

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار ثليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## *Mémoire de Master*

Domaine : Sciences de la matière  
Filière : Chimie  
Option : Chimie inorganique

Par : SIGA Khaoula

### THEME

---

## **Elaboration par différentes techniques de certains oxydes pérovskites type $ABO_3$**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

<i>Mr. SAIDAT Boubakeur</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>
<i>Mme. HEBBOUL Zoulikha</i>	<i>Maitre de conférences « A »</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme. BELHADJ Soraya</i>	<i>Maitre assistant « A »</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah</i>	<i>Maitre de conférences « A »</i>	<i>Encadreur</i>
<i>Mlle. MOUATTAH Dalila</i>	<i>Maitre assistant « A »</i>	<i>Co-encadreur</i>

*Année Universitaire 2018- 2019*

*« Il faut avoir beaucoup  
étudié pour savoir peu »  
« Montesquieu (philosophie Français) »*

## *Dédicace*

*Arrivé au terme études, j'ai le grand plaisir de dédier ce  
modeste travail :*

*A mes chers parents pour leurs amours et leur support continu*

*A mes chers frères et sœurs et surtout mon cher frère Haitham*

*A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour*

*A ceux qui m'ont encouragé et soutenue dans mes moments les  
plus difficiles*

*Et à ceux qui je dois tant*

***SIGA Khaoula***

## ***Remerciement***

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire physico-chimie des Matériaux (**LPCM**), au laboratoire pédagogique du département de science de la matière de l'université Amar Telidji (**UAT**) de Laghouat et laboratoire des sciences et de génie des matériaux (**LSGM**) de l'Université de Science et Technologie Bouwari Boumedyane Bab El Zouar.

Je voudrais présenter mes remerciements à mes deux encadreur **Mr.TAOUTI Mohamed Benabdallah** maitre de conférences « A » et **Melle. MOUATTAH Dalila** maitre-assistant « A » pour leurs encouragements, conseils, patiences et leurs soutiens. J'ai pu bénéficier de leurs expériences et de leurs compétences.

Je remercie les membres de jury : **Mr.SAIDAT Boubakeur** professeur, **Mme.HEBBOUL Zoulikha** maitre de conférences « A » et **Mme.BELHADJ Soraya** maitre-assistant « A » d'accepter à juger ce travail.

Je voudrais par la suite remercier Mme **KHENFER Khadidja**, maitre de conférences à l'université des Sciences et Technologie Houari Boumediene USTHB à Alger, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche de laboratoire des sciences et de génie des matériaux « **LSGM** » afin d'effectuer les analyses de diffraction des rayons X de mes échantillons.

Je souhaiterais aussi adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

## *SOMMAIRE*

<b>I.</b>	<b>Introduction générale.....</b>	<b>01</b>
<b>II.</b>	<b>Méthodologie expérimentale.....</b>	<b>03</b>
	<b>II.1 Introduction.....</b>	<b>03</b>
	<b>II.2 Méthodes de synthèse.....</b>	<b>03</b>
	<b>II.2.2 Synthèse hydrothermale.....</b>	<b>03</b>
	<b>II.2.3 Synthèse par Co-précipitation.....</b>	<b>04</b>
	<b>II.3 Matériels utilisés.....</b>	<b>04</b>
	<b>II.4 Protocole expérimental.....</b>	<b>04</b>
	<b>II.4.1 Introduction.....</b>	<b>04</b>
	<b>II.4.2 Synthèses effectuées pour le système 1 « La-Cr-O »..</b>	<b>05</b>
	<b>A- Synthèse par voie Sol-Gel.....</b>	<b>05</b>
	<b>B- Synthèse hydrothermale.....</b>	<b>06</b>
	<b>C- Synthèse par co-précipitation.....</b>	<b>07</b>
	<b>II.4.3 Synthèses effectuées pour le système 2 « Zn-Ti-O »...</b>	<b>08</b>
	<b>A- Synthèse par voie hydrothermale.....</b>	<b>08</b>
	<b>B- Synthèse par co-précipitation.....</b>	<b>10</b>
	<b>II.5 Méthodes de caractérisation.....</b>	<b>11</b>
	<b>II.5.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX).....</b>	<b>11</b>
	<b>II.5.2.2 Programme POUDRIX.....</b>	<b>13</b>
	<b>II.5.2.3 Programme GRETEP.....</b>	<b>13</b>
	<b>II.5.2.3 Programme VESTA .....</b>	<b>13</b>
<b>III.</b>	<b>Résultats et discussion.....</b>	<b>15</b>
	<b>III.1 Introduction.....</b>	<b>15</b>
	<b>III.2 Résultats obtenus pour le système « La-Cr-O ».....</b>	<b>15</b>
	<b>A- Résultats issus de la synthèse par voie sol-gel.....</b>	<b>15</b>
	<b>B- Résultats issus de la synthèse par voie hydrothermale...</b>	<b>17</b>
	<b>C- Résultats issus de la synthèse par co-précipitation.....</b>	<b>19</b>
	<b>A- Résultats issus de la synthèse par voie hydrothermale</b>	<b>20</b>
	<b>avec co-précipitation .....</b>	
	<b>III.3 Résultats obtenus pour le système « Zn-Ti-O ».....</b>	<b>23</b>
	<b>A- Résultats issus de la synthèse par voie hydrothermale...</b>	<b>22</b>
	<b>A- Résultats issus de la synthèse par co-précipitation.....</b>	<b>28</b>

<b>III.4 Etude structurale du composé <math>\text{LaCrO}_3</math>.....</b>	<b>30</b>
<b>III.4 .1 Environnement du chrome.....</b>	<b>31</b>
<b>III.4.2Environnement du lanthane.....</b>	<b>32</b>
<b>III.4.3Arrangement des polyèdres.....</b>	<b>33</b>
<b>IV. Conclusion générale.....</b>	<b>34</b>

## Liste des figures

<b>Figure II.1 :</b>	a) autoclave simple b) autoclave avec contrôle de pression, température.	<b>04</b>
<b>Figure II.2 :</b>	Protocole de synthèse par voie sol gel pour le système « La-Cr-O »	<b>05</b>
<b>Figure II.3 :</b>	Protocole de la synthèse hydrothermale pour le système « La-Cr-O »	<b>07</b>
<b>Figure II.4 :</b>	Différentes étapes de synthèse par co-précipitation pour le système « La-Cr-O) »	<b>08</b>
<b>Figure II.5 :</b>	Différentes étapes de synthèse par voie hydrothermale pour le système « Zn-Ti-O ».	<b>09</b>
<b>Figure II.6 :</b>	Différentes étapes de synthèse par co-précipitation pour le système « Zn-Ti-O »	<b>10</b>
<b>Figure II.7 :</b>	Diffractomètre X'Pert PRO.	<b>12</b>
<b>FigureIII.1 :</b>	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie sol-gel pour le système « La-Cr-O » après une calcination à 600°C.	<b>15</b>
<b>FigureIII.2 :</b>	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie sol-gel pour le système « La-Cr-O » après une calcination à 800°C.	<b>15</b>
<b>Figure III.3:</b>	Comparaison des diffractogrammes des produits issus de la synthèse par co-précipitation (Système « La-Cr-O).	<b>16</b>
<b>FigureIII.4 :</b>	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie hydrothermale pour le système « La-Cr-O » après une heure à 180°C.	<b>17</b>
<b>FigureIII.5 :</b>	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie hydrothermale pour le système « La-Cr-O » après une heure à 200°C.	<b>17</b>
<b>FigureIII.6 :</b>	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par co-précipitation pour le système « La-Cr-O » calciné à 800°C	<b>18</b>

pendant six heures.

- Figure III.7 :** Diffractogramme de poudre du produit obtenu par co-précipitation pour le système « La-Cr-O » calciné à 1000°C pendant six heures. **19**
- Figure III.8 :** Diffractogrammes de poudre du produits obtenus par combinaison de deux méthodes de synthèses co-précipitation et hydrothermale pour le système « La-Cr-O ». **20**
- Figure III.9 :** Diffractogrammes de poudre représentant les produits obtenus pour les différentes expériences réalisés du système « La-Cr-O ». **21**
- Figure III.11 :** Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie hydrothermale pour le système « Zn-Ti-O » à 200°C après une heure (KOH 4M avec un rapport Zn /Ti : 3/2). **23**
- Figure III.12 :** Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie hydrothermale pour le système « Zn-Ti-O » à 200°C après une heure (KOH 8M avec un rapport Zn /Ti : 3/2). **24**
- Figure III.13 :** Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie hydrothermale pour le système « Zn-Ti-O » à 200°C après une heure (KOH 8M ; HNO<sub>3</sub> 0.05M avec un rapport Zn/Ti : 1/1 pH= 13,6). **25**
- Figure III.14 :** Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie hydrothermale pour le système « Zn-Ti-O » à 200°C après une heure (KOH 8M ; HNO<sub>3</sub> 0.05M avec un rapport Zn/Ti : 2/1 pH= 13.6). **27**
- Figure III.15 :** Diffractogramme de poudre du produits obtenus par co-précipitation pour le système « Zn-Ti-O » après une **28**

calcination à 600°C pendant 6h (Zn/Ti : 3/2;KOH 4M)

- Figure III.16 :** Diffractogramme de poudre des produits obtenus par Co-précipitation pour le système « Zn-Ti-O » après une calcination à 800°C pendant 6h (Zn/Ti : 3/2;KOH 4M) **28**
- Figure III.17 :** Diffractogrammes de poudre représentant les produits obtenus pour les différentes expériences réalisées du système « Zn-Ti-O ». **29**
- Figure III.18:** Environnement octaédrique du chrome dans le composé  $\text{LaCrO}_3$ . **32**
- Figure III.19 :** Environnement de l'atome du lanthane dans le composé  $\text{LaCrO}_3$  **32**
- Figure III.20 :** Description de la maille élémentaire du composé  $\text{LaCrO}_3$  **33**
- Figure III.21 :** Interaction atomique dans la structure du composé  $\text{LaCrO}_3$  **33**

## Liste des tableaux

<b>TableauI.1 :</b>	Quantités des réactifs utilisées pour le système « La-Cr-O »	<b>06</b>
<b>TableauII.2 :</b>	Quantités des réactifs de synthèse par voie hydrothermale pour le système « La-Cr-O »	<b>07</b>
<b>TableauII.3 :</b>	Quantités des réactifs utilisées pour la synthèse par co-précipitation pour le système « La-Cr-O »	<b>08</b>
<b>TableauII.4 :</b>	Quantités des réactifs de synthèse par voie hydrothermale pour le système « Zn-Ti-O »	<b>10</b>
<b>TableauII.5 :</b>	Quantités des réactifs de synthèse par co-précipitation pour le système« Zn-Ti-O »	<b>11</b>
<b>TableauIII.1 :</b>	Taille des particules du composé $\text{LaCrO}_3$ synthétisé par sol-gel.	<b>23</b>
<b>Tableau III.2:</b>	Coordonnées atomiques dans composé $\text{LaCrO}_3$ .	<b>31</b>
<b>Tableau III.3:</b>	Longueurs ( $\text{\AA}$ ) des liaisons.	<b>31</b>

## I- Introduction générale

Avec la révolution croissante de la science et de la technologie, il y a eu une demande accrue d'opter pour des produits chimiques plus récents, qui pourraient être utilisés dans divers procédés industriels. La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la nanotechnologie appliqué aux plusieurs procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de matériaux nanométriques qui ont certaines propriétés : activité catalytique élevée, piézoélectricité et ferroélectricité [1].

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue *Gustave Rose*, son nom provient de celui de *Lev Aleksevich Von Pérovski*, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  avec une structure cubique simple, mais le terme *pérovskite* désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique  $\text{ABX}_3$ , ou A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure [2]. La phase pérovskite, qui présente la symétrie la plus haute, est une maille cubique de type  $\text{ABO}_3$  ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT),  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{TiO}_3$  (BST) ...), formée par les ions  $\text{A}^{Y+}$ . Les ions oxygène  $\text{O}^{2-}$  occupent le centre de chaque face du cube et l'ion  $\text{B}^{X+}$  se situe au centre de la maille sur le site octaédrique. La somme des charges  $Y+$  et  $X+$  est généralement égale à  $6+$  mais un dopage avec un accepteur d'électron de charge inférieure peut être utilisé afin de limiter, par exemple, les lacunes d'oxygène qui entraînent des pertes diélectriques au sein du matériau [3].

Il existe deux grands types de structure de matériaux pérovskites :

- Les pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ . Pour cette structure il y a la structure d'une maille de pérovskite dite idéale « système cubique » et structure d'une maille de pérovskite dite simple « système Tétragonale, Rhomboédrique et Orthorhombique ».
- Les pérovskites complexes, ou les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3\dots$

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la co-précipitation, la méthode cryochimique (freeze-

drying) et la voie sol-gel [4]. Ils sont majoritairement des matériaux isolants, caractérisés par leurs bonnes propriétés diélectriques. A à titre d'exemple chaque matériau des pérovskites peut avoir des propriétés spéciales :

- La pérovskite de chromite de lanthane  $\text{LaCrO}_3$  et ces dérivés  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  ont une stabilité mécanique et chimique élevée, tout en montrant des températures de fusion élevées, une excellente stabilité contre la réduction et l'oxydation atmosphérique, grande conductivité électrique et une activité catalytique d'oxydation relativement élevée [5][6]. De telles propriétés les rendent plus intéressantes en particulier comme électrode ou matériau d'interconnexion des oxydes solides de piles à combustion (SOFC) ; aussi bien que pour d'autres applications catalytiques exigeant des matériaux fortement réfractaires (traitement à hautes températures des gaz d'échappement, des électrodes de fours, etc.) [7].
- Au cours des dernières années, les matériaux à base d'oxyde de zinc-titane ( $\text{Zn-Ti-O}$ ) ont été largement utilisés en raison de leur excellent rapport qualité-prix, propriétés et applications scientifiques et techniques potentielles [8]. Dans le monde des cellules solaires photovoltaïques, on trouve surtout des cellules à base de silicium. Mais depuis peu, également des cellules à pérovskites de type titanate de zinc  $\text{ZnTiO}_3$ . Chacune présente ses atouts et ses limites. Et aujourd'hui, c'est en combinant les deux que des chercheurs ont atteint un record de rendement [9].

Dans ce contexte, notre travail consiste à chercher d'élaborer des phases oxydes pérovskites nanométriques par plusieurs techniques, en essayant de trouver les conditions adéquates pour la synthèse de ces oxydes. Vu leurs domaines d'applications, notre choix s'est porté sur les oxydes  $\text{LaCrO}_3$  et  $\text{ZnTiO}_3$ .

Notre travail est divisé en deux parties. La première partie est une description des différentes méthodes de synthèses et de caractérisations utilisées pour l'élaboration de nos matériaux. La deuxième partie de ce travail englobe les différents résultats obtenus. Pour finir sont données les conclusions et les perspectives.

## **II- Méthodologie expérimentale**

La chimie des matériaux offre divers modes de préparation des nanomatériaux (Spinelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des pérovskites.

### **II.1 Méthodes de synthèse**

Nous résumons dans ce qui suit les trois méthodes utilisées dans ce travail:

#### **II.1.1 Synthèse par voie sol-gel**

La méthode sol-gel consiste à solubiliser puis transformer cette dernière en gel qui est colloïdale ou polymérique.

Les méthodes d'élaboration des matériaux peuvent avoir différents avantages et inconvénients en fonction de ce qui est recherché. La voie solide classique présente l'avantage d'utiliser des précurseurs peu chers mais devra être menée à plus haute température avec des risques de pertes de plomb ainsi qu'un moins bon contrôle de la morphologie des poudres. La voie sol-gel utilise des précurseurs plus coûteux. Cependant, une étape de calcination sera toujours nécessaire afin d'obtenir un matériau cristallisé [10].

#### **II.1.2 Synthèse hydrothermale**

Le terme «hydrothermal» est un mot purement d'origine géologique « fluides sursaturés en éléments chimiques » [11]. La méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos ou un autoclave (Figure II.1). Dans ces derniers, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus du point d'ébullition normal et la pression dépasse la pression atmosphérique. La voie hydrothermale permet d'obtenir des poudres de haute pureté, avec une taille de grains homogène et faible, le tout à basse température (inférieure à 250C°).



(a)

(b)

**Figure II.1 :** a) autoclave simple b) autoclave avec contrôle de pression, température.

### II.1.3 Synthèse par Co-précipitation

La co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M'. Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. La chaleur active la co-précipitation et le pH du milieu réactionnel une grande importance pour la majorité des réactions de co-précipitation puisqu'il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité.

### II.2 Matériels utilisés

On a utilisé le matériel suivant : l'étuve de la marque memmert et une autre marque Nabertherm MORE THAN HEAT 30-3000°C, four tubulaire Nabertherm MORE THAN HEAT 30-3000°C , bain sonore de la marque ULTRASON, centrifugeuse de la marque SINAL TD 4A, balance électrique , plaque chauffante , autoclave de la marque PARR INSTRUMENT COMPANY MOLINE. ILLINOIS USA 276C2T304032511, diffractomètre à rayons X'Pert PRO de la marque PenAnalytical, pH mètre.

### II.3 Produits utilisés :

On a utilisé les produits suivants : nitrate de lanthane  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , oxyde de titane  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nitrate de chrome  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nitrate de zinc  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , hydroxyde de potassium KOH, l'éthanol elles proviennent de chez Sigma Aldrich et de chez Prolabo.

## II.4 Protocole expérimental

### II.4.1 Introduction

Rappelons que l'objectif fixé dès le départ était l'élaboration de poudres nanométriques de type pérovskites  $ABO_3$  par différentes techniques. Les systèmes choisis étaient :

- Système 1 : « La-Cr-O »
- Système 2 : « Zn-Ti-O »

### II.4.2 Synthèses effectuées pour le système 1 « La-Cr-O »

#### A- Synthèse par voie Sol-Gel

La méthode sol-gel (Pechini) a été utilisée pour préparer l'oxyde mixte correspondant. La figure II.2 montre l'organigramme de synthèse.

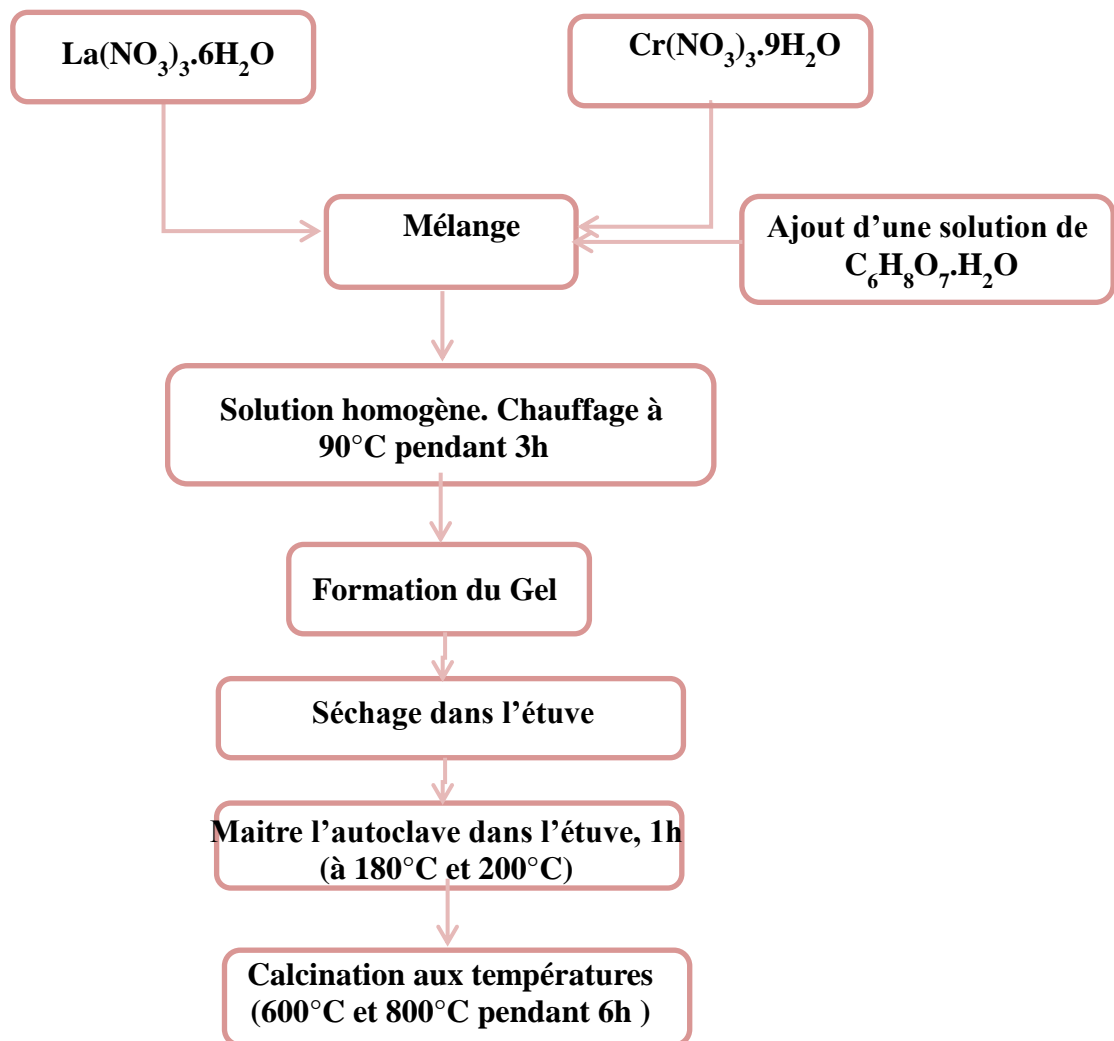


Figure II.2 : Protocole de synthèse par voie sol gel pour le système « La-Cr-O »

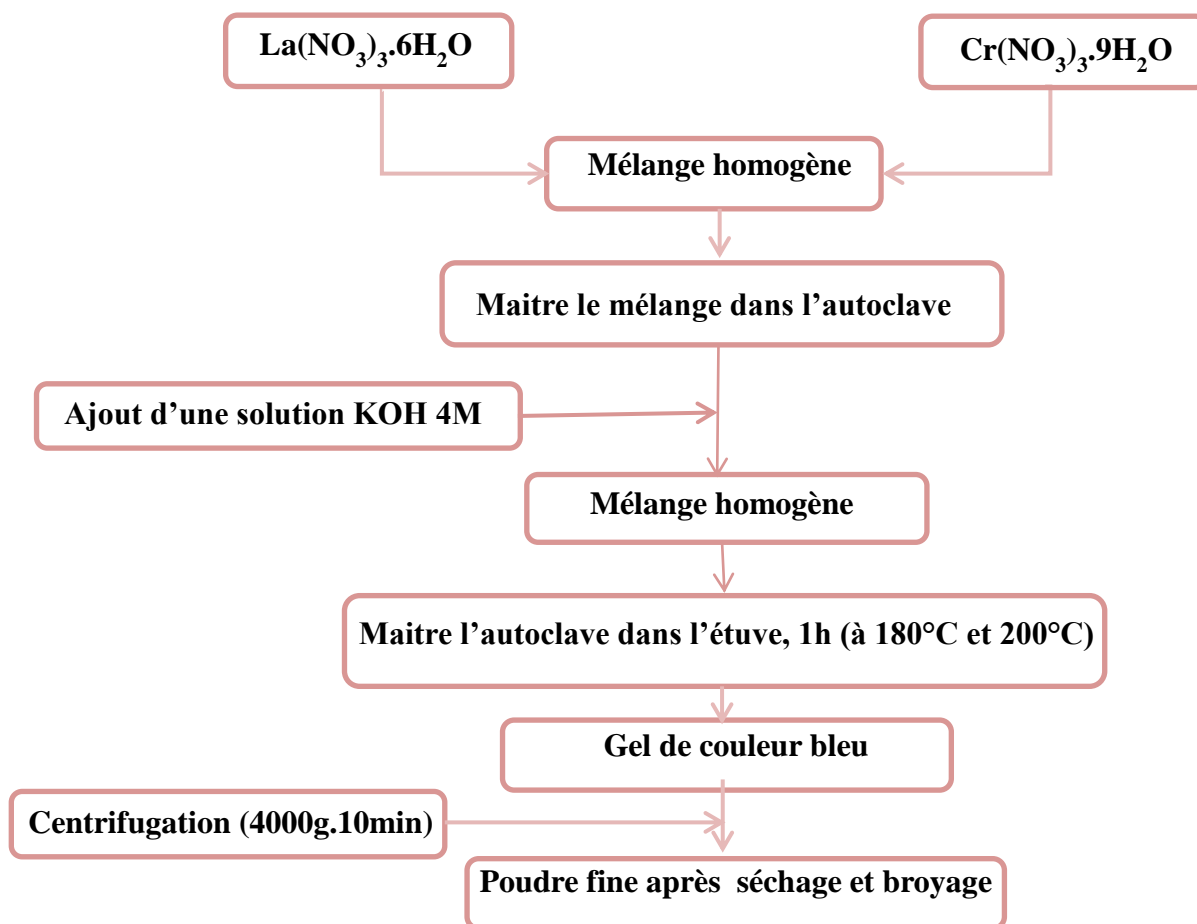
Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation. Des quantités bien déterminées de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Assay, pureté 99,0%), et  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Assay, pureté 99,0%) et  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Chem-Lab, pureté 99.5%) ont été dissoutes dans de l'eau distillée. Le mélange réactionnel a permis l'obtention d'une solution homogène qui sera par la suite mise sous agitation thermique à  $90^\circ\text{C}$  jusqu'à obtention, après trois heures environ, d'un liquide visqueux (gel). On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant quatre heures à une température de  $90^\circ\text{C}$ . Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant six heures dans un four tubulaire (Nabertherm) à différentes températures de calcination :  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le tableau II.1 regroupe les différentes quantités des précurseurs utilisées pour ce mode de synthèse.

**Tableau I.1 :** Quantités des réactifs utilisées pour le système « La-Cr-O »

Réactifs	Nombre de moles	Volume d'eau (ml)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$10^{-3}$	10
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$10^{-3}$	10
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 10^{-2}$	25

## B- Synthèse hydrothermale

Le protocole suivi pour la synthèse par voie hydrothermale est illustré dans l'organigramme suivant :



**Figure II.3 :** Protocole de la synthèse hydrothermale pour le système « La-Cr-O »

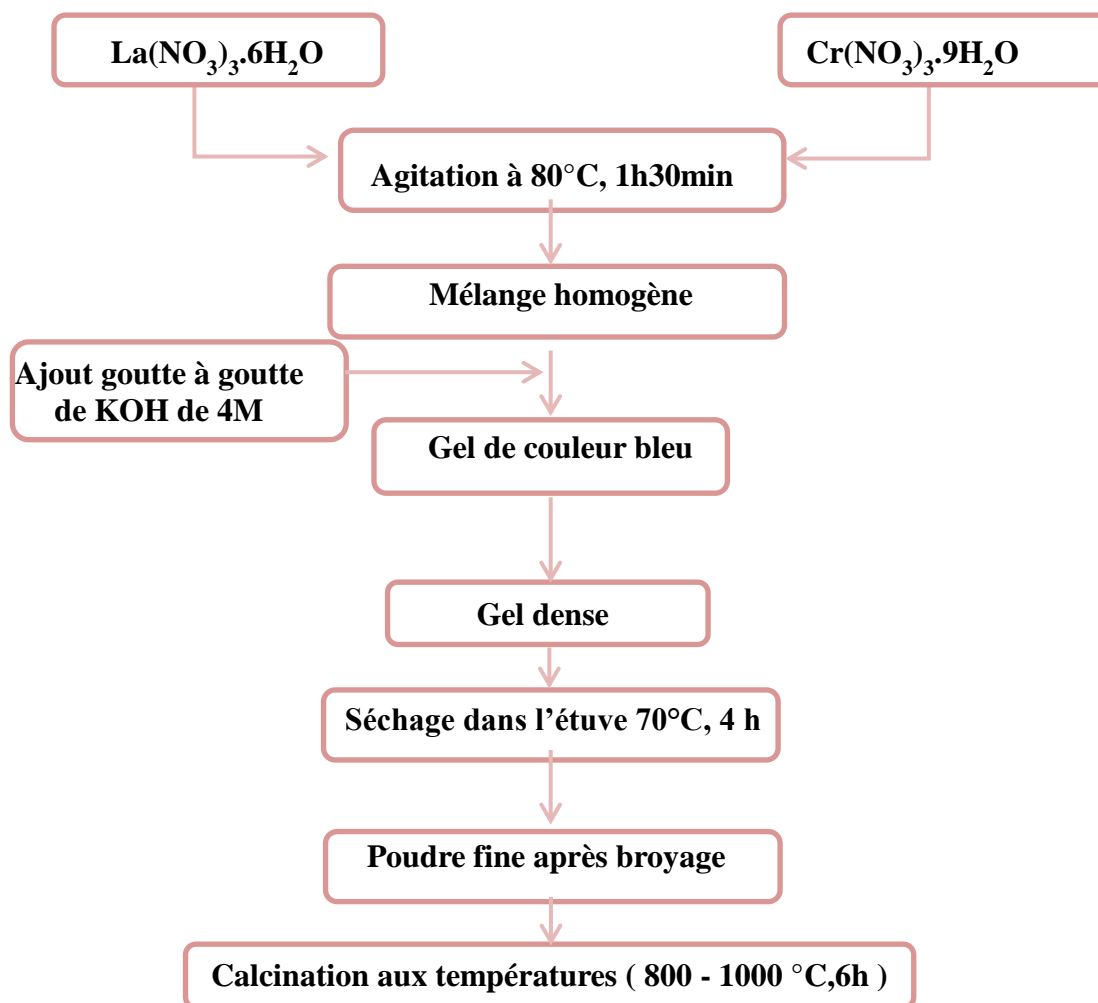
Les différentes quantités sont résumées dans le tableau II.2.

**Tableau II.2 :** Quantités des réactifs de synthèse par voie hydrothermale pour le système « La-Cr-O »

Réactifs	Nombre de moles	Volume d'eau (ml)
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	15
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	10 <sup>-3</sup>	15
KOH	4.10 <sup>-1</sup>	15

### C- Synthèse par co-précipitation

L'organigramme de la figure II.4 regroupe les étapes utilisées pour la synthèse de l'oxyde mixte par co-précipitation :



**Figure II.4 :** Différentes étapes de synthèse par co-précipitation pour le système

« La-Cr-O »

Le tableau II.3 regroupe les différentes quantités utilisées.

**Tableau II.3 :** Quantités des réactifs utilisées pour la synthèse par co-précipitation pour le système « La-Cr-O »

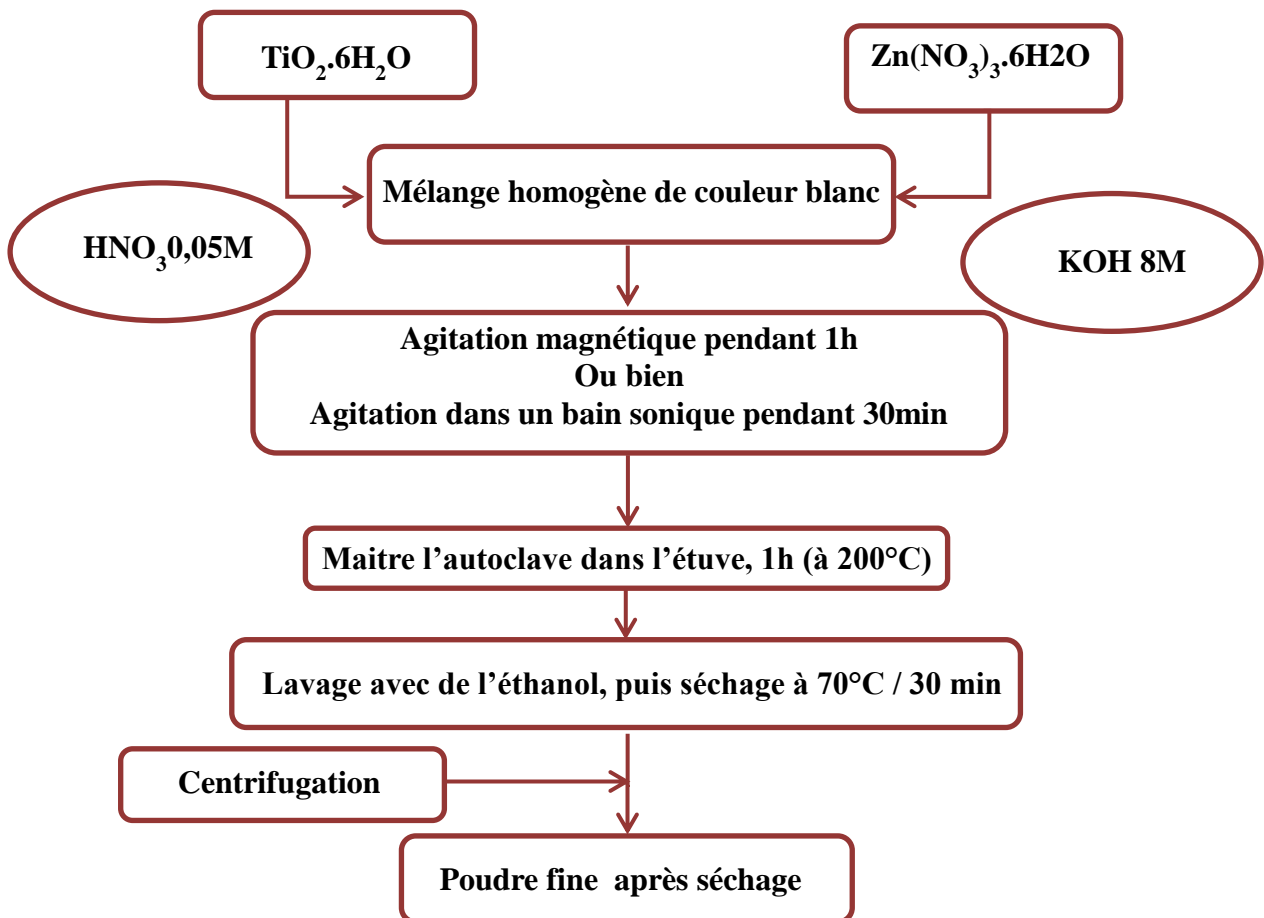
Réactifs	Nombre de moles	Volume (ml)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$10^{-3}$	10
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$10^{-3}$	10
KOH	$4 \cdot 10^{-1}$	15

### II.4.3 Synthèses effectuées pour le système 2 « Zn-Ti-O »

Vu le manque en produits chimiques (réactifs de départ) pour ce système, nous nous sommes juste limités à la synthèse des oxydes mixtes par voie hydrothermale et co-précipitation.

#### A- Synthèse par voie hydrothermale

La méthode de synthèse par voie hydrothermale a été utilisée pour préparer l'oxyde mixte, comme est montré dans l'organigramme de la figure II.5.



**Figure II.5 :** Différentes étapes de synthèse par voie hydrothermale pour le système « Zn-Ti-O ».

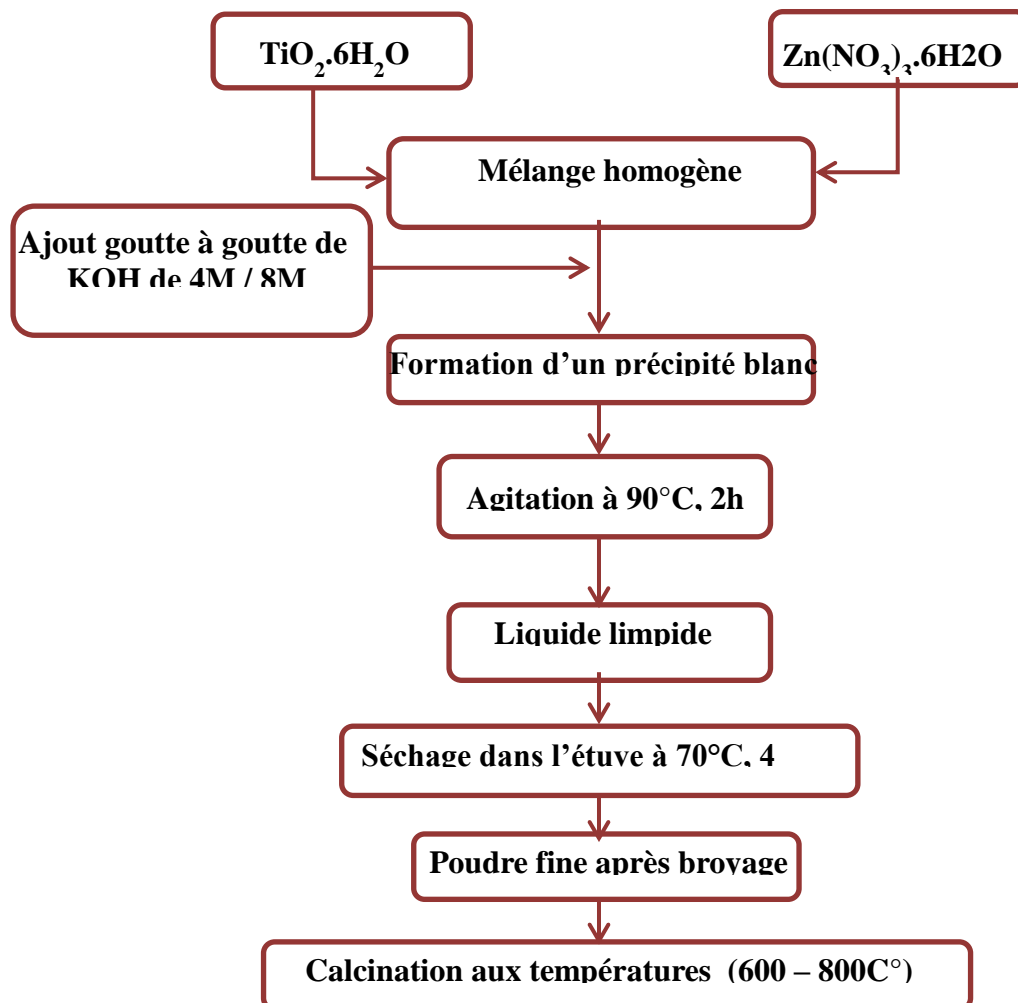
Notons que pour des raisons de synthèses nous avons travaillé dans des conditions stœchiométriques et non stœchiométriques de sels métalliques. Les différentes quantités sont montrées dans le tableau II.4.

**Tableau II.4 :** Quantités des réactifs de synthèse par voie hydrothermale pour le système « Zn-Ti-O »

Réactifs	Nombres de mole	Volume en eau (ml)
TiO <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	4.10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-3</sup>	15
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	4.10 <sup>-4</sup> à 6.10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-3</sup>	15
KOH	4.10 <sup>-1</sup>	15

### B- Synthèse par co-précipitation

L'organigramme de la figure suivante regroupe le protocole suivi pour la synthèse de l'oxyde mixte du système « Zn-Ti-O » par co-précipitation.



**Figure II.6 :** Différentes étapes de synthèse par co-précipitation pour le système « Zn-Ti-O »

Les différentes quantités utilisées sont montrées dans le tableau II.5

**Tableau II.5 :** Quantités des réactifs de synthèse par co-précipitation pour le système  
« Zn-Ti-O »

Réactifs	Nombre de moles	Volume d'eau (ml)
TiO <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	4.10 <sup>-4</sup>	10
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	6.10 <sup>-4</sup>	10
KOH	0,4	15

## II.5 Méthodes de caractérisation

### II.5.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX. Un faisceau incident de rayon X tombe sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées. Les raies intenses peuvent devenir diffusées et mal résolues avec l'augmentation du désordre structural. Les composés synthétisés peuvent comporter des défauts cristallins ou plusieurs phases et donner des diagrammes de diffraction bien ou mal résolus. La condition de diffraction vérifie la loi de Bragg. Par cette loi, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique.

Pour notre étude, les enregistrements des diagrammes des échantillons sous forme de poudre ont été réalisés avec un diffractomètre X'Pert PRO, au niveau du département de Génie mécanique à l'université des Sciences et Technologie Houari Boumediene USTHB-Alger (Figure II.7), équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie K<sub>α</sub> moyenne d'une longueur d'onde  $\lambda=1,541874\text{\AA}$ .



**Figure II.7 : Diffractomètre X'Pert PRO.**

**- Détermination du taille des particules :**

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

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots(1)$$

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

K : Constante égale à 0,9 ; b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

$\theta$  : Angle de Bragg en radian ;  $\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement en Å [10].

**II.5.2 Programmes d'identification et d'affinement structural**

**II.5.2.1 Programme HIGH SCORE Plus**

HighScore contient deux modules : HighScore est un programme complet d'identification de phase, l'option plus a les fonctionnalités supplémentaires d'ajustement de profil, de Rietveld, d'analyse cristallographique et d'analyse de cluster étendue. La suite HighScore est conçue avec la flexibilité en tête : que vous repoussiez leurs limites techniques ou établissiez une évaluation régulière et régulière - la suite HighScore convient toujours à nos besoins[12] ; tel qu'il permet de lire plusieurs données cristallographiques à partir de plusieurs fichiers de type (.ASC),(.CIF),(.CRY),(.DAT),(.ELF),(.FP),(.HPF),(.XRDML),(.RAW),(.RD)...En plus à l'aide de ce dernier on peut obtenir une description détaillé de notre phase élaboré avec sa structure en 2D,3D .

### II.5.2.2 Programme POUDRIX

POUDRIX est un programme de simulation de diagramme de poudre pour rayons X, fonctionnant sous Windows95 ou Windows NT. Il a été développé sous le système Delphi2. Il permet de lire les données cristallographiques à partir de fichiers de type CIF (\*.cif) en plus des fichiers d'entrée des programmes Poudrix (\*.cry), ShelX (\*.inp), Powder Cell (\*.cel) et Lazy-Pulverix (\*.lzy). Il permet de plus le calcul, à partir des données cristallographiques, d'un diagramme simulé et de le superposer à un diagramme observé [13].

### II.5.2.3 Programme GRETEP

GRETEP est un logiciel interactif sous Windows, qui permet de dessiner les structures cristallographiques en représentant les atomes par des ellipsoïdes (facteurs de température anisotropiques), ou par des sphères (facteur isotropique). Il a été programmé en langage pascal, et développé sous le système Delphi3. L'utilisateur peut avoir les données en introduisant ou, en sortant, les fichiers ShelX, les fichiers PowderCell, les fichiers Lazy-Pulverix, ainsi que fichiers des informations cristallographiques (CIF). Les données peuvent aussi être introduites par le clavier [13].

### II.5.2.3 Programme VESTA

VESTA est le successeur de deux programmes de visualisation, VICS et VEND, au sein de la base de données VENUS (**V**isualiza-**t**ion of **E**lectron/**N**uclear and **S**tructures), logiciel quia été développé par Dilanian, Izumi et Kawamura avec l'aide de Ohki et Momma en 2001-2006. VENUS comprend les six programmes suivants :

- 1- VICS (**V**isualisation des **S**tructures **C**ristallines) pour l'affichage et la manipulation des structures cristallines.
- 2- VEND (**V**isualisation des **D**ensités **E**lectrons/**N**ucléaires) pour l'affichage et la manipulation dedonnées volumétriques,
- 3- PRIMA (**P**Ractice**I**terative**M**EM **A**nalyses) pour l'analyse MEM des rayons X et des neutronsdonnés de diffraction,
- 4- Dysnomia qui succède à PRIMA,
- 5- ALBA (**A**fter**L**e **B**ail **A**nalysis) pour la méthode Patterson à entropie maximale.
- 6- Alchimie : un convertisseur qui permet d'analyser les facteurs structuraux observés et leur incertitude-type estimée, qui résulte de l'analyse de Rietveld[14]. Il permet d'ouvrir les fichiers (.CIF) pour obtenir tous ce qui est nécessaires pour la description

de la structure d'un matériau (dessin de la structure en 3D, détermination des polyèdres...).

### III. Résultats et discussion

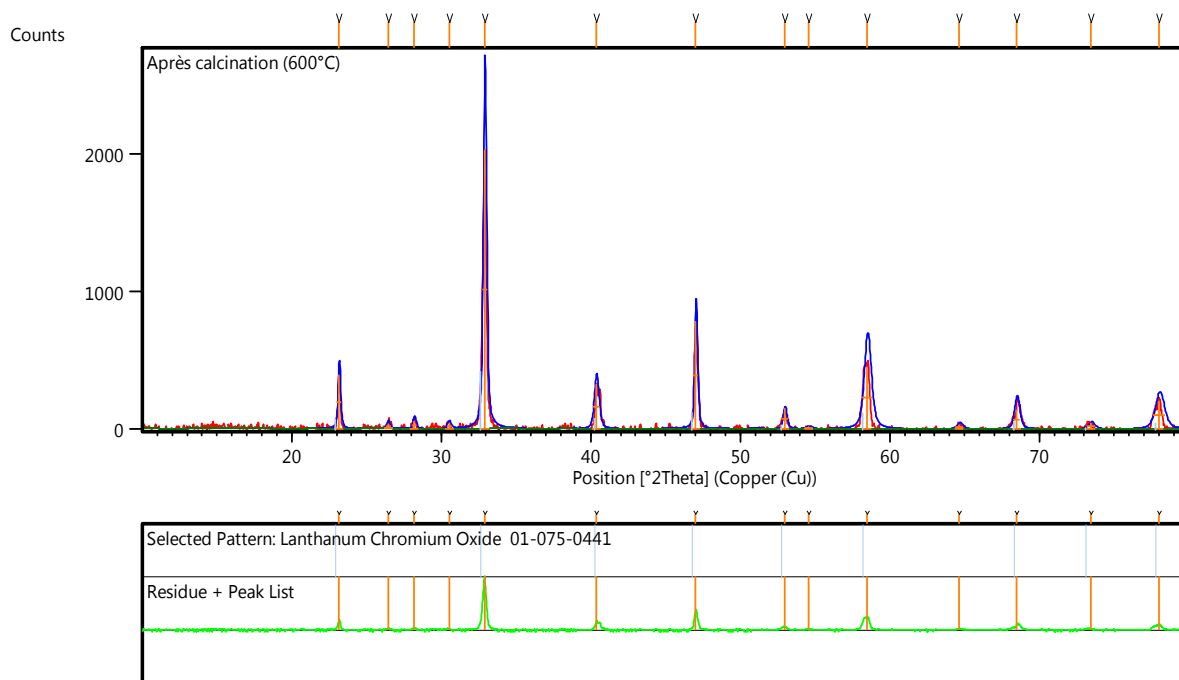
#### III.1 Introduction

Dans cette partie, nous allons présenter les différents résultats obtenus lors de la synthèse des oxydes mixtes des systèmes « La-Cr-O » et « Zn-Ti-O ». La caractérisation des phases obtenues pour chaque système a été effectuée, par diffraction des rayons X, sur un diffractomètre en poudre **X'Pert PRO** de la marque **PANalytical** en utilisant le rayonnement  $K_{\alpha}$  d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à  $\lambda=1,540598 \text{ \AA}$ . Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^{\circ}$  pendant un temps de comptage de 0,5 secondes sur un domaine angulaire compris entre  $10-80^{\circ}$  ( $2\theta$ ). La position, le fitting du profil de pic et la connaissance des phases ont été déterminés par les programmes : **High score, Poudrix et Findit**. L'affinement des paramètres de maille et le dessin de la maille élémentaire sont obtenus par l'utilisation des logiciels **CELREF** et **VESTA**. La taille des cristallites ( $D_{hkl}$ ) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Scherrer.

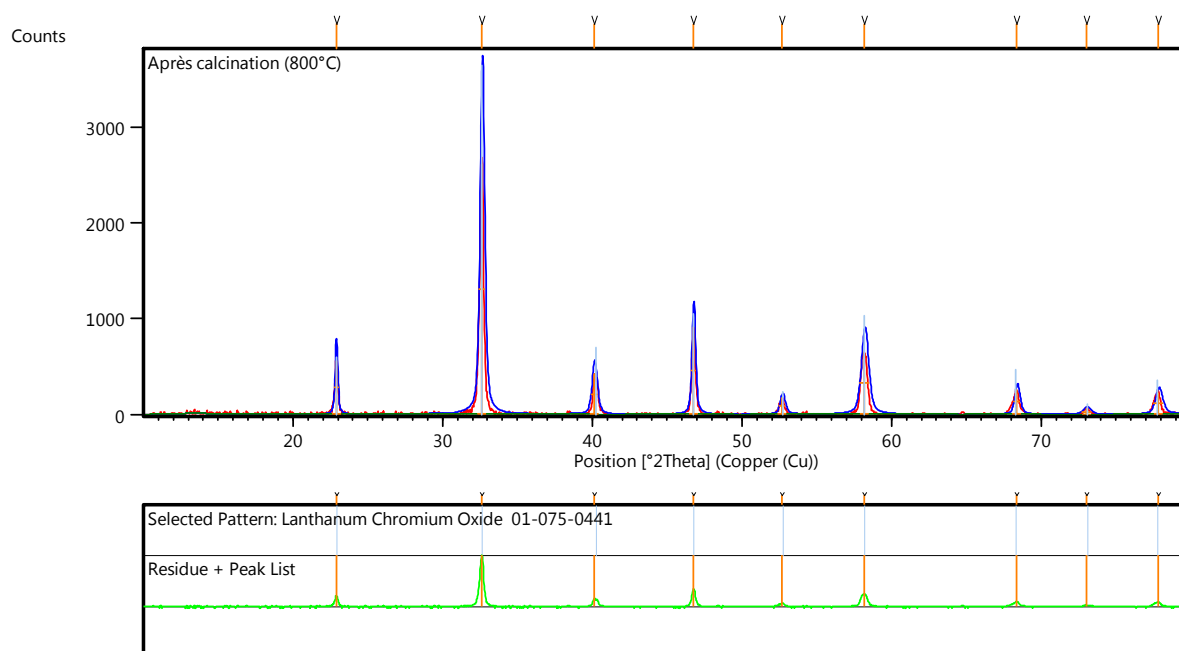
#### III.2 Résultats obtenus pour le système « La-Cr-O »

##### A- Résultats issus de la synthèse par voie sol-gel

Les figures III.1 et III.2 montrent les diffractogrammes de poudre des produits issus de la synthèse des oxydes mixtes par voie sol-gel. Ils représentent les résultats de calcination à des températures de  $600^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$  pendant six heures.

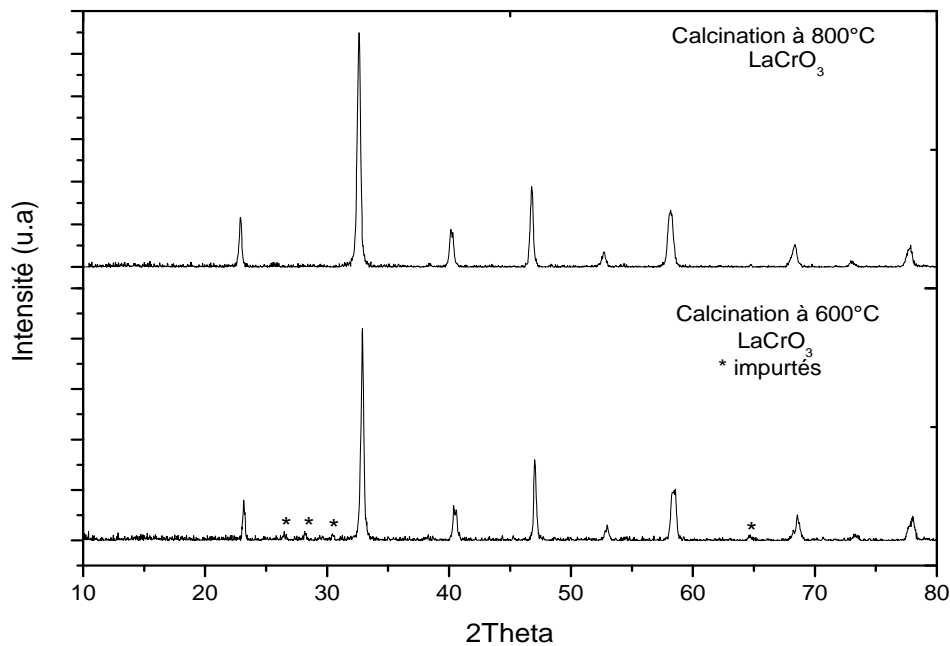


**Figure III.1** : Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie sol-gel pour le système « La-Cr-O » après une calcination à 600°C.



**Figure III.2** : Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie sol-gel pour le système « La-Cr-O » après une calcination à 800°C.

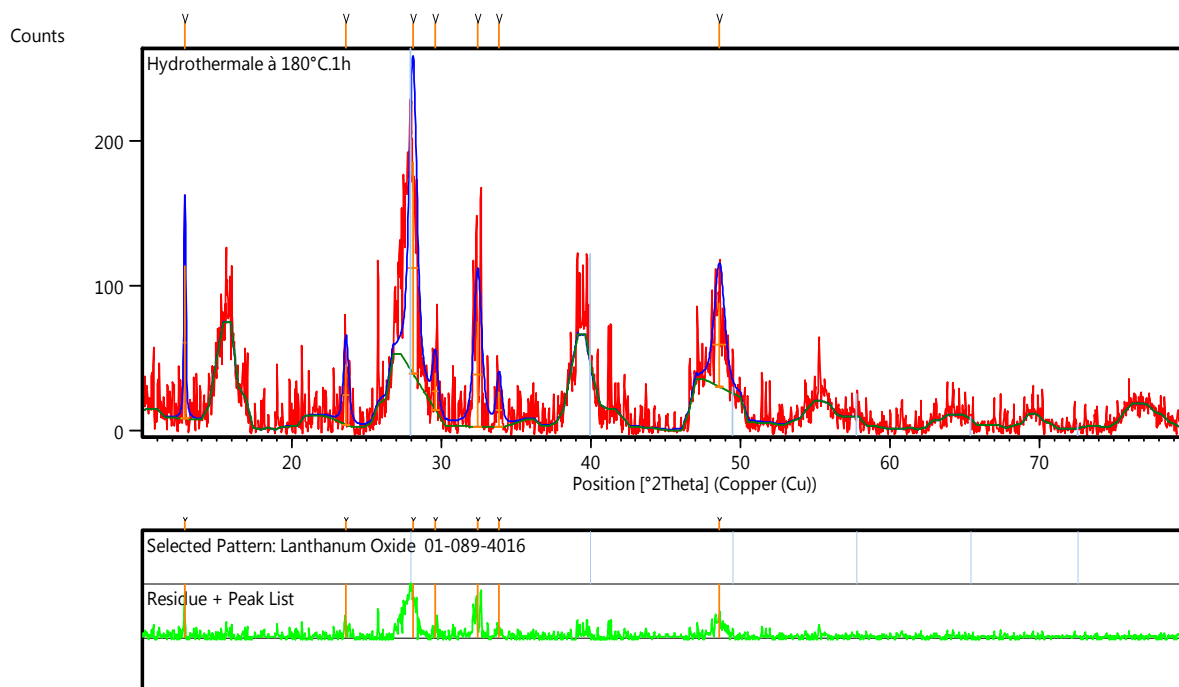
Pour les deux températures de calcination, les premières constatations montrent des diffractogrammes similaires. Les produits obtenus sont bien cristallisés. A l'aide du logiciel **High score**, l'indexation des différents pics montre la formation d'une phase pure (avec quelques impuretés à 600°C). Il s'agit du composé  $\text{LaCrO}_3$  (ICSD 029120) qui se cristallise dans le système cubique groupe d'espace  $P_{m-3m}$ (N°221), avec les paramètres de maille suivants :  $a=3,880 \text{ \AA}$  (Figure III.3).



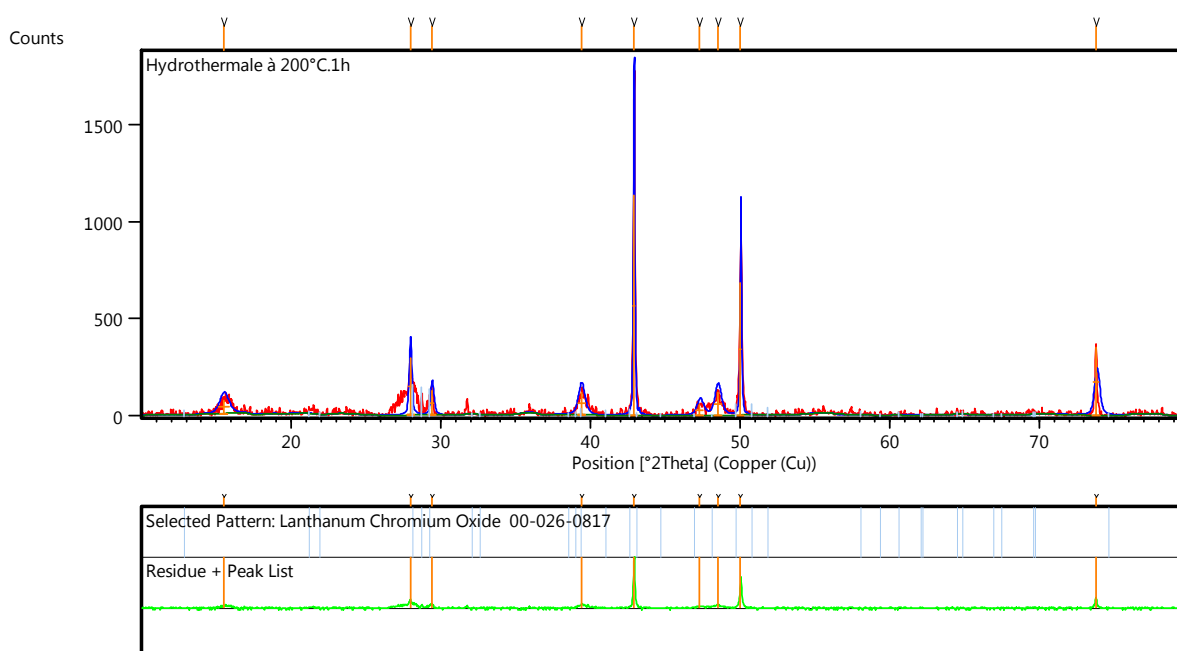
**Figure III.3:** Comparaison des diffractogrammes des produits issus de la synthèse par co-précipitation (Système « La-Cr-O).

### **B- Résultats issus de la synthèse par voie hydrothermale**

Les figures III.4 et III.5 montrent les diffractogrammes de poudre des produits issus de la synthèse des oxydes mixtes. Ils représentent les résultats de la synthèse hydrothermale à des températures de 180°C et 200°C pendant une heure.



**Figure III.4 :** Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie hydrothermale pour le système « La-Cr-O » après une heure à 180°C.



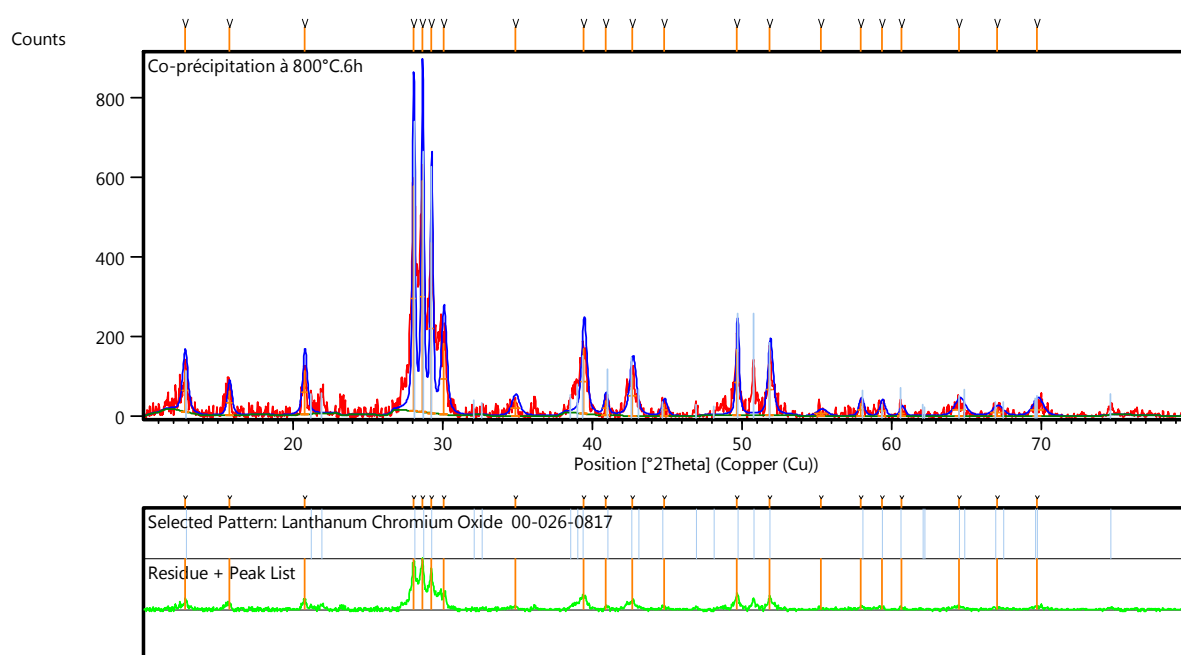
**Figure III.5 :** Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie hydrothermale pour le système « La-Cr-O » après une heure à 200°C.

Les diffractogrammes des produits obtenus aux deux températures ne sont pas similaires. La synthèse par voie hydrothermale à 180°C a montré un composé mal cristallisé (mélange de phases difficiles à identifier) (Figure III.4).

A l'aide du logiciel **High score**, l'indexation des différents pics montre la formation d'un mélange de phases. Il s'agit d'une phase majoritaire de chromate de lanthane qui est  $\text{La}_2\text{CrO}_6$  (ICSD 249659). Cette phase est bien observée dans le cas de la synthèse à 200°C (Figure III.5).

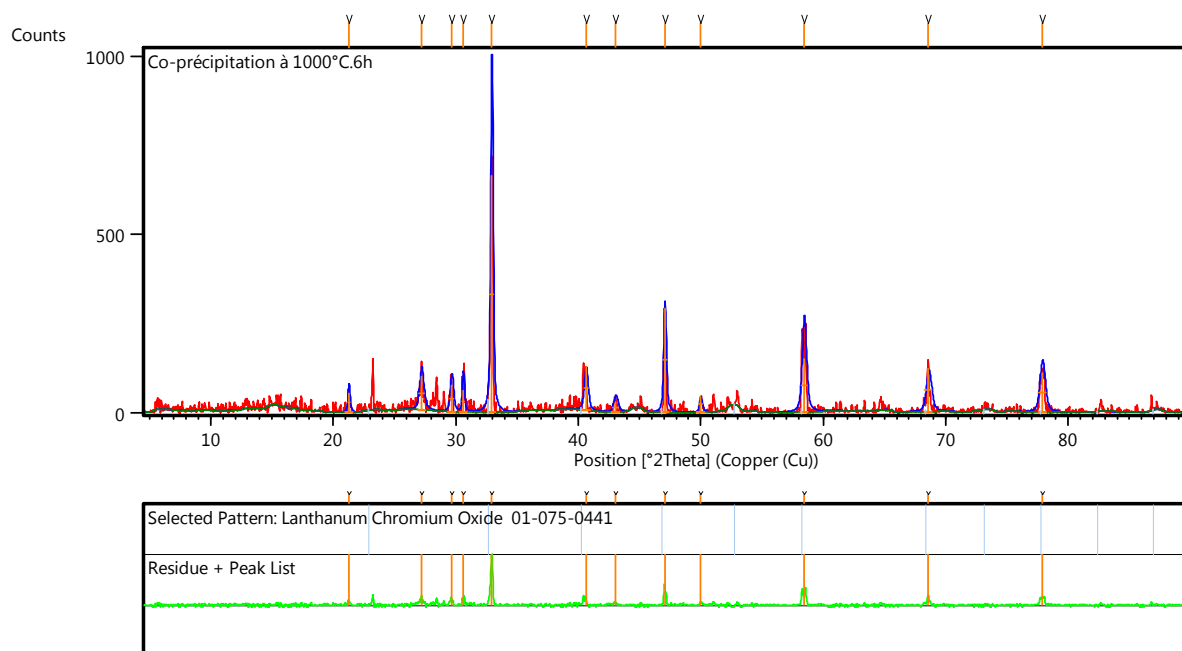
### C- Résultats issus de la synthèse par co-précipitation

Les diffractogrammes des produits de synthèse calcinés à des températures de 800°C et 1000°C, pendant six heures, sont montrés dans les figures III.6 et III.7. Les deux diffractogrammes ne sont pas identiques.



**Figure III.6 :** Diffractogramme de poudre du produit obtenu par co-précipitation pour le système « La-Cr-O » calciné à 800°C pendant six heures.

L'indexation des différents pics, du produit calciné à 800°C, montre la formation d'une phase majoritaire de chromate de lanthane qui est  $\text{La}_2\text{CrO}_6$  (ICSD 249659) (Figure III.6).



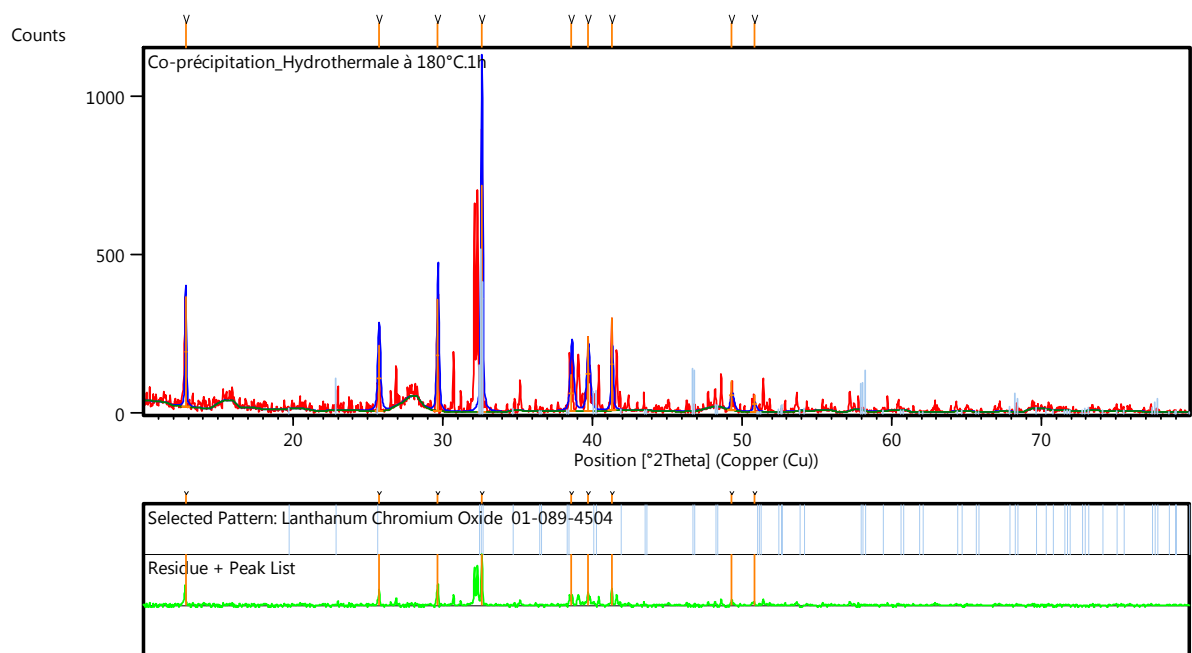
**Figure III.7 :** Diffractogramme de poudre du produit obtenu par co-précipitation pour le système « La-Cr-O » calciné à 1000°C pendant six heures.

La calcination à 1000°C a conduit à la formation d'un mélange de phase dont la phase majoritaire est l'oxyde mixte  $\text{LaCrO}_3$  (ICSD 029120).

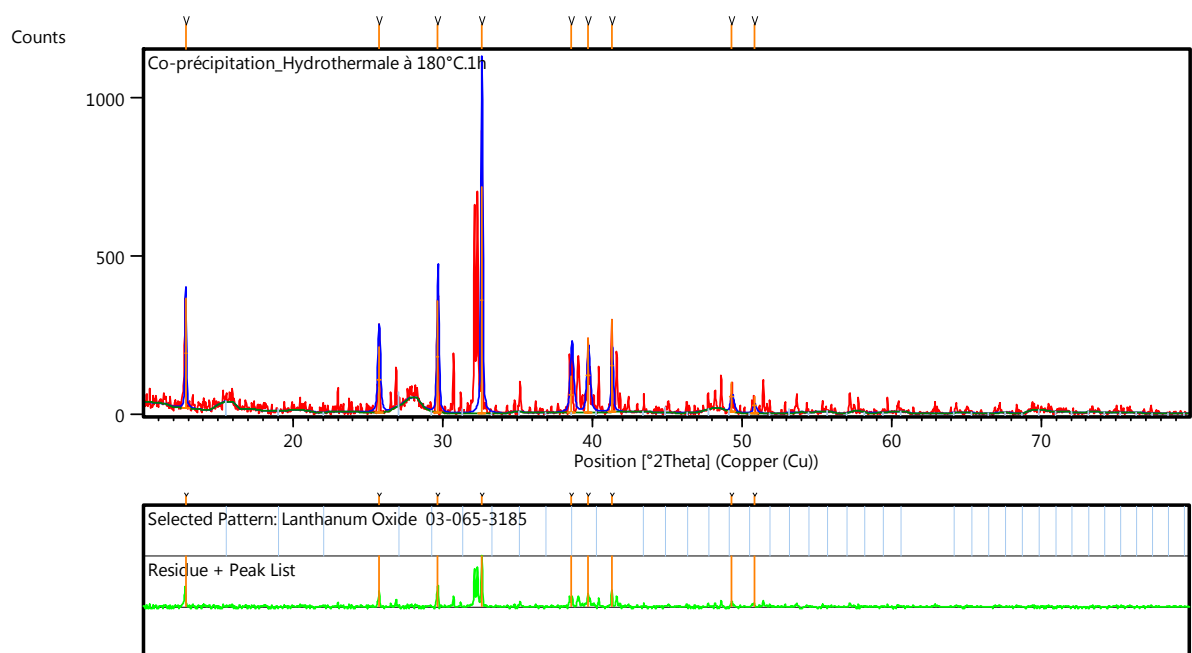
#### **D- Résultats issus de la synthèse par voie hydrothermale avec co-précipitation :**

La figure II.8 représente les résultats de la synthèse par deux méthodes en même temps (synthèse par co-précipitation accompagnée d'une synthèse hydrothermale) à 180°C pendant une heure. Il s'agit d'une phase majoritaire d'oxyde mixte  $\text{LaCrO}_3$  (ICSD 050755) (Figure III.8-A), qui se cristallise dans un système orthorhombique groupe d'espace  $P_{bnm}$  (N° 62), avec les paramètres de maille suivants :  $a= 5,516\text{Å}$  ;  $b= 5,479\text{Å}$  ;  $c=7,758\text{Å}$ .

De plus de cette phase majoritaire, nous notons la formation d'impuretés. Il s'agit de l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ICSD 96201) (Figure III.8-B).



(A)

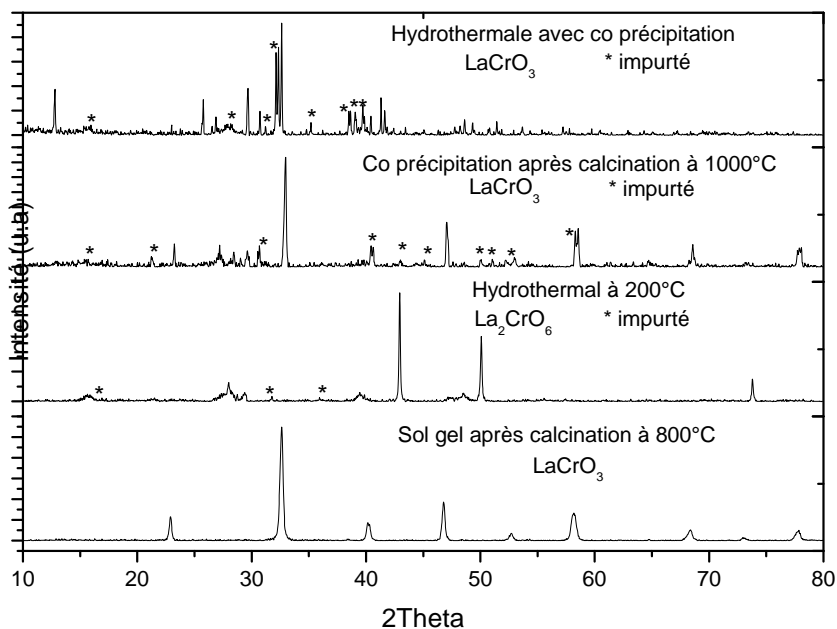


(B)

**Figure III.8 :** Diffractogrammes de poudre du produits obtenus par combinaison de deux méthodes de synthèses co-précipitation et hydrothermale pour le système « La-Cr-O ».

### - Etude comparative sur le système « La-Cr-O »

La figure suivante englobe les différents résultats issus de la synthèse des oxydes mixtes par différentes méthodes.



**Figure III.9 :** Diffractogrammes de poudre représentant les produits obtenus pour les différentes expériences réalisés du système « La-Cr-O ».

Ces résultats montrent que seule la méthode de synthèse par sol-gel a donné une phase  $\text{LaCrO}_3$  pure. Les autres méthodes ont abouti à un mélange de phases avec toujours une phase majoritaire.

#### - Calcul de la taille des particules

La taille des particules a été calculée à partir de l'équation de Scherrer (Equation (1)) pour le composé  $\text{LaCrO}_3$  synthétisé par sol-gel. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau suivant

**Tableau III.1 :** Taille des particules du composé  $\text{LaCrO}_3$  synthétisé par sol-gel.

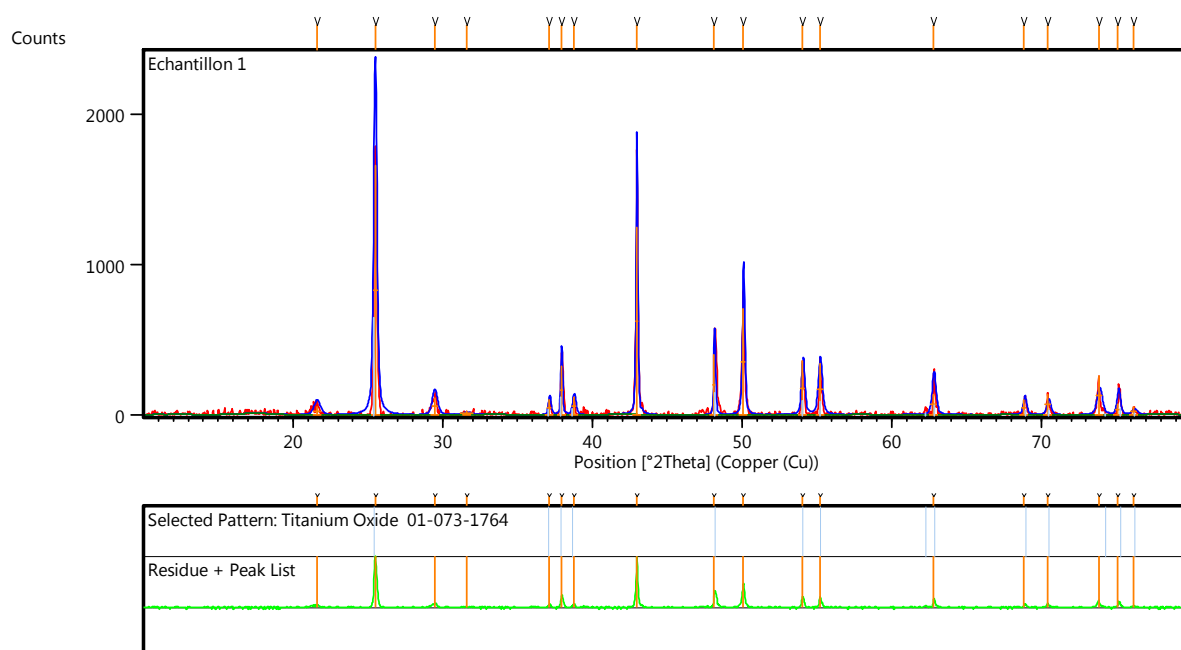
Position des pics ( $2\theta$ (°))	Taille avec FWHM (nm)	Taille des particules (nm)	Taille moyenne (nm)
22,903	0,2348	257,6257	<b>187,1540</b>
32,627	0,2983	206,8914	
40,141	0,3877	162,7151	
46,771	0,2634	244,9402	
52,699	0,3755	175,9383	
58,185	0,5085	133,0036	
68,351	0,4567	156,3866	
72,953	0,3842	191,7862	
77,841	0,4892	155,0988	

Les résultats montrent que la taille moyenne de nos particules n'est pas à l'échelle nanométrique.

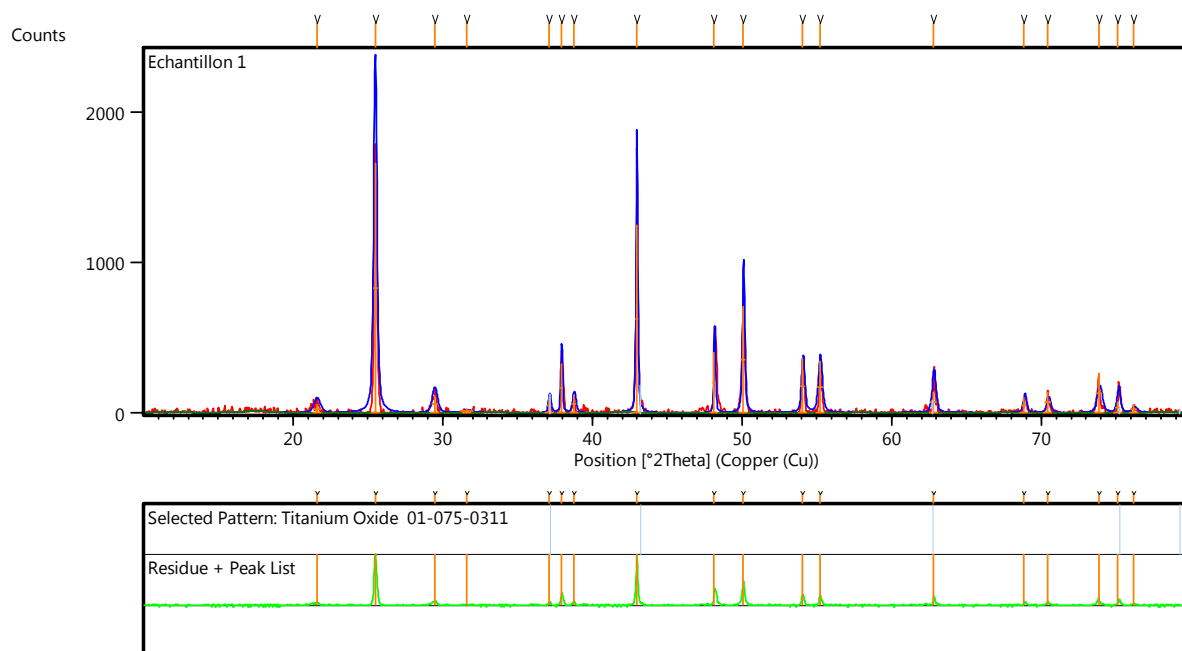
### III.3 Résultats obtenus pour le système « Zn-Ti-O »

#### A- Résultats issus de la synthèse par voie hydrothermale

Les figures III.11, III.12 montrent les diffractogrammes de poudre des produits issus de la synthèse des oxydes mixtes. Elles représentent les résultats de la synthèse hydrothermale à  $200^\circ\text{C}$  pendant une heure.



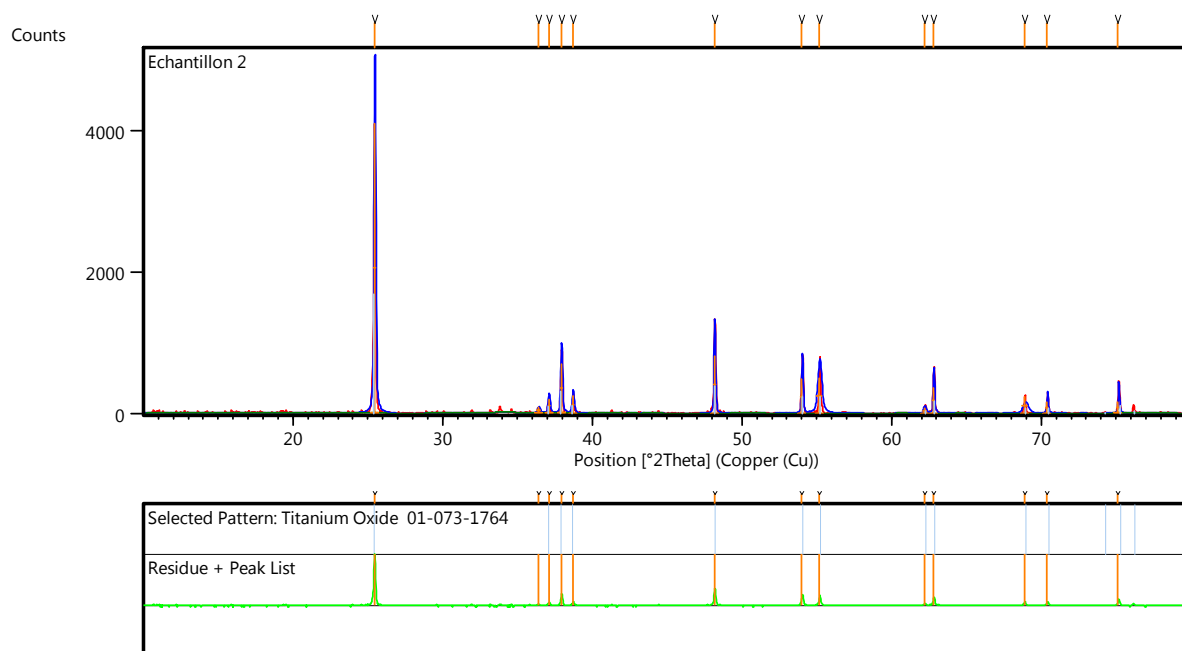
(A)



(B)

**Figure III.11** : Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie hydrothermale pour le système « Zn-Ti-O » à 200°C après une heure (KOH 4M avec un rapport Zn /Ti : 3/2).

L'indexation des différents pics montre la formation d'un mélange de phases. Il s'agit d'une phase majoritaire  $\text{TiO}_2$  (ICSD 24276) (Figure III.12-A), une phase d'oxyde de titane de formule  $\text{Ti}_{3,58}\text{O}_{3,0788}$  (ICSD 028956) (Figure III.11-B) et d'autres phases non identifiées.



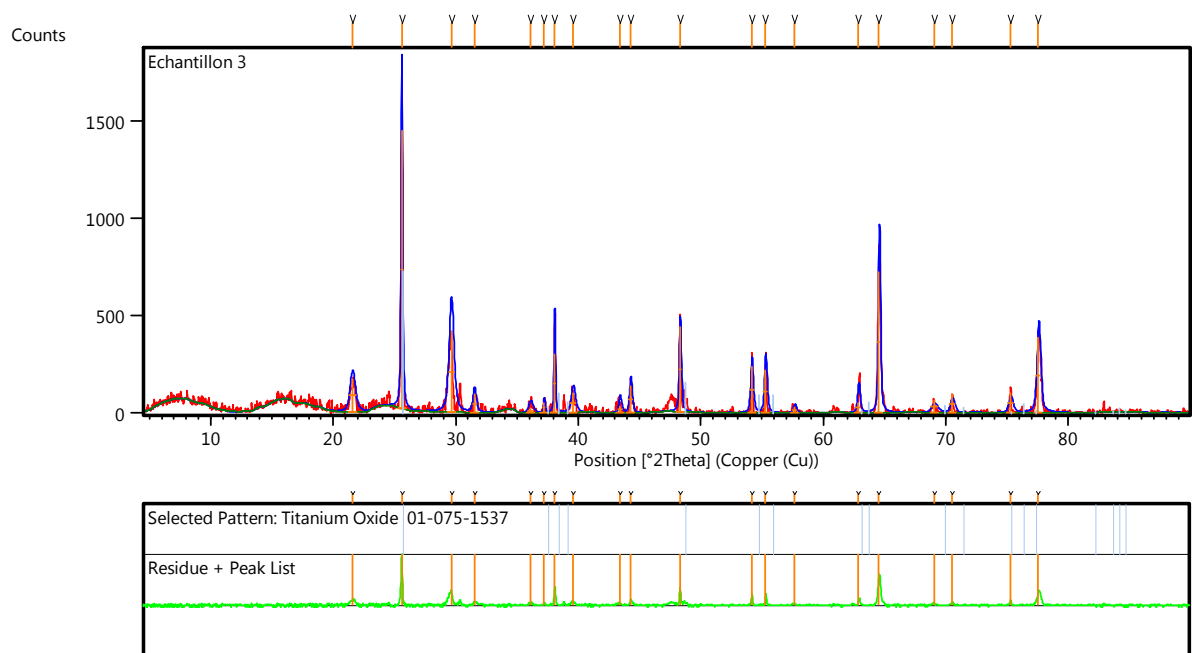
**Figure III.12 :** Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie hydrothermale pour le système « Zn-Ti-O » à 200°C après une heure (KOH 8M avec un rapport Zn /Ti : 3/2).

Lorsque le milieu devient plus basique (8M), la phase trouvée est l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  (ICSD 024276) (Figure III.12).

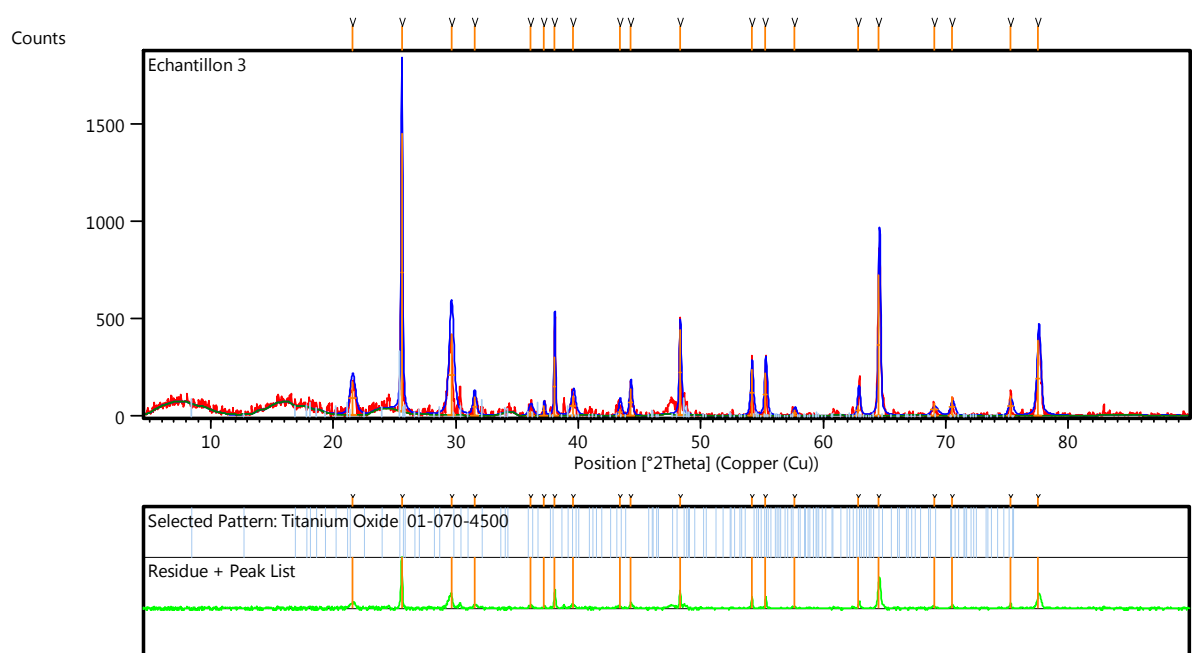
Ces deux derniers résultats (milieu KOH 4M et 8M) ont montré que l'utilisation de l'oxyde de titane comme précurseur n'est pas favorable pour la formation de l'oxyde mixte. Cela nous a conduit à penser d'utiliser le nitrate ou le chlorure de titane comme nouveaux précurseurs. Mais vu la non disponibilité de ces deux précurseurs, nous avons l'idée de travailler en faible proportion d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ .

Les figures III.13, III.14, III.15 et III.16 montrent les diffractogrammes de poudre des produits issus de la synthèse hydrothermale avec les conditions suivantes :

- Milieu KOH 8M.
- Précurseur  $\text{TiO}_2$  solubilisé dans l'acide nitrique (0,05M).
- Température et temps de la réaction : 200°C pendant une heure.
- Rapport Zn/Ti : 1/1 et 2/1.



(A)



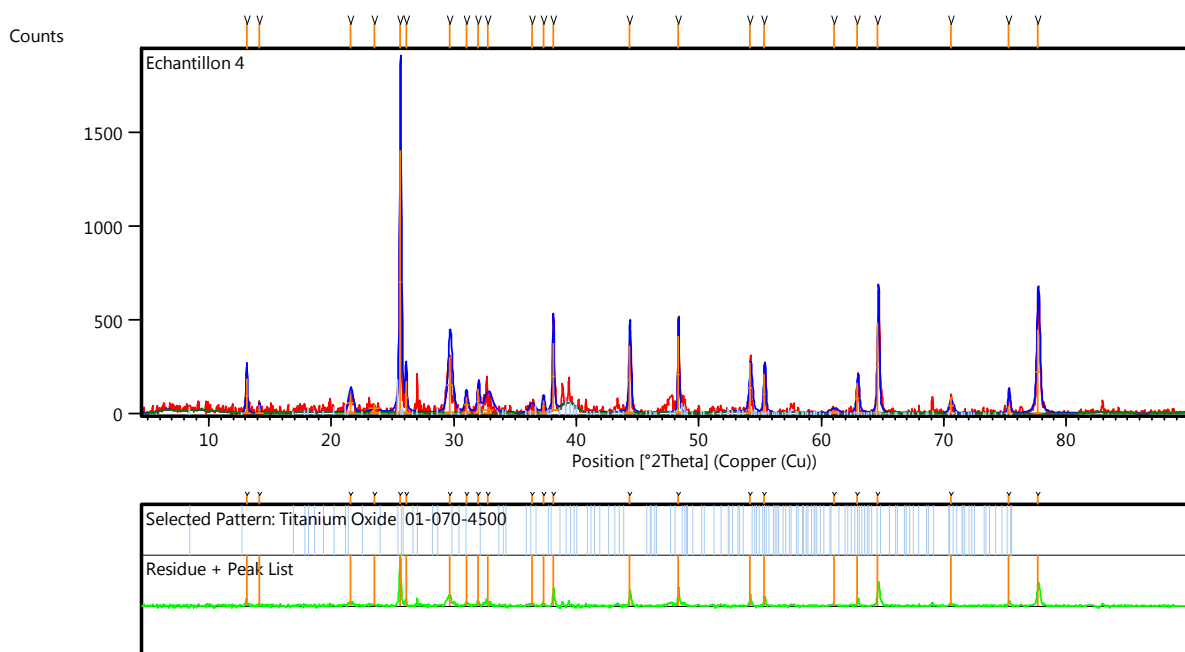
(B)

**Figure III.13** : Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie hydrothermale pour le système « Zn-Ti-O » à 200°C après une heure (KOH 8M ; HNO<sub>3</sub> 0.05M avec un rapport Zn/Ti : 1/1 pH= 13,6).

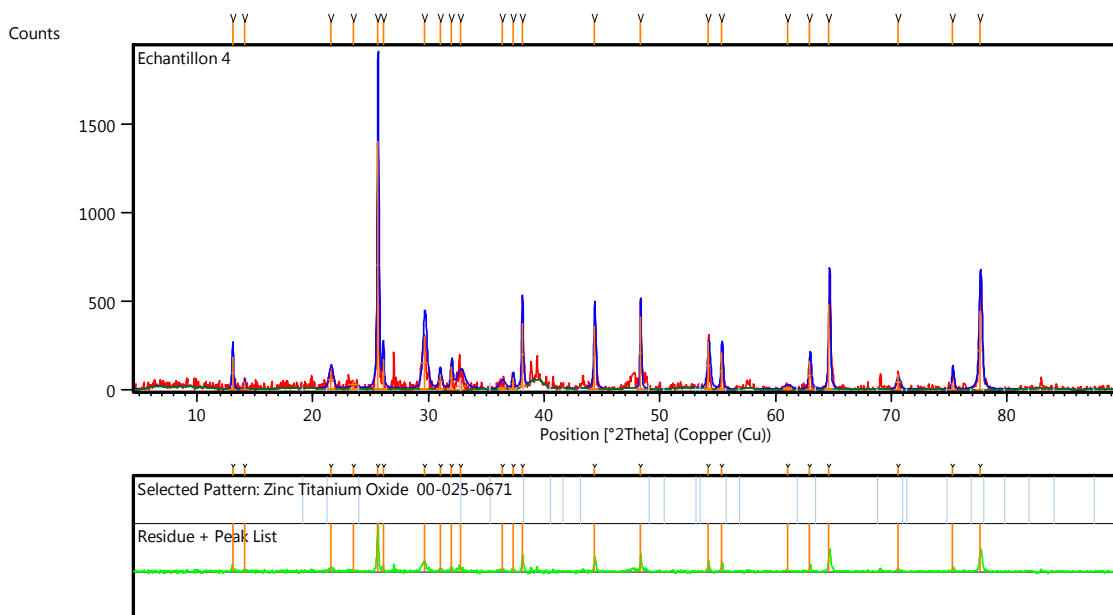
Pour ce système, l'indexation des différents pics montre la formation d'un mélange des phases. La phase majoritaire est le monoxyde de titane  $\text{TiO}_2$  (ICSD 015327) (Figure III.13-A), plus une autre phase d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  (ICSD 009853) (Figure III.13-B).

Vu que le rapport stœchiométrique ( $\text{Zn/Ti}$ ), nous a toujours conduits à la formation d'oxydes monométalliques de titane, cela nous a laissé penser de travailler en excès de zinc afin de faciliter son insertion pour la formation d'oxyde mixte.

La figure III.14 montre la diffractogramme issu de la synthèse avec les mêmes conditions précédentes mais juste avec un rapport métallique  $\text{Zn/Ti} = 2/1$ .



(A)



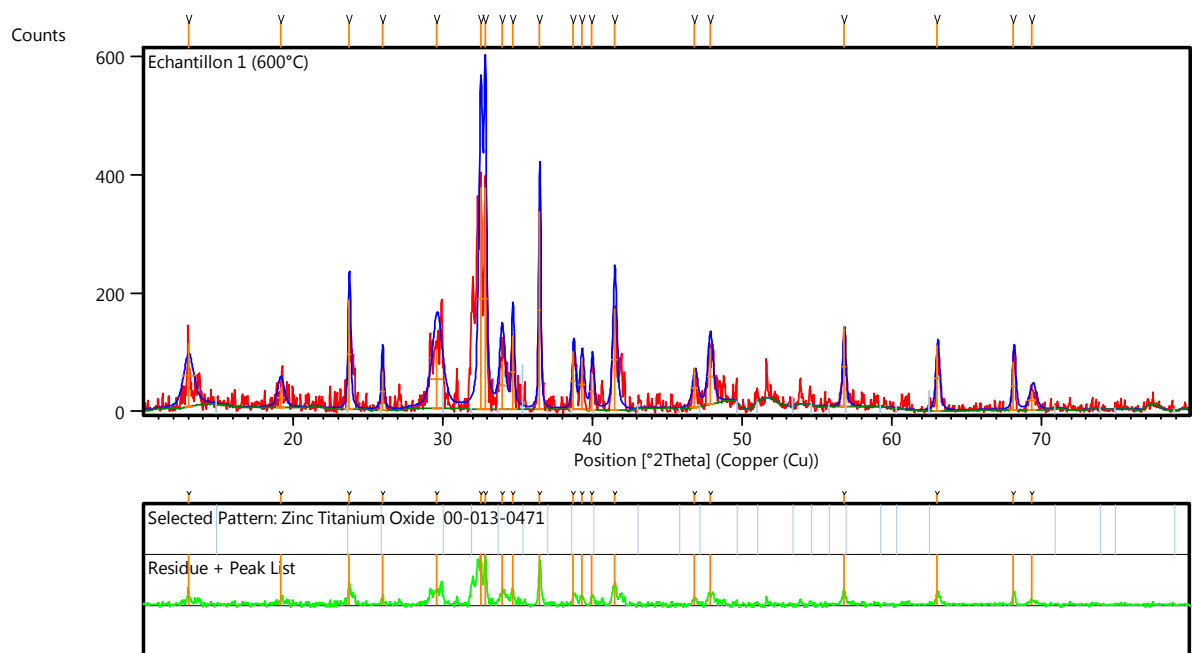
(B)

**Figure III.14 :** Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie hydrothermale pour le système « Zn-Ti-O » à 200°C après une heure (KOH 8M ; HNO<sub>3</sub> 0.05M avec un rapport Zn/Ti : 2/1 pH= 13.6).

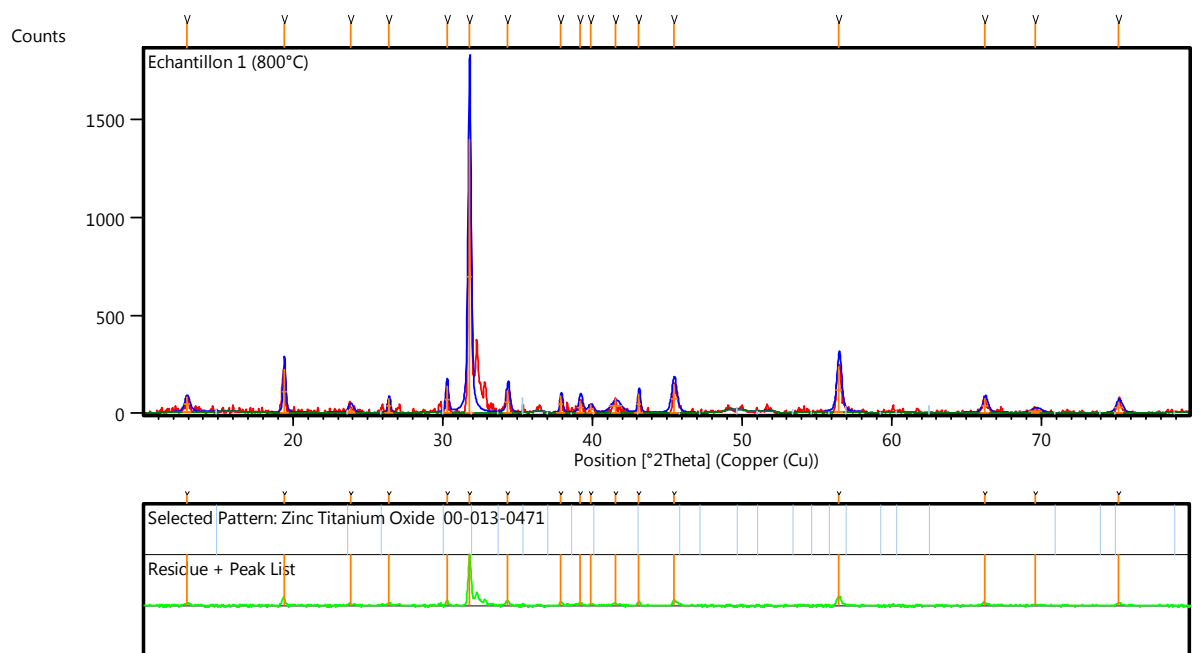
L'indexation des pics montre un mélange de phases composé de Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (ICSD 090958) (Figure III.14-A), des traces d'oxyde mixte ZnTiO<sub>3</sub> (ICSD 23382) qui viennent d'apparaître (Figure III.14-B), ainsi que d'autres pics non indexés.

### **B- Résultats issus de la synthèse par co-précipitation**

Les figures III.15 et III.16 montrent les diffractogrammes de poudre des produits issus de la synthèse des oxydes mixtes par Co-précipitation en milieu KOH 4M. Ils représentent les résultats de la synthèse Co-précipitation suivi par une calcination à des températures de 600°C et 800°C pendant six heures. Les diffractogrammes de poudres des produits de synthèse pour les deux températures conduisent toujours à la formation d'une phase majoritaire d'oxyde mixte qui est le Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (ICSD 22381) (Figures III.15 et III.16). La phase obtenue à 800°C est mieux cristallisée.

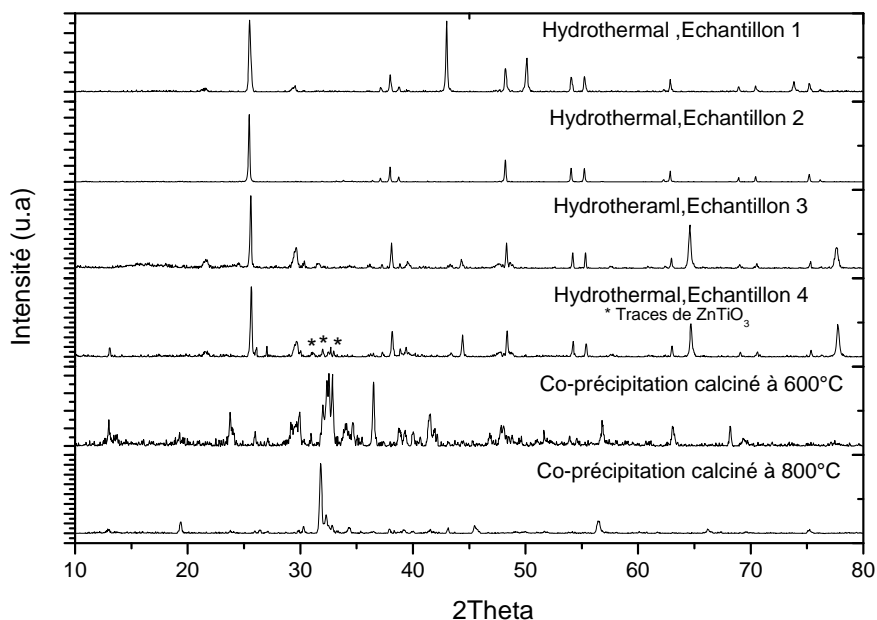


**Figure III.15 :** Diffractogramme de poudre du produits obtenus par co-précipitation pour le système « Zn-Ti-O » après une calcination à 600°C pendant 6h (Zn/Ti : 3/2;KOH 4M)



**Figure III.16 :** Diffractogramme de poudre des produits obtenus par Co-précipitation pour le système « Zn-Ti-O » après une calcination à 800°C pendant 6h (Zn/Ti : 3/2;KOH 4M)

- **Etude comparative sur le système « Zn-Ti-O » :**
- La figure suivante englobe les différents résultats issus de la synthèse des oxydes mixtes par différentes méthodes.



**Figure III.17 :** Diffractogrammes de poudre représentant les produits obtenus pour les différentes expériences réalisés du système « Zn-Ti-O ».

Ces résultats montrent que seule la méthode de synthèse par voie hydrothermal a donné des traces  $ZnTiO_3$ . Mais la synthèse par Co-précipitation a donné un mélange de phases avec toujours une phase majoritaire mais ce n'est pas de type  $ABO_3$ .

### III.4 Etude structurale du composé $LaCrO_3$

Les propriétés des matériaux synthétisés sont liées directement à leurs structures cristallines. Dans ce contexte, et dans le but de bien comprendre la structure des pérovskites, nous nous sommes intéressés à la description cristalline de la phase  $LaCrO_3$  déjà obtenue par différentes méthodes de synthèses. Cette phase cristallise dans le système cubique, groupe d'espace  $P_{m-3m}$  (N° 221) avec le paramètre  $a = 3,88 \text{ \AA}$ . L'unité montre un atome de chrome, un atome de lanthane et un atome d'oxygène.

Les tableaux III.2 et III.3 regroupent les positions des différents atomes ainsi que les principales distances atomiques.

**Tableau III.2:** Coordonnées atomiques dans composé LaCrO<sub>3</sub>.

Atome	X	Y	Z
La	0,00000	0,00000	0,00000
Cr	0,50000	0,50000	0,50000
O	0,50000	0,50000	0,00000

**Tableau III.3:** Longueurs (Å) des liaisons.

Liaison	(Å)
(Cr-O)x6	1,94
(La-O)x12	2,744

### III.4 .1 Environnement du chrome

L'atome de Chrome est entouré de six atomes d'oxygène, dont les distances Cr-O sont toutes égales à 1,94 Å. Afin de préciser la meilleure coordination pour ce cation, le concept de BVS «Bond Valence Sum » a été utilisé. Ce concept permet de déterminer la valence d'un atome en tenant compte de différentes longueurs de liaison.

La valence  $V_M$  d'un cation M est donnée par l'expression suivante :

$$V_M = \sum v_{M-O} \dots\dots\dots(2)$$

Où,  $v_{M-O}$  est la contribution à la valence de chaque liaison M-O. Elle est calculée à partir de l'expression empirique suivante :

$$v_{M-O} = \exp\left(\frac{R_{M-O} - d_{M-O}}{b}\right) \dots\dots\dots(3)$$

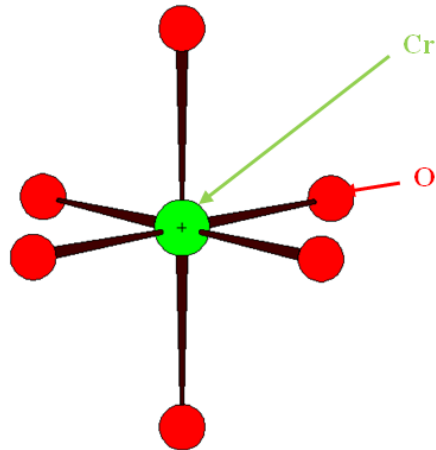
Avec :

$R_{M-O}$  : Valeur de la distance M-O (en Å), elle est tabulée et déterminée à partir des environnements cationiques présents dans la littérature. Dans le cas des liaisons Cr-O et La-O,  $R_{M-O}$  valent 1,724Å et 2,172 Å respectivement.

$d_{M-O}$  : longueur de la liaison M-O (en Å)

b : constante universelle prise généralement égale à 0,37

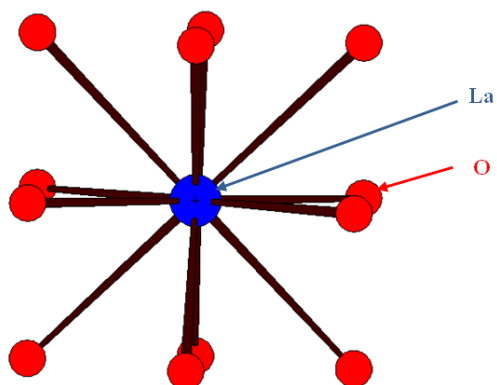
D'après les calculs issus de ce concept, la meilleure coordination du cation est de 6, où une valence égale à 3,34 a été trouvée. La géométrie qui décrit mieux l'environnement de l'atome du chrome est un octaèdre  $\text{CrO}_6$  (Figure III.18).



**Figure III.18:** Environnement octaédrique du chrome dans le composé  $\text{LaCrO}_3$ .

#### III.4.2 Environnement du lanthane

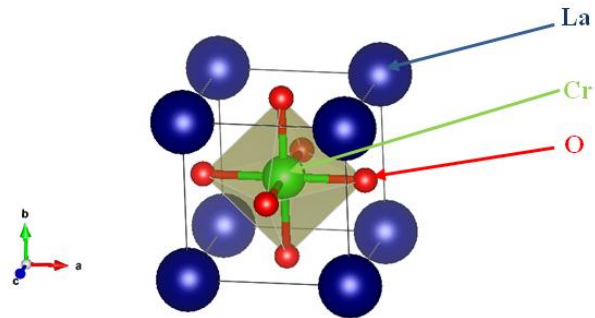
D'après le concept de BVS «Bond Valence Sum », l'atome de lanthane est entouré de douze atomes d'oxygène. Les distances des liaisons La-O sont toutes égales à 2,744. Pour cette coordination la valeur de la valence a été trouvée égale à 2,56. La géométrie qui décrit mieux le polyèdre  $\text{LaO}_{12}$  est un anti-cuboctaédrique un peu déformé (Figure III.19).



**Figure III.19:** Environnement de l'atome du lanthane dans le composé  $\text{LaCrO}_3$

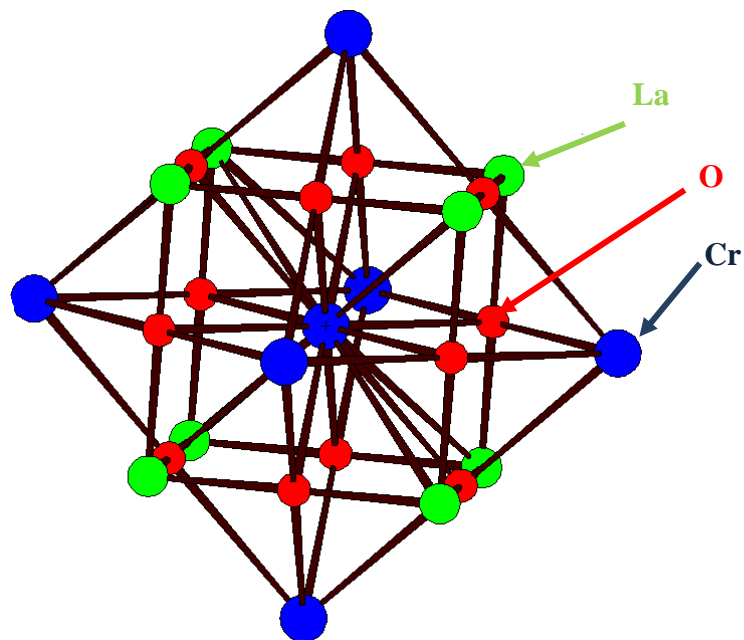
### III.4.3 Arrangement des polyèdres

L'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle. Les octaèdres  $\text{CrO}_6$  partagent entre eux des sommets, alors qu'ils partagent avec les polyèdres  $\text{LaO}_{12}$  des arêtes (Figure III.20).



**Figure III.20 :** Description de la maille élémentaire du composé  $\text{LaCrO}_3$

Dans cette structure, les distances interatomiques  $\text{La}\cdots\text{La}$  et  $\text{Cr}\cdots\text{Cr}$  sont égales à 3,88 Å (paramètre a du cube), alors que la distance  $\text{La}\cdots\text{Cr}$  est égale à 3,36 Å (Figure III.21).



**Figure III.21 :** Interaction atomique dans la structure du composé  $\text{LaCrO}_3$

## IV- Conclusion générale

Depuis quelques d'années un effort considérable a été porté sur la recherche de nouveaux matériaux présentant de bonnes stabilités thermique, mécanique, physico-chimique et de surface qui seront par la suite utilisés comme matrices hôtes pour certaines propriétés physiques telles que les propriétés optiques, catalytique, électriques et magnétiques....etc. De nombreuses propriétés des matériaux sont liées à la nature de la cohésion de la structure cristalline. Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration, par différentes méthodes de synthèse, de certains pérovskites de type  $ABO_3$ . Notre choix s'est porté sur les systèmes « La-Cr-O » et « Zn-Ti-O ». Les résultats obtenus lors ce travail, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

A propos du premier système, les résultats de synthèse ont montré que :

- Pour le premier système La-Cr-O :
  - Seule la méthode sol gel qui a aboutit à la formation de la phase cubique  $P_{m-3m}$  du composé  $LaCrO_3$ . Les autres méthodes à savoir hydrothermale et co-précipitation ont permis l'obtention d'un mélange de phases d'oxydes simples ou mixtes avec formation de quelques traces de l'oxyde  $LaCrO_3$  lorsque nous réalisons une synthèse mixte co-précipitation-hydrothermale.
  - Le calcul de la taille des particules, par la méthode de Scherrer, pour la phase pure d'oxyde mixte  $LaCrO_3$  a montré que les particules n'ont pas des tailles nanométriques. La valeur moyenne trouvée est de l'ordre de 187 nm.
  
- Pour le deuxième système Zn-Ti-O :
  - Aucune méthode n'a aboutit à la formation de la phase pure de l'oxyde mixte  $ZnTiO_3$ . A l'exception, la méthode hydrothermale, pour les conditions d'un rapport métallique Zn/Ti égal à 2/1 et un pH de 13,6, un début de formation de la phase  $ZnTiO_3$  a été observée.

Enfin, comme perspectives :

- De changer les conditions de départ : la température de synthèse, solvant, on démarre par exemple depuis un précurseur à base de chlorure.
- D'étudier la morphologie et la taille des particules en utilisant le MEB.

## ملخص

يهدف هذا العمل الى تحضير مواد, بطرق مختلفة , بيروفسكيت من نوع  $ABO_3$  لنظامين La -Cr- O و Zn-Ti-O. النظام الاول تم تحضيره بطريقة وحيدة والتي من خلالها حصلنا على  $LaCrO_3$ . الهيدروحراري و مرافق الترسيب مكنتنا من الحصول على مركبات مختلطة. الحجم المتوسط لجزيئاته 187 نانومتر, أي من سلم الميكرومترى-. اما النظام الثاني لم تمكننا أي طريقة من الحصول على مركب  $ZnTiO_3$ . بداية تشكله كان ملحوظ في حالة التحضير بطريقة الهيدروحراري بتطبيق الشروط  $Zn/Ti=2/1$  و  $pH$  de 13,6 .

**الكلمات المفتاحية:** بيروفسكيت, صولجيل, هيدروحراري, مرافق الترسيب .

## Résumé

Le présent travail consiste à l'élaboration, par différentes méthodes de synthèses, d'oxydes mixtes pérovskites de type  $ABO_3$  issus de deux systèmes « La-Cr-O » et « Zn-Ti-O ». Pour le premier système seule la méthode sol gel qui a aboutit à la formation de la phase  $LaCrO_3$ . Les autres méthodes à savoir hydrothermale et co-précipitation ont permis l'obtention d'un mélange de phases. Les tailles des particules sont à l'échelle microscopique. La valeur moyenne trouvée est de l'ordre de 187 nm. Dans le deuxième système, aucune méthode n'a aboutit à la formation de la phase pure de l'oxyde mixte  $ZnTiO_3$ . Un début de formation, de cette phase, a été observée dans le cas d'une synthèse hydrothermale, pour les conditions d'un rapport métallique  $Zn/Ti=2/1$  et un  $pH$  de 13,6.

**Mots clés :** Pérovskites, sol gel, hydrothermal, co-précipitation.

## Abstract

The present work focus on the elaboration, by different synthesis methods, of mixed perovskite oxides  $ABO_3$  issue from two systems "La-Cr-O" and "Zn-Ti-O". For the first system, only the sol gel method gives the result of the formation of the  $LaCrO_3$  phase. Other methods, hydrothermal and co-precipitation, allowed us to obtain a mixture of phases. The particle sizes are microscopic; the average value found is of the order of 187 nm. For the second system, all methods did not allow the formation of the pure phase of the mixed oxide  $ZnTiO_3$ . Initial formation of this phase was observed in the case of a hydrothermal synthesis, for the following metal ratio  $Zn / Ti = 2/1$  and a  $pH$  of 13.6.

**Key words :** Perovskites, gel sol, hydrothermal, co-precipitation.

## *Références bibliographiques*

- [01] : R.S. Raveendra et, P.A. Prashantha, R. Hari Krishnac, N.P. Bhagyaa, B.M. Nagabhushana, H. Raja Naika , K. Lingaraju, H. Nagabhushana, B. Daruka Prasad, Synthesis, structural characterization of nano ZnTiO<sub>3</sub> ceramic: An effective azodye adsorbent and antibacterial agent, ELSEVIER, P. (357-365) (2014)].
- [02] : M. Lebid, Thèse de doctorat, étude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium, Université Mohamed Khi der Biskra, février (2016).
- [03] : Carolin BORDERON, Thèse de doctorat, Développement et étude des matériaux ferroélectriques accordables en vue d'une application pour les antennes intelligentes, le 28 octobre (2008) .
- [04] : M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, Appl. Catal. A, P (245-231), (2003)
- [05] : M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981
- [06] : M-F.M. Zwinkels, O. Hanssner, P-G. Menon, S-G. Jaras, Catal. Today, P.(47-73), (1999).
- [07] : K. Huang, J. Wan, J.B. Goodenough. J. Mater. Sci. (2001).
- [08] : S.P. Jiang, J.P. Zhang, X.G. Zheng. J. Eur. Ceram. Soc, P (22-36), (2002).
- [09] : Synthesis, structural characterization of nano ZnTiO<sub>3</sub> ceramic: An effective azodye adsorbent and antibacterial agent, R.S. Raveendra, P.A. Prashantha, R. Hari Krishnac, N.P. Bhagya, B.M. Nagabhushanac, H. Raja Naika , K. Lingaraju, H. Nagabhushana , B. Daruka Prasad, (2014).
- [10] : Mr. RIDA Kamel, Thèse de Doctorat, synthèse caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>, Université de CONSTANTINE.
- [11] : Site web, <http://www.irem.uvsq.fr>.
- [12] : HighScore Plus, (2016).
- [13] : Livre, J. Laugier, B. Bochu; proceedings of the ninth european powder diffraction conference ; LMGP Grenoble- France; (2003).
- [14] : Livre, Koichi MOMMA, VESTA: a Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis ,(2014).

## *Introduction générale*

## *Méthodologie expérimentale*

## *Résultats et discussion*

## *Conclusion générale*