	orthorhombique	Pncm	5.6293	14.6834	5.4033	446.624

L'affinement des différents diagrammes a permis d'extraire les paramètres a , b et c de la maille orthorhombique ainsi que le volume.

Il ressort des résultats de tableau III.4 que les paramètres a , c et le volume de la maille pour la composition $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ avec un taux de dopage dans le site A par le cérium 10% et la composition $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ ou le taux du Co-dopage dans le site A par le cérium 10% et dans le site B par le magnésium 10% ont augmenté comparativement au composé CaFeO_3 , cependant le paramètre b a diminué. Ceci peut être une conséquence de la substitution qui peut entraîner la réduction des ions $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ et attribuer à l'existence de lacunes d'oxygène pour maintenir l'équilibre de charge [5,6] menant en effet les paramètres de la maille orthorhombique bien marqué [7].

III.3.2. Détermination de la taille des cristallites

Le tableau III.5, montre la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

Tableau III.5 : Tailles moyennes des cristallites des oxydes calculés par la formule de Debye-Scherrer.

Oxydes	Taille moyenne des Cristallites D (nm)
CaFeO_3	46.89
$\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$	46.84
$\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	56.22

Comme on peut le voir dans le tableau III.5 la taille des grains cristallins pour la composition CaFeO_3 est 46.89 nm avec une diminution légère pour $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ lors du dopage dans le site A par le cérium. En revanche la taille des cristallites de la composition $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ augmente lors du Co-dopage par le cérium et le magnésium. Cette augmentation de la taille moyenne des cristallites à créer une pression positive sur le réseau conduisant à une contraction du volume des cellules du réseau (Tableau III.4) [8].

III.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier FT.IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 400- 4000 cm^{-1} pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr).

Les spectres infrarouges relatifs aux compositions **CaFeO₃**, **Ca_{0.9}Ce_{0.1}FeO₃**, **Ca_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.9}Mg_{0.1}O₃**) obtenus après calcination à 800°C pendant 6h sont illustrés sur la figure III.6. Les spectres infrarouges de différentes compositions sont similaires à celle de la composition **CaFeO₃** avec un léger décalage des spectres, confirmant la structure orthorhombique, de groupe d'espace Pncm de tous les échantillons. A partir des spectres, une bande de fréquence plus élevée d'environ 651 cm^{-1} a été attribué ou mode de vibration d'élongation M- O (Fe-O, Mg-O) et la bande de fréquence inférieure d'environ 442 cm^{-1} correspond au mode de déformation qui est sensible à la variation d'angle de liaison MOM (M = Fe, Mg). Ces deux bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO₆ dans la pérovskite ABO₃ [9]. Les bandes de vibration d'élongation observées entre 1400 et 1596 cm^{-1} peuvent être attribuées aux C-O du carbone résiduel et les bandes entre 853 et 920 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration de flexion C-H du carbone résiduel [10]. Ainsi qu'une faible bande apparait à environ 3248 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation la liaison OH de l'eau absorbée par les molécules [11].

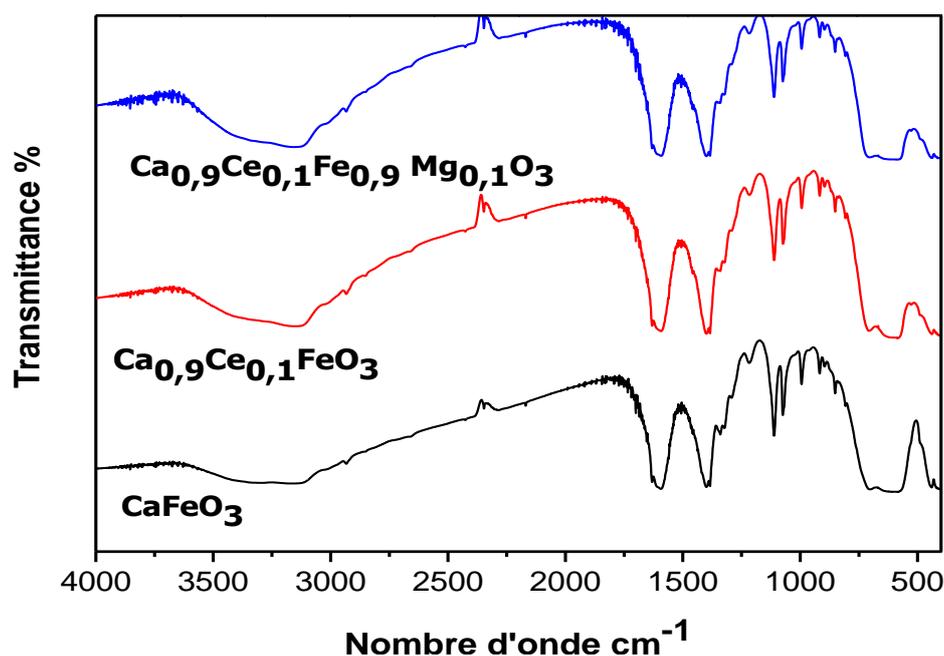


Figure III.6 : Spectre infrarouge des oxydes CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$

III.5 Caractérisation par UV-Visible

III.5.1. Propriétés optique

III.5.1.1. Analyse des spectres UV-Visible des composés CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$.

Les mesures d'absorption optique ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-visible-NIR de type **Perkin Elmer Lambda 950** à partir des données du spectre d'absorption UV-Visible dans la gamme spectrale (200-800 nm).

Les spectres d'absorption UV-Visible pour les compositions CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, sont représentés sur la figure III.7, montrent une allure étrangement similaire avec un léger décalage comparativement à la composition mère CaFeO_3 . On observe sur les spectres d'absorption des compositions CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, deux bandes d'absorptions à la région UV

à environ 271 nm et 320 nm et Une bande d'absorption observée dans la région visible à environ 553nm. Cela signifie que les compositions CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ peuvent absorber de la lumière visible et utilisées comme photocatalyseurs.

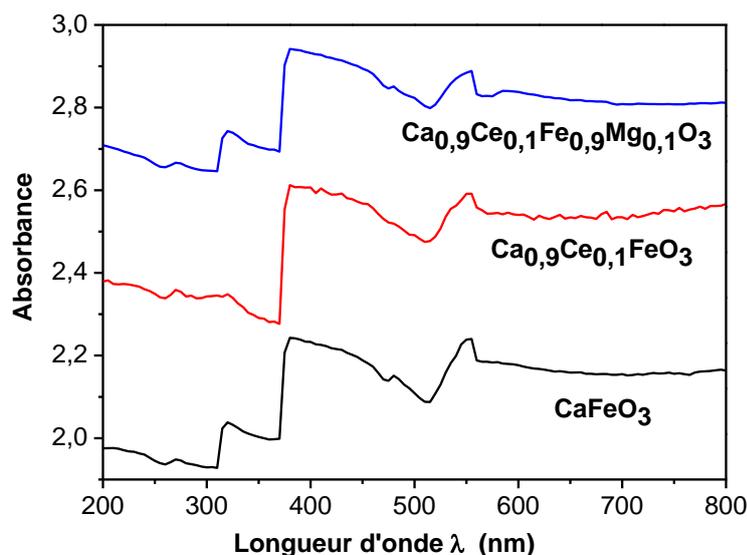


Figure III.7 : les spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$

III.5.1.2. Propriétés optiques dans la région UV-Visible des composés CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$.

L'estimation du gap optique des composés élaborés CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$, a été calculé en appliquant la relation de Tauc [12] (Eq1) pour un gap direct.

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad \text{Eq1}$$

La valeur estimée de E_g est déduite par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ sur l'axe des abscisses ($h\nu$), comme le montre la figure III.8.

Les résultats obtenues de E_g pour les compositions CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ sont reportées sur la figure III.8. Nous observons que E_g de la

composition $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ diminue comparativement à la composition non dopée CaFeO_3 de 2.26 à 1.82 eV tandis que E_g de la composition $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ augmente à 2.28 eV. Ceci peut être expliqué par la relation directe qui existe entre les bandes interdites et la taille moyenne des cristallites où il est clairement observé que la bande interdite directe de la composition CaFeO_3 et $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ diminue avec la diminution de la taille des cristallites. Cependant la bande interdite directe de la composition $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ augmente avec l'augmentation de la taille moyenne des cristallites [13]. Par ailleurs l'influence de la substitution dans le site A par le cérium et le site B par le magnésium a induit dans la modification de l'énergie de la bande interdite du composé CaFeO_3 . Entre autre la valeur de la bande interdite de la solution solide $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ est supérieure à celle de $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, ce qui nous permet de conclure que le dopage dans le site B par le magnésium avec un taux de 10 % n'a pas influé sur l'énergie de gap de la composition $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$.

La bande interdite étroite de $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ pourrait avoir des applications potentielles dans la photocatalyse, les capteurs de gaz et les matériaux d'électrode dans les piles à combustible à oxyde solide. [14-18]

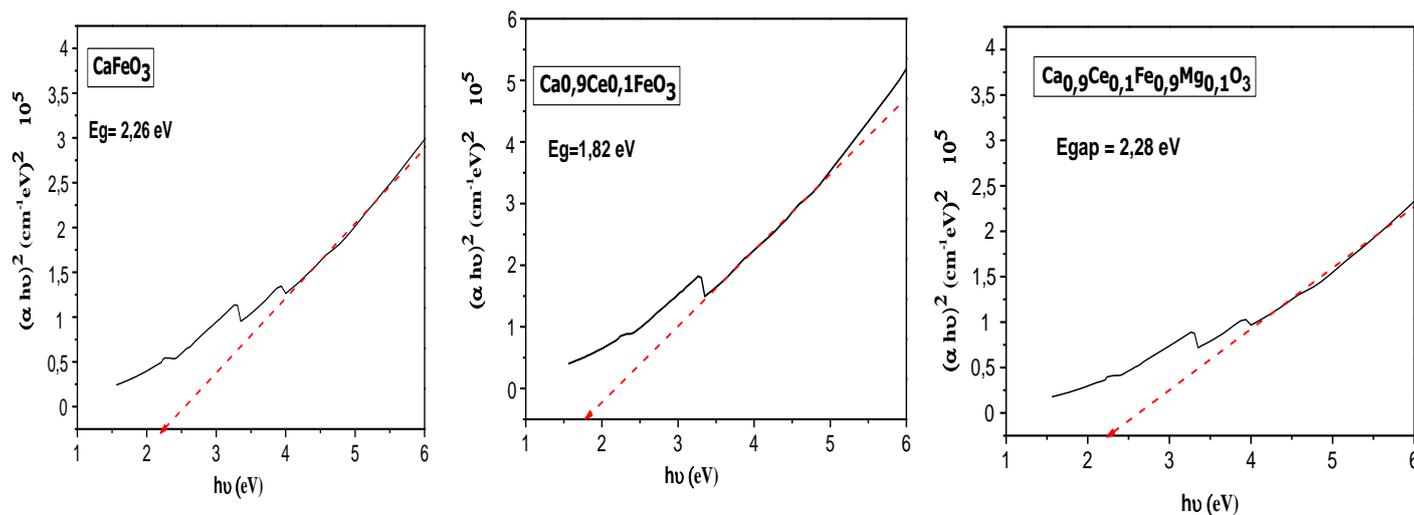


Figure III.8: Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les compositions CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$,

Références bibliographiques

- [1] Christain et HéléneNgô, Introduction à la physique des semi conducteurs, édition Dunod, Paris 65 (1998).
- [2] J.L. Teyssier, H Brunet, Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi conducteurs, édition Dunod, Paris 45 (1992).
- [3] Zafar, M. N. Khan, Structural, Electric and Thermoelectric Studies of CaFeO_3 System, *The Nucleus* 52, 25-28 (2015).
- [4] D. Zhou, J. B. Goodenough, Electronic behavior of three oxygen non-stoichiometric $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ oxoperovskites, *J. Solid State Chem.* 178 ,3679–3685 (2005).
- [5] Barbero, B.P., Gamboa, J.A., Cadus, L.E.: Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. *Appl. Catal. B Environ.* 65, 21 (2006)
- [6] Ciambelli, P., Cimino, S., De Rossi, S., Lisi, L., Minelli, G., Porta, P., Russo, G.: AFeO_3 (A=La, Nd, Sm) and $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: Structural, redox and catalytic properties. *Appl. Catal. B: Environmental* 29, 239 (2001).
- [7] Aissat .F. Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite .Thèse doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene, Alger (2019).
- [8] Li, J., Xinli, K., Yong, Q., He, H.: Microstructure and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ nanoparticles. *Phys. Stat. Sol.* 191, 255 (2002).
- [9] Hongtao Cui, Marcos Zayat, David LevyEpoxide assisted sol–gel synthesis of perovskite-type $\text{LaM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (M = Ni, Co) nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3035–3040 (2006).
- [10] Mya Theingi, Kay Thi Tun, Nwe Nwe Aung. Preparation, Characterization and Optical Property of LaFeO_3 Nanoparticles via Sol-Gel Combustion Method. *SciMedicine Journal* Vol. 1, No. 3 (2019)
- [11] Baranauskas A, Jasaitis D, Kareiva A *Vibr Spectrosc* 28:263–275 (2002).
- [12] Tauc, J. *Optical Properties of Solids*; North-Holland: Amsterdam, (1970).
- [13] Mukesh K. Mishra & R. N. Mahaling. Mg doping in BiFeO_3 : An advantage over pure BiFeO_3 having enhanced ferroelectric and optical properties for opto-electronic device applications. *Ferroelectrics*, 520, 184–195 (2017).

- [14] Zhang, R.; Hu, J.; Han, Z.; Zhao, M.; Wu, Z.; Zhang, Y.; Qin, H. Electrical and CO-sensing properties of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite System. *J. Rare Earths*, 28, 591–595 (2010)
- [15] Feng, C.; Ruan, S.; Li, J.; Zou, B.; Luo, J.; Chen, W.; Dong, W.; Wu, F. Ethanol sensing properties of $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ nanoparticles: Effects of calcination temperature, Co-doping, and carbon nanotube-treatment. *Sens. Actuators B Chem.* 155, 232–238 (2011)
- [16] Somvanshi, A.; Husain, S.; Khan, W. Investigation of structure and physical properties of cobalt doped nano-crystalline neodymium orthoferrite. *J. Alloys Compd.* 778, 439 (2019).
- [17] Nguyen, T.A.; Nguyen, L.T.T.; Bui, V.X.; Nguyen, D.H.; Lieu, H.D.; Le, L.M.; Pham, V. Optical and magnetic properties of HoFeO_3 nanocrystals prepared by a simple co-precipitation method using ethanol. *J. Alloys Compd.* 834, 155098 (2020).
- [18] Phokha, S.; Pinitsoontorn, S.; Maensiri, S.; Rujirawat, S. Structure, optical and magnetic properties of LaFeO_3 nanoparticles prepared by polymerized complex method. *J. Sol Gel Sci. Technol.* 71, 333–341 (2014).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif majeur de ce travail était de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ par la voie sol-gel, méthode citrate et d'étudier l'effet de La substitution dans le sous réseau A par le cérium et la Co-substitution dans le site A par le cérium et le site B par le magnésium sur les propriétés structurales et optiques de la composition mère CaFeO_3 .

Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure orthorhombique pour les solutions solides calcinés à la température 800°C pendant 6h sans phase secondaire détectable.
- Les paramètres de maille a, b, c et le volume montrent une augmentation pour les compositions $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ comparativement au composé CaFeO_3 . En revanche on a envisagé une diminution des paramètres de maille et le volume pour la composition $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ par rapport à la composition $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$.
- la taille des cristallites pour la composition CaFeO_3 est 46.89 nm avec une diminution légère pour $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$ 46.84 nm. Tandis que la taille des cristallites de la composition $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ augmente lors du Co-dopage par le cérium et le magnésium.
- L'étude par spectroscopie infrarouge (IRTF) à montrer que les spectres relatifs aux compositions CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ sont similaires à celle de la composition CaFeO_3 avec un léger décalage des bandes d'absorptions, confirmant la structure orthorhombique, de groupe d'espace Pncm de tous les échantillons. Entre autre une bande de fréquence plus élevée d'environ 651cm^{-1} et une bande de fréquence inférieure d'environ 442cm^{-1} . Ces deux bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 .

Conclusion générale

- L'étude par spectroscopie UV-Visible à révéler que les spectres relatives aux compositions CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ montrent une allure étrangement similaire avec un léger décalage comparativement à la composition non dopé CaFeO_3 . Par ailleurs deux bandes d'absorptions à la région UV à environ 271 nm et 320 nm et Une bande d'absorption dans la région visible à environ 553nm ont été observées. Cela signifie que les compositions CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ peuvent absorber de la lumière visible et utilisées comme photocatalyseurs.
- Les résultats obtenus du gap optique pour les compositions CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ montrent une diminution de l'énergie de gap pour la composition $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ comparativement à la composition non dopée CaFeO_3 de 2.26 à 1.82 eV tandis que l'énergie de gap de la composition $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ augmente à 2.28 eV. ce qui nous permet de conclure que le dopage dans le site B par le magnésium avec un taux de 10 % n'a pas influé sur l'énergie de gap de la composition $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$
- La bande interdite étroite de $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ pourrait avoir des applications potentielles dans la photocatalyse, les capteurs de gaz et les matériaux d'électrode dans les piles à combustible à oxyde solide

Résumé : Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse des oxydes mixtes de type pérovskite CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ par la voie sol-gel, méthode citrate et d'étudier l'effet de La substitution dans le sous réseau A par le cérium et la Co-substitution dans le site A par le cérium et le site B par le magnésium sur les propriétés structurales et optiques de la composition mère CaFeO_3 . L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure orthorhombique pour les solutions solides calcinés à la température 800°C pendant 6h sans phase secondaire détectable. L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) à montrer une bande de fréquence plus élevée d'environ 651 cm^{-1} et une bande de fréquence inférieure d'environ 442 cm^{-1} . Ces bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 . Les résultats obtenus du gap optique montrent une diminution de l'énergie de gap pour la composition $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ comparativement à la composition non dopée CaFeO_3 de 2.26 à 1.82 eV tandis que l'énergie de gap de la composition $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ augmente à 2.28 eV.

Mots clés : oxydes, pérovskite, UV-Visible, gap, optique.

Abstract: In this work, our contribution focused on the synthesis of mixed oxides of the perovskite type CaFeO_3 , $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ by sol-gel route, citrate method and to study the effect of the substitution in the A sublattice by cerium and the Co-substitution in the A site by cerium and the B site by magnesium on the structural and optical properties of the composition CaFeO_3 . The study by X-ray diffraction allowed us to identify the formation of a pure perovskite phase with an orthorhombic structure for solid solutions calcined at a temperature of 800°C for 6 hours without detectable secondary phase. The infrared (IR) spectroscopy study showed a higher frequency band of about 651 cm^{-1} and a lower frequency band of about 442 cm^{-1} . These bands are related to the environment surrounding the MO_6 octahedron in the ABO_3 perovskite. The results obtained from the optical gap show a decrease in the gap energy for the $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ composition compared to the undoped CaFeO_3 composition from 2.26 to 1.82 eV while the gap energy of the $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ composition increases to 2.28 eV.

Key words: oxides, perovskite, UV-Visible, gap, optics.