

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 عمّار 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

Présenté Par:

M^{elle} CHAIB Zineb

M^{adame} HAMDI Hadjer

THÈME

Etude des oxydes de chromite de lanthane $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ (synthèse et caractérisation)

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. SAIDAT Boubakeur

Professeur

Président

Mr. TAOUTI Mohamed Ben Abdallah

Professeur

Examineur

M^{elle}. MOUATTAH Dalila

Maître-assistant A

Rapporteur

Année Universitaire 2020- 2021

Remerciements

Avant tous, nous remercions Allah, le tout grand et puissant qui a aidé à arriver à ce moment en succès et en bonheur.

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique de département des sciences de la matière et au laboratoire de physico-chimie de Matériaux LPCM sous la direction de Monsieur le professeur Mohamed Benabdallah TAOUTI. Nous tiens à le remercier de nous avoir accueilli au sein de laboratoire LPCM.

Nous exprimons nos plus vives gratitude à monsieur le professeur SAIDAT Boubakeur pour avoir accepté la présidence de jury.

Nous exprimons aussi nos plus vive gratitude à monsieur le professeur TAOUTI MOHAMED Ben Abdallah pour avoir accepté d'examiner ce travail de master.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à notre directrice de mémoire, Melle MOUATTAH Dalila, et de la remercier de nous avoir guidés, guidés, aidés et conseillés.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs, conférenciers et toutes les personnes qui ont orienté leurs réflexions par leurs mots, écrits, conseils et critiques et ont accepté de nous interviewer et de répondre à nos questions au cours de la recherche.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents : a ma mère qui m'a encouragée durant toutes mes études, sans elle, ma réussite n'aura pas eu lieu.

A mon père, ses conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite, ma réussite est la tienne.

Que dieu le tout puissant vous préserve, vous accorde santé, bonheur, et vous protégé de tout mal.

A mon mari : merci pour ton soutien, la confiance et ta présence a ma coté. Tes conseille ont été toujours pour moi un immense trésor.

A mon cher frère et mes sœurs pour leurs soutiens, en particulier Marwa, pour être restée à mes côtés et m'avoir aidé dans ma carrière universitaire.

A mon cher binôme, Zineb pour son entente et sa sympathie

A mes amis Nawal, Imane, Lamia Chaïma, Zineb Et surtout à ma cher amie Hayat molinari qui a apprécié le sens de la vraie amitié.

A tous les collègues de ma promotion 2021.

Hamdi hadjer

Dédicace

Je dédie ce travail

*à mes très chers parents, source de ma vie , d'amour et
d'affection*

*À mes chers frères AHMED, MOHAMED, SLYMANE
MAHFOUDE et SIEFE*

*À mes chères sœurs et leurs enfants, sources de joie et de
bonheur, a toute famille source d'espoir et de motivation*

*A tous mes amis, particulièrement HADJER, ROGAYA,
ASSMA ABIRE , AHLAM ,YAMINA, NADJAT ,
ZHAYRO,FATIMA , ZINEB*

À HADJRE HAMDI, chère amie avant d'être Binôme

À vous cher lecteur

A tous les collègues de ma promotion 2020-2021



CHAIB ZINEB

LISTE DES FIGURES

La figure	Le titre de figure	La page
I.1	représentation de la structure idéal« cubique »pérovskite présente (a) la maille cubique de A et (b) la maille cubique de B	6
I.2	Empilement compact de deux couches AO_3 de la structure pérovskite (La seconde couche a été représentée semi-transparente pour la clarté du dessin)	6
I.3	Différentes maille de pérovskite. Les sphères bleues et jaunes représentent les cations A et B respectivement, les sphères rouges représentent les oxygènes formant les octaèdres [4].	7
I.4	Classification des pérovskites.	9
I.5	Résonateurs diélectriques	10
I.6	les cartes RAM et RFID.	11
I.7	Schéma illustrant le principe de photo-catalyse.	12
I.8	Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une pile à combustible.	13
I.9	procédé sol-gel.	14
I.10	Photo du dispositif d'un autoclave	15
I.11	Diffusion des rayons X par un atome. (B) Principe de la diffraction des rayons X. (C). Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) Grains diffractant dans une poudre	17
I.12	Principe de la spectroscopie UV-Visible.	18
II.1	Four tubulaire	21
II.2	diagramme de traitement thermique.	21
II.3	Spectromètre Jasco FT/ IR-4200 (LPCM université de Laghouat).	23

II.4	Les étapes de préparation de l'échantillon pour l'analyse FTIR	23
II.5	Les étapes de préparation des solutions en suspension pour l'analyse UV.V.	24
II.6	Protocole expérimental	26
II.7	La dispersion des différentes poudres.	27
II.8	différentes poudres du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.	27
II.9	différentes poudres du système $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$	28
II.10	Diffractogrammes des poudres de système : $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ avec $x=0$, calcinées à différentes températures.	29
II.11	Diffractogrammes théorique et expérimental : (a) de LaCrO_4 (poudre calcinée à 600°C), (b) de LaCrO_3 (poudre calcinée à 1000°C).	30
II.12	Spectres FTIR des poudres du système $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$, avec $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$.	31
II.13	spectres FTIR des poudres du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, avec $x=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$.	32
II.14	spectres UV. Visible des poudres du système $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$, (a) pour les	33
II.15	spectres UV. Visible des poudres du $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, (a) pour les valeurs de $x=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$, (b) pour $x=1$.	34

LISTE DES TABLEAUX

Le tableau	Le titre de tableau	La page
I.1	Propriétés typiques des oxydes pérovskites.	10
II.1	Les produits utilisés pour la synthèse	22
II.2	Conditions de DRX.	22
II.3	Les rapports molaires des précurseurs utilisés dans les différentes expériences.	25

Liste des abréviations

d_{hkl}	Distances inter réticulaires
JCPDS	Joint committee for piffraction standards
ICSD	Inorganique crystal structur database
DRX	Diffraction des rayons X

SOMMAIRE

SOMMAIRE

I.INTRODUCTION GENERALE.....	2
------------------------------	---

PARTIE I

« État de l'art »

I .1 Introduction	5
I.2 Généralités sur les pérovskites ABO_3	5
I .2.1 Historique	5
I .2.2 structure cristallines des pérovskites	5
I.2.3 stabilité de la structure pérovskite	7
I.2.4 Classification des pérovskites	8
I.2.5 Propriétés des pérovskites	10
I.2.5.a Propriétés diélectriques	10
I.2.5.b Propriétés optiques	11
I.2.5.c Ferroélectricité	11
I.2.5.d Piézoélectricité.....	12
I.2.6 Applications.....	12
I.2.6.a Activité Catalytique.....	12
I.2.6.b Piles à combustible à oxyde solide (SOFC):.....	12

I.3 Méthodes de synthèse.....	13
I.3.1 Synthèse par voie chimique (liquide)	14
I.3.1.a Sol gel	14
I.3.1.b Co-précipitation.....	15
I.3.1.c Synthèse solvo ou hydrothermal.....	15
I.3.2 Synthèse par voie solide I.4 Techniques de caractérisation	16
I.4 Techniques de caractérisation	16
I.4.1 Diffraction de rayons X sur poudre.....	16
I.4.2 Spectroscopie infrarouge	17
I.4.3 Spectroscopie UV-visible.....	17
I.4.3.a Définition.....	17
I.4.3.b Principes de la mesure caractéristique principale.....	18

PARTIE II

Synthèse et caractérisation des pérovskites



II.1 Introduction.....	20
II.2 Matériels et méthodes.....	20
II.2.1 Matériels et produits utilisés pour la synthèse.....	20

II.2.1.1 Matériels utilisés.....	20
a. Four tubulaire.....	20
b. Conditions de traitement thermique	21
II.2.1.2 Produits utilisés.....	21
II.2.2 Méthodes et techniques de caractérisation utilisées.....	22
II.2.2.1 Diffraction de rayons X sur poudre (DRX).....	22
II.2.2.2 Analyse FTIR.....	22
II.2.2.3 Analyse UV. Visible.....	24
II.3 Protocole expérimental.....	24
II.4 Résultats est discussion.....	29
II.4.1 Caractérisation par DRX.....	29
II.4.2 Analyse FTIR.....	31
II.4.3 Analyse U.V visible.....	33
II.5 Conclusion.....	35
Conclusion général	37
Références bibliographiques	40

Introduction

Générale

Introduction générale :

Récemment, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des matériaux de structure *pérovskite* ABO_3 . Dans certaines plages de températures, Cette famille des pérovskites possède des propriétés uniques et très importantes en raison de cette structure cristalline: des propriétés piézoélectriques, pyroélectriques, ferroélectriques, anti-ferroélectriques, para-électriques, ferromagnétiques ou paramagnétiques [1]. En particulier, la synthèse de ces oxydes, sous forme monocristalline ou poly-cristalline avec micro- ou nanostructures, leur composition chimique et la simplicité de leur structure cristalline, sont également importants. À titre d'exemple, un tel matériau peut contenir à la fois différents cations en sites A et en sites B, ce sont donc la nature et les proportions de ces cations qui gèrent les propriétés du matériau.

En fait, Il est facile de modifier la structure cristalline et donc les propriétés des pérovskites, même une légère modification de leur structure cristalline idéale et de leur composition chimique peut provoquer l'apparition de nouvelles propriétés, non seulement électriques, mais aussi autres telle que catalytiques [2].

D'autre part, ces matériaux peuvent également assurer plusieurs fonctions, même simultanément, et c'est la raison que dernièrement les plupart de recherches scientifiques orientés vers l'incorporation de ces matériaux multifonctionnels dans plusieurs domaines d'application industriels comme les microélectroniques, les militaires (sonars), médicale et nanotechnologies, ...etc [3].

Dernièrement, l'inspection de l'ordre ferroélectrique dans certaines pérovskites du type ortho-chromites à base de terres rares (La, Gd, ...etc.) déclenche par la polarisation locale autour des ions Cr^{3+} , suscité une prise de conscience de la recherche sur ces matériaux comme une nouvelle famille multi-ferroïque [4]. Dans ce contexte, ce travail porte essentiellement sur la recherche de ce type des matériaux pérovskites, et notamment le $LaCrO_3$ et leurs oxydes dérivés (les oxydes dopés).

Les propriétés physiques de $LaCrO_3$ peuvent être modifiées et améliorées en dopant les sites cationiques A (La) et B (Cr) avec des ions de métaux de transition, ce qui offre des opportunités exceptionnelles aux chercheurs dans de nombreux domaines d'application [4]. Le $LaCrO_3$ dopé présente des propriétés nettement améliorées, ce qui est en fait un candidat approprié pour diverses applications telles que les piles à combustible à oxyde solide, les convertisseurs catalytiques, les propriétés magnéto-optiques et l'utilisation de l'énergie solaire [5].

Les objectifs principaux de notre travail ont été, tout d'abord, l'élaboration, par voie sol-gel, deux systèmes des oxydes pérovskites dopés par le Cobalt « Co »: $La_{1-x}Co_xCrO_3$ et

$\text{LaCo}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$. Ensuite, nous nous sommes attachés à la caractérisation de ces oxydes multi-ferroïques. Particulièrement, nous avons focalisé notre attention pour identifier les phases cristallines par diffraction des rayons X puis nous avons étudié les propriétés d'absorption optiques par spectroscopie U.V visible, et FTIR, afin de voir si celle-ci confirme que ces matériaux sont des bons candidats dans le domaine photo catalytique.

Le manuscrit, outre la présente introduction et une conclusion générale, est divisé en deux parties :

- La première partie présente un état de l'art sur les pérovskites en général, leurs propriétés et leurs applications ainsi que les méthodes et les techniques utilisées récemment pour la synthèse et la caractérisation de ces matériaux.
- La deuxième partie décrit, tout d'abord, la méthode de synthèse des poudres de $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ et $\text{LaCo}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$, la vérification de formation des phases souhaitées (absence d'impuretés et de phases parasites) par diffraction des rayons X et en fin l'étude des propriétés d'absorption optique par U.V. visible et FTIR.

A la fin, une conclusion résume les résultats essentiels de notre travail et propose quelques perspectives pour améliorer ce travail.

Références :

- [1] N. Nuraje, K. Su, Perovskite ferroelectric nanomaterials. *Nanoscale* **2013**, 5(19): 8752–80.
- [2] M.F.M. Zwinkels, O. Haussner, P. GovindMenon, S.G. Jaras, Preparation and characterization of LaCrO_3 and Cr_2O_3 methane combustion catalysts supported on a $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ and Al_2O_3 -coated monoliths, *Catal. Today* **1999**, 47 : 73-82.
- [3] S.M. Khetre, A.U. Chopade, C.J. Khilare, H.V. Jadhav, P.N. Jagadale, S.R. Bamane, J. Mater. Sci. Mater. Electron **2013**, 24 :4361-4366.
- [4] A. Jaiswal, R. Das, K. Vivekanand, T. Maity, P.M. Abraham, S. Adyanthaya, P. Poddar, J. Appl. Phys **2010**, 107 : 013912.
- [5] N. Zarrin, S. Husain, W. Khan, S. Manzoor, Sol-gel derived cobalt doped LaCrO_3 : Structure and physical properties, *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 784 : 541-555.

Partie I

« État de l'art »

I.1 Introduction:

Cette première partie est une synthèse bibliographique des notions fondamentales à apprendre pour aborder ce travail. L'objectif de cette partie est:

- ✎ D'une part, de décrire d'une manière générale la structure pérovskite, les caractéristiques et les propriétés de ces matériaux: diélectriques, optiques, ferroélectriques et piézoélectriques, ainsi que leurs applications dans les domaines de catalyse et de piles à combustible.
- ✎ D'autre part, de regrouper des informations basiques relatives aux méthodes de synthèse et techniques de caractérisation, à but de prendre un avis cultivé sur les meilleures méthodes d'élaboration des matériaux céramiques (pérovskites) étudiés au cours de ce travail: le système $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ et le système $\text{LaCo}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$

I.2 Généralités sur les pérovskites ABO_3 :

I.2.1 Historique :

La pérovskite est un minéral naturel (jaune, brun ou noir), dont la formule chimique est CaTiO_3 . Le géologue *Gustav Rose* a découvert ce minéral CaTiO_3 en 1839 dans les montagnes de l'Oural en Russie, son nom provient de celui du minéralogiste russe *Lev Aleksevich Perovski* (1792-1856) [1]. Le terme "perovskite" s'applique à un groupe particulier de composés inorganiques ayant une structure cristalline similaire et une stœchiométrie chimique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et en quelques cas chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure. Le cristal a été décrit pour la première fois en 1926 et publié en 1945 [2].

I.2.2 structure cristallines des pérovskites :

La structure type pérovskite (comme BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3), occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABO_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série des propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

Dans cette structure, A et B sont des cations, tels que la somme de leurs valences, au sein du même matériau, soit égale à +6, tandis que les anions sont les ions (O^{2-}). En particulier, le cation en sites A possède un rayon ionique situé entre 1,2 – 1,6 Å, sa valence varie de +1 à +3, il est coordonné par 12 anions oxygène comme plus proches voisins. Le cation en sites B a un rayon ionique plus faible, de l'ordre de 0,6 à 0,7 Å et de valence +3 à +5, et entouré par 6 anions d'oxygène comme plus proches voisins [3]. D'autre part, l'oxygène situé dans cette structure

crystalline dans des positions où il est coordonné par 6 cations, dont 4 cations du type A et 2 du type B, comme présente la figure I.1.

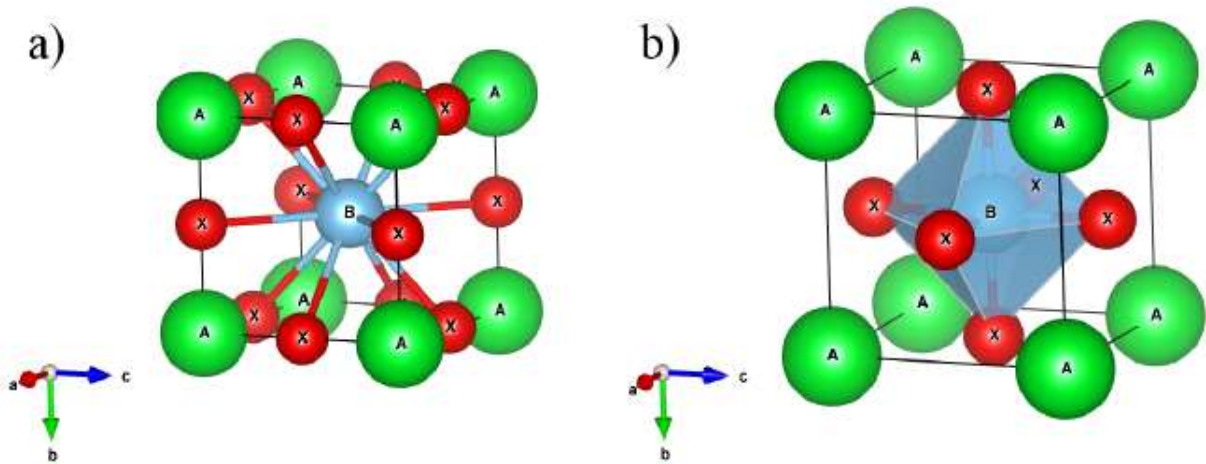


Figure I. 1 : Représentation de la structure idéal « cubique » pérovskite présente (a) la maille cubique de A et (b) la maille cubique de B.

Cette structure cristalline type « pérovskite » est idéale (**figure I.1**), en particulier, le titanate de strontium, SrTiO_3 est le seule qui présente ce type de structure, pratiquement dans tout son domaine de stabilité.

La structure pérovskite idéale ayant un réseau cristallin cubique simple, centrosymétrique, de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Comme le montre la figure I.2, est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact pouvant la décrire comme un réseau d'octaèdres BO_6 , reliés entre eux par les sommets. [3]

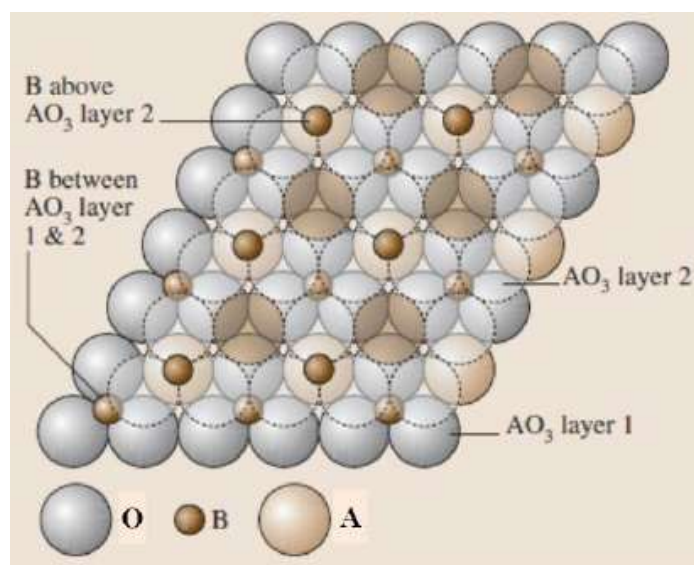


Figure I.2: Empilement compact de deux couches AO_3 de la structure pérovskite (La seconde couche a été représentée semi-transparente pour la clarté du dessin) [3].

I.2.3 stabilité de la structure pérovskite :

La structure cristalline des pérovskites peut voir sa symétrie distordue suivant la nature des cations A et B. Essentiellement, deux facteurs influent sur la stabilité de la structure pérovskite: l'ionicité des liaisons anion-cation, où la différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite et le facteur de tolérance de Goldschmidt [4].

Le facteur de tolérance (t) (exprimé par la relation I.1), permet d'expliquer d'une manière générale la stabilité ainsi que l'existence des distorsions dans la structure pérovskite, pour différentes valeurs relatives des rayons ioniques des cations. D'une manière générale il prend les valeurs : $0.8 < t < 1.0$.

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (\text{I.1})$$

R_A , R_B et R_O représentent, respectivement, les rayons ioniques des cations A, B et de l'ion oxygène. Selon Galasso FS [5], on peut ainsi distinguer plusieurs structures suivant la valeur de ce facteur (pérovskite plus ou moins déformé). Pour $t > 1.06$, $0.99 < t < 1.06$, $0.96 < t < 0.99$, et $0.75 < t < 0.95$, la structure cristalline de pérovskite est Hexagonale, Cubique, Rhomboédrique et Orthorhombique, respectivement comme présente la figure suivante :

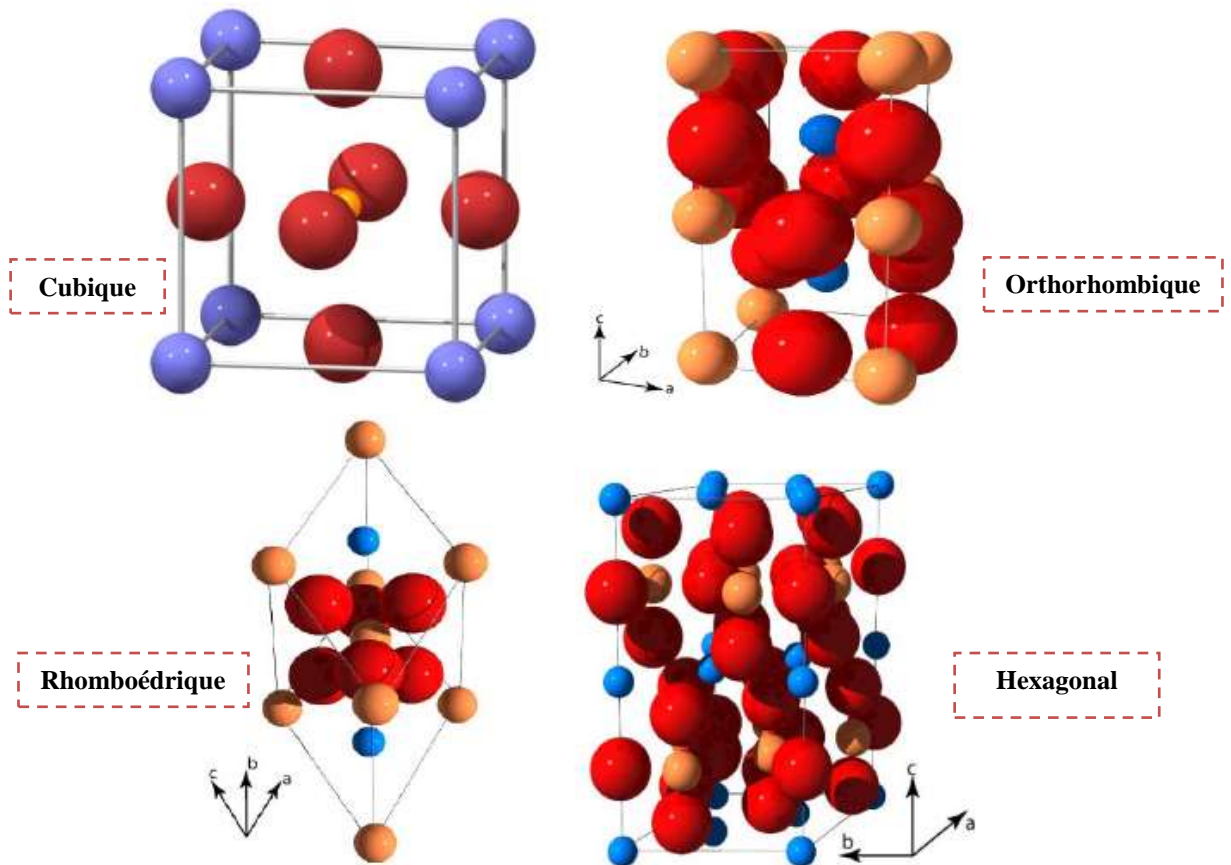


figure I.3 : Différentes mailles de pérovskite. Les sphères bleues et jaunes représentent les cations A et B respectivement, les sphères rouges représentent les oxygènes formant les octaèdres [4].

I.2.4 Classification des pérovskites :

En raison de la flexibilité de sa structure cristalline et de sa capacité à s'adapter à une large gamme de cations avec différents états d'oxydation, la classification de pérovskites sur la base des rayons des ions métalliques constitutifs a été tentée par nombreux chercheurs [6]. L'opportunité de substitutions à la position des cations conduit à l'apparition de grands groupes de composés avec des cations dissemblables en position B, avec différents cations en position A, et avec substitution dans les deux positions cationiques A et B.

Comme il est présenté dans l'organigramme de la figure I.4, les pérovskites ont été principalement classifiées en deux types selon l'occupation en sites A et B [7]. Généralement, on distingue :

- ✚ Les pérovskites simples: les sites A et B sont occupés par un seul type d'ions comme BiFeO_3 , BaTiO_3 , LaCrO_3 ...etc.
- ✚ Les pérovskites complexes: les sites A ou B sont occupés par deux ou plusieurs ions différents comme les deux oxydes mixtes étudiés dans ce travail ou les sites A et B sont occupés simultanément par plusieurs cations comme $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$.
- ✂ Le flambage des couches de $(\text{AO}_3)^{4-}$ dans les structures de pérovskite est dû à la distorsion qui est causée par la variation de valence à la position du cation A. Ce flambage conduit à la distorsion des octaèdres (avec des cations B au centre), donc le cation B doit avoir la flexibilité pour tolérer cet effet. Pour remplir la position du cation B, les éléments de transition sont les candidats les plus appropriés à cause de sa multivalence ou ses configurations électroniques spéciales 3d et 4d. C'est donc la raison pour laquelle les oxydes de métaux de transition ont des structures de type pérovskite et ils ont généralement des propriétés physiques extraordinaires [8], et c'est la raison du choix des précurseurs utilisés pour la synthèse des oxydes dans ce travail.

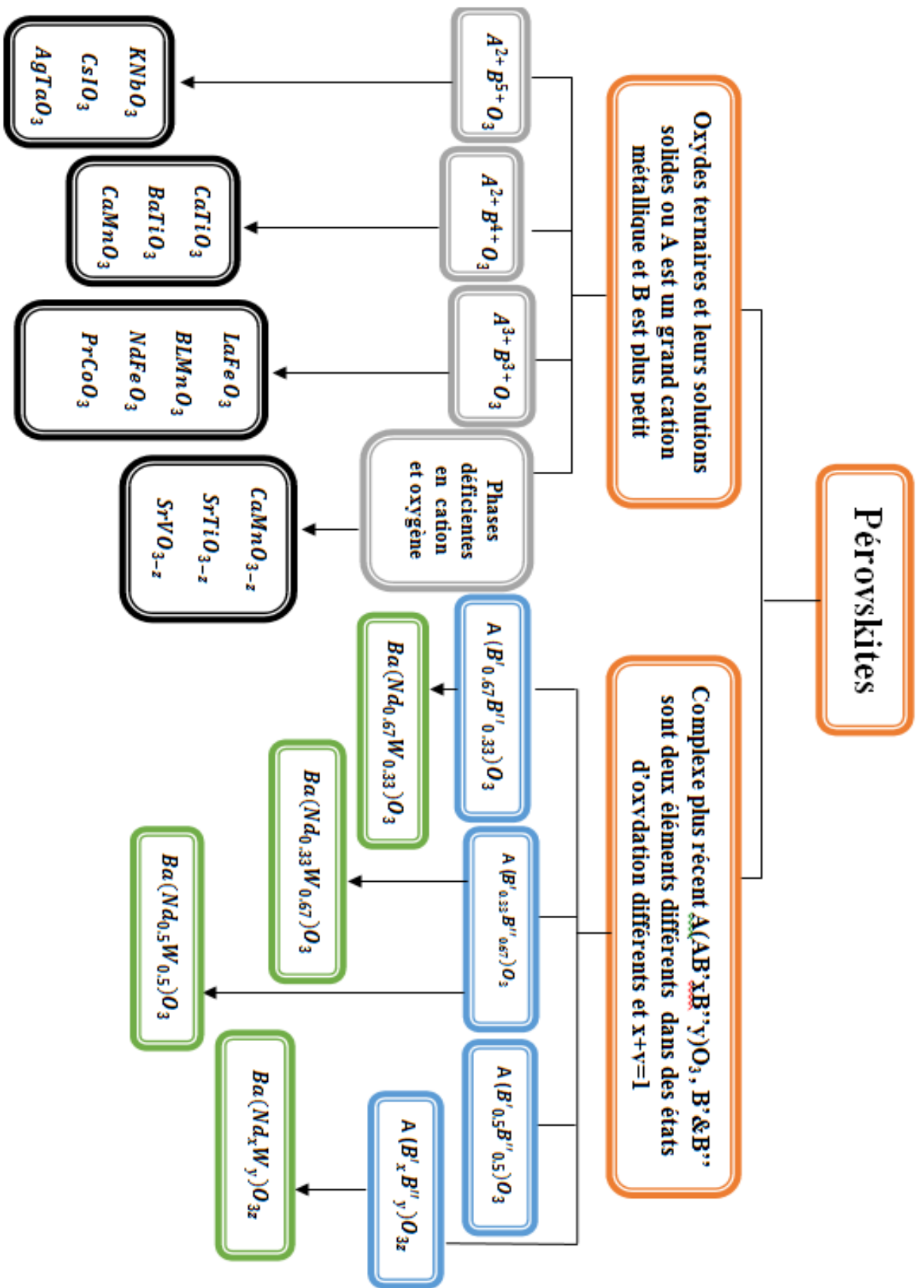


Figure I.4 : Classification des pérovskites.

I.2.5 Propriétés des pérovskites :

En raison de leur nature chimique spécifique, telles que la non-stœchiométrie, la valence mixte des cations et la grande souplesse de modification de la structure cristalline, les pérovskites présentent de nombreuses propriétés intéressantes. En particulier, la possibilité de synthétiser des multi-composants par substitution partielle des cations en positions A et B (comme dans ce travail), donne la naissance à divers types de complexes de pérovskite aux propriétés particulières telles que: propriétés diélectriques, propriétés optiques, ferroélectricité, supraconductivité, piézoélectricité, multi-ferroïcité et l'activité catalytique [9].

Tableau I.1 : Propriétés typiques des oxydes pérovskites [9].

Propriétés typiques	Composés
Propriétés ferromagnétiques	BaTiO ₃ , PdTiO ₃
Piézo-électricité	Pd (Zr, Ti)O ₃ , (Bi, Na)TiO ₃
Conductivités électrique	ReO ₃ , SrFeO ₃ , LaCoO ₃ , LaNiO ₃ , LaCrO ₃
Supraconductivité	La ₀ Sr _{0.1} C ₁₁ O ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O ₇ , HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₂
Conductivité ionique	La(Ca) AlO ₃ , CaTiO ₃ , La(Sr) Ga(Mg) O ₃ , BaZrO ₂ , SrZrO ₂ , BaCeO ₃
Propriétés magnétiques	LaMnO ₃ , LaFeO ₃ , LaNiMnO ₃
Propriétés catalytiques	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃
Electrodes	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃ , La _{0.5} Ca _{0.2} MnO ₃

I.2.5.a Propriétés diélectriques :

Les matériaux diélectriques (**figure I.5**) sont ceux dans lesquels les champs électrostatiques peuvent persévérer pendant une longue période. Ils présentent une grande résistance à la canalisation du courant électrique sous l'action de la tension continue appliquée et divergent fortement dans leurs simples propriétés électriques des matériaux conducteurs. Des couches de ces substances sont généralement insérées dans les condensateurs pour améliorer leurs performances, et le terme diélectrique fait référence à cette application [10].



Figure I.5 : Résonateurs diélectriques.

Il existe certaines propriétés inhérentes aux matériaux diélectriques comme la ferroélectricité, la piézoélectricité et la pyroélectricité. L'une des caractéristiques les plus importantes des pérovskites est le comportement ferroélectrique, qui est évident dans BaTiO_3 , PdZrO_3 , et leurs composés dopés. À titre d'exemple lorsque la température augmente, Le BaTiO_3 présente trois transitions de phase (monoclinique à tétragonale, puis à cubique) et à une température supérieure à 303 K, il ne montre aucun comportement ferroélectrique car il cristallise en structure cubique. Par ailleurs, basée sur l'anisotropie de sa structure cristalline, ce matériau BaTiO_3 a montré un constant diélectrique élevé [11].

I.2.5.b Propriétés optiques :

Les pérovskites constituent une classe très particulière de matériaux présentant d'excellentes propriétés optiques et de photoluminescence. L'étude des propriétés optiques des cristaux de BaTiO_3 à différentes températures, a montré que l'indice de réfraction du cristal était presque constant $\sim 2,4$ (de 20 à 90°C) et $\sim 2,46$ (à 120°C). Le coefficient optique des monocristaux de titanate de strontium été obtenu de 0,20 μm à 17 μm en longueur d'onde [12].

I.2.5.c Ferroélectricité :

La ferroélectricité est le phénomène qui se produit lorsqu'un champ électrique externe est appliqué à certains matériaux, ce qui entraîne une polarisation électrique spontanée. Cette propriété particulière ne peut exister que dans les matériaux dont la structure cristalline ne possède pas un centre de symétrie. Les matériaux ferroélectriques ont une constante diélectrique deux fois plus grande en magnitude que celles des diélectriques ordinaires [13].

Les matériaux (pérovskites) ferroélectriques les plus connus sont le BaTiO_3 avec un constant diélectrique relatif, le titanate de plomb et de zirconate (PZT) et le niobate de plomb et de magnésium (PMN). Généralement, les matériaux ferroélectriques sont utilisés à plusieurs fins, par exemple dans les caméras infrarouges, les capteurs de vibrations, les condensateurs accordables et les dispositifs de mémoire, les cartes RAM et RFID...etc [10]. (**Figure I.6**)



figure I.6 : Les cartes RAM et RFID.

I.2.5.d Piézoélectricité:

Certains matériaux ont la capacité de produire une charge électrique en réaction à une contrainte mécanique appliquée, c'est ce qu'on appelle la piézoélectricité. D'une part, tous les matériaux piézoélectriques ne sont pas ferroélectriques, mais d'autre part tous les ferroélectriques sont piézoélectriques. Les céramiques à structure cristalline pérovskite [14], dont la formule générale est $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ sont en particulier des matériaux piézoélectriques synthétiques comme $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ et $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$...etc.

I.2.6 Applications:

I.2.6.a Activité Catalytique:

Une des principales applications des pérovskites est la catalyse hétérogène. En 1952, l'oxydation catalytique sur des oxydes pérovskites a été rapportée la première fois par Parravano, et les études qui ont considérablement stimulé l'intérêt pour la catalyse des pérovskites ont été entreprises au début des années 70 [15]. Parmi ces applications, certaines pérovskites ont été aussi employées dans les réactions photo-catalytiques (**figure I.7**). À titre d'exemple, l'oxydation photo-catalytique est largement étudiée par l'utilisation de diverses pérovskites à base de titanates et cobaltites. Les matériaux pérovskites de titanate ($SrTiO_3$ et $BaTiO_3$) se sont présenté un fort effet photo-catalytique, contrairement à celui déterminé pour le $LaCoO_3$ facilement réductible [11].

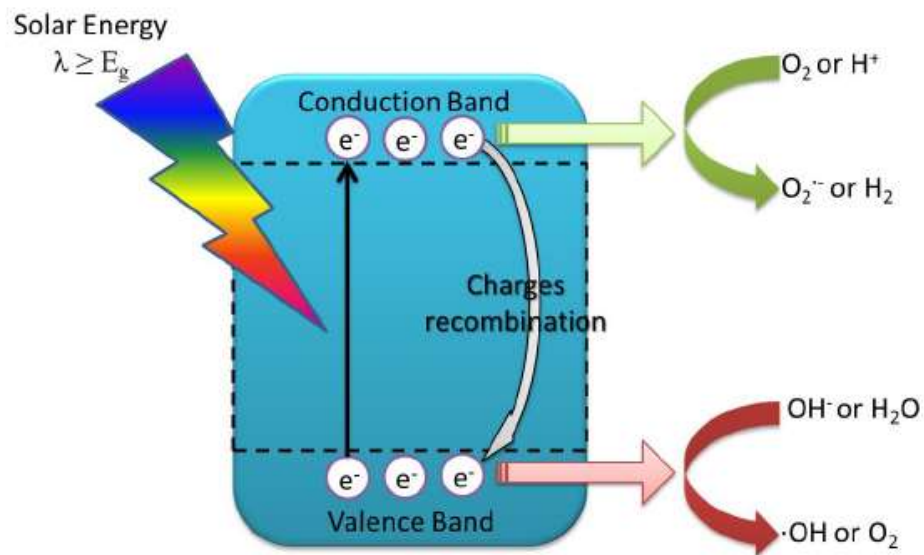
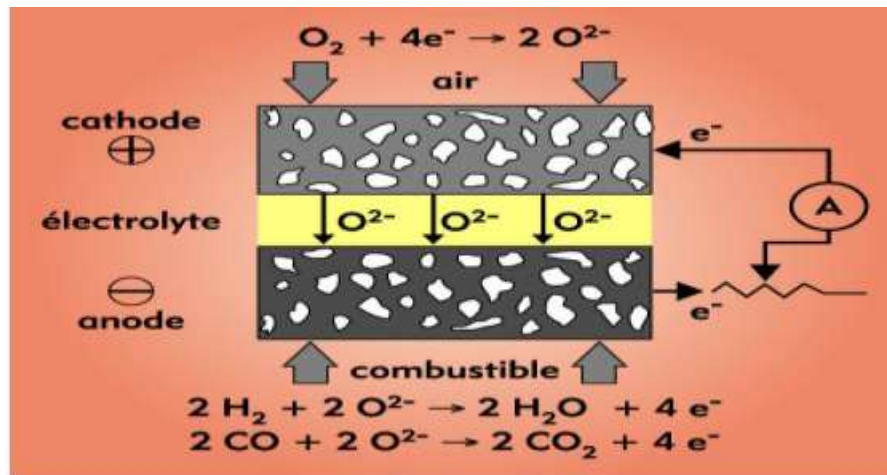


Figure I.7 : Schéma illustrant le principe de photo-catalyse.

I.2.6.b Piles à combustible à oxyde solide (SOFC):

L'une des caractéristiques clés dans le développement de matériaux pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), c'est la grande polyvalence de la structure pérovskite ce qui

permet d'utiliser différents dopages pour obtenir une variété des propriétés. Comme indique la (Figure. I.8), Le principe de fonctionnement d'une SOFC est basé d'une part sur la réduction Electrochimique de l'oxygène à la cathode, ce qui conduit à la formation d'ions oxyde diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique pour atteindre le matériau d'anode où d'autre part se produit l'oxydation électrochimique du combustible (hydrogène ou hydrocarbure) avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur. [16].



Fuguer I.8 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une pile à combustible.

Initialement, des pérovskites de manganèse dopées (La_{1-x}Sr_xMnO₃) ont été utilisées comme cathodes, depuis les années 1960, mais la faible conduction ionique a forcé le développement de nouveaux matériaux basés sur des pérovskites contenant du Co et/ou du Fe. ainsi que La pérovskite Ba_{0.5},Sr_{0.5},Co_{0.8},Fe_{0.2}O₃ reste donc le matériau de cathode le plus prometteur, bien que, comme dans le cas des anodes, les pérovskites doubles soient également des matériaux alternatifs aux propriétés intéressantes.

I.3 Méthodes de synthèse:

Nous nous sommes intéressés, dans ce travail, à la synthèse des oxydes de type pérovskite utilisant différentes méthodes chimiques. L'utilisation de ces techniques chimiques a considérablement augmenté depuis quelques années en particulier, pour satisfaire les besoins des divers domaines de l'industrie et de la recherche scientifique [17]. Les méthodes d'élaboration de ces oxydes (sol-gel, co-précipitation, hydrothermal, mécano-synthèse...) influencent directement les propriétés du matériau final. Notre objectif est de préparer des matériaux:

- ✓ faciles et rapides à synthétiser.
- ✓ dont les propriétés sont optimisées et spécialement les nanomatériaux.
- ✓ dont les coûts des matières premières et de fabrication sont maîtrisés.

✓ respectant les normes environnementales.

I.3.1 Synthèse par voie chimique (liquide) :

Les processus les plus courants sont: sol-gel, co-précipitation, hydrothermal.

I.3.1.a Sol gel:

Le procédé sol-gel présentant dans(**la figure I.9**) est une voie chimique utilisée pour synthétiser des matériaux vitreux ou céramiques à des températures relativement basses, sur la base d'une Chimie humide qui implique la préparation d'un sol, la gélification du sol et l'élimination du liquide présent dans les fines particules [18].:

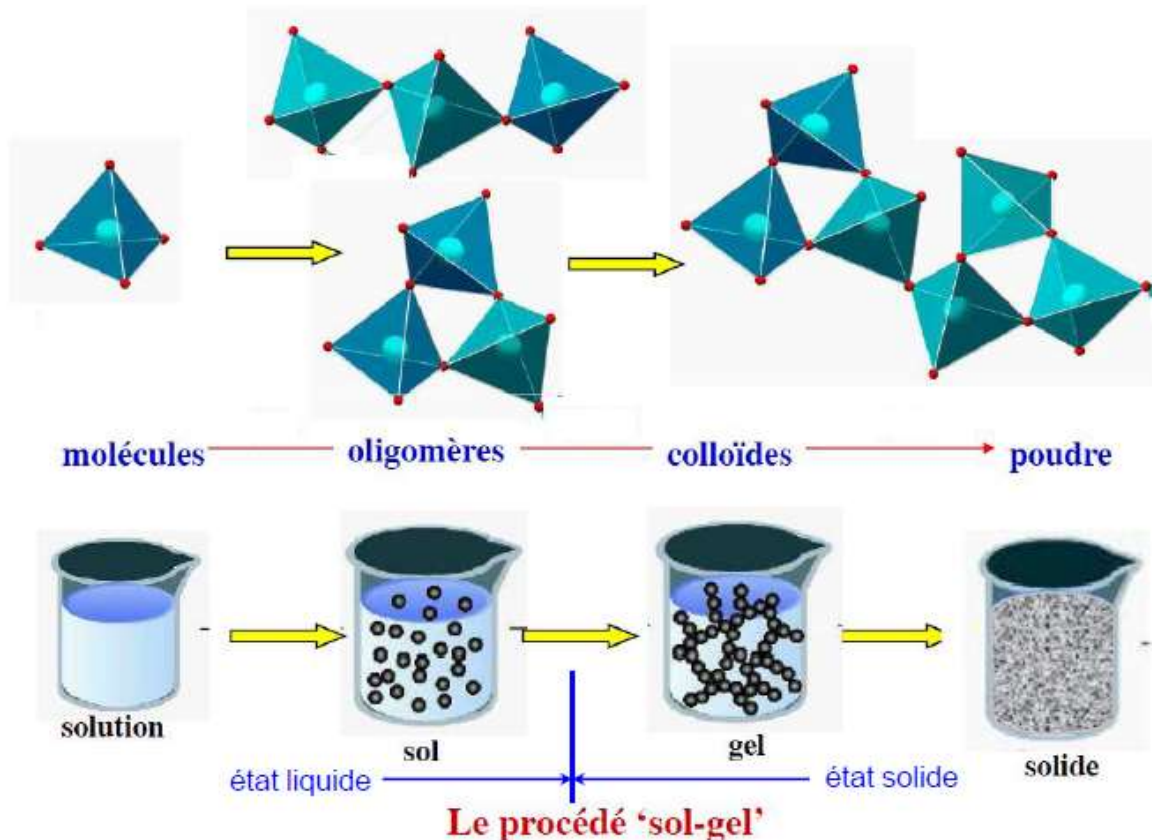


Figure I.9 : Procédé sol-gel.

Les avantages de cette technique sont [18]. :

- ✚ Meilleur contrôle de la structure, notamment de la porosité et de la taille des particules.
- ✚ Des gammes de composition étendues : elle permet de fabriquer n'importe quelle composition d'oxyde, ainsi que la production de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques.

- ✚ Consommation d'énergie réduite : il n'est pas nécessaire d'atteindre la température de fusion, car la structure du réseau peut être obtenue à des températures relativement basses.
- ✚ Pas besoin d'équipement spécial ou coûteux.

Pour les inconvénients :

- Le coût des précurseurs.
- L'obtention de grandes pièces (des agglomérats).
- Difficile d'éviter la porosité résiduelle et les groupes OH [18].

I.3.1.b Co-précipitation:

Cette méthode est généralement appliquée pour obtenir des complexes chimiques tels que les oxydes mixtes. Elle consiste à préparer des solutions des différents précurseurs, qui sont généralement des nitrates puis à provoquer la précipitation par l'ajout d'une base forte du type ammoniacale ou soude ou bien grâce à un composé de type urée qui conduit à la formation d'hydroxydes ou de carbonates sous la forme des poudres. C'est une méthode relativement économique du fait des précurseurs de faible coût mais elle ne permet pas, ordinairement, de contrôler la morphologie des poudres obtenues, ni d'accéder à des mises en formes particulières telles que les films minces [19].

I.3.1.c Synthèse solvo ou hydrothermal:

Hydrothermal c'est un terme introduit par un géologue (*Murchison*) en 1840 définissant "l'action de l'eau à température et pression élevées... conduisant à la formation de diverses roches et minéraux". D'autre part, le terme solvothermal utilisé particulièrement pour décrire une réaction entre différents précurseurs en présence d'un solvant (aqueux = hydrothermal ou non aqueux = solvothermal) dans un milieu confiné « autoclave en acier inoxydable » (**Figure I.10**) à une température plus élevée que la température d'ébullition et donc une pression supérieure à la pression ambiante.

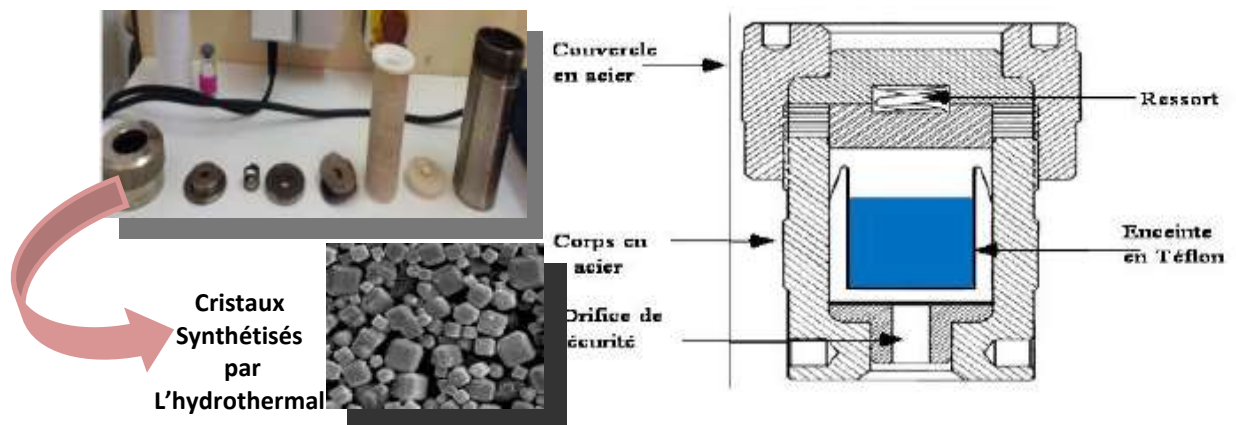


Figure I.10: Photo du dispositif d'un autoclave.

Dans cette méthode, la synthèse mène directement (à basse température (<250 °C)) évitant l'étape de calcination. Elle présente d'autres avantages supplémentaires tels que les faibles coûts d'instrumentation, de précurseurs et d'énergie. Les produits possèdent une bonne homogénéité chimique, géométrique et elles sont très peu agglomérées. Par contre, certains précurseurs, non solubles, ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres. De plus, le maintien d'une pression est un inconvénient majeur de ce procédé [17].

I.3.2 Synthèse par voie solide :

Cette voie "solide" consiste à faire réagir des précurseurs métalliques, en particulier les oxydes, intimement mélangés à très haute température. Le protocole expérimental relativement simple à mettre en œuvre puisqu'il permet l'obtention des phases considérées en une seule étape, c'est un protocole économique, c'est pourquoi c'est le plus utilisé en milieu industriel [20]. Il présente pourtant des inconvénients comme :

- ✚ Pas de contrôle morphologique.
- ✚ répartition inhomogène des éléments (ségrégation).
- ✚ formation de poudres uniquement.

I.4 Techniques de caractérisation:

I.4.1 Diffraction de rayons X sur poudre:

La méthode de diffraction de rayons X sur poudre **DRX** a été inventée en 1916 par *Depayet Scherer* en Allemagne, et par *Hull* aux États-Unis en 1917. Cette technique permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein de l'échantillon et aussi de revenir à la structure du système analysé (paramètres de réseau, coordonnées atomiques, taille des cristaux), et de déterminer la pureté de l'échantillon. Il permet également l'identification de phases inconnues (organiques ou inorganiques) et de matériaux fins, ainsi que les poly cristallins.

Le principe général de cette méthode consiste à exposer un composé poudreux à un faisceau de rayons X monochromatiques et à résumer le spectre de diffraction qu'il émet. Les rayons X diffusés se chevauchent, donc l'intensité a un maximum dans certaines directions, et ici présente le phénomène de "diffraction". L'intensité détectée est enregistrée à la fin en fonction de l'angle de déviation 2θ (**figure I.11**). Les angles de déviation correspondant aux interférences constructives, sont donnés par la loi de Bragg [21].

$$2d_{hkl}\sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{I.2}) \text{ Où}$$

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

θ : angle de diffraction

n : Ordre de réflexion

d_{hkl} : distance interoculaire caractérisant une famille de plans repérés par les indices de Miller h, k, l .

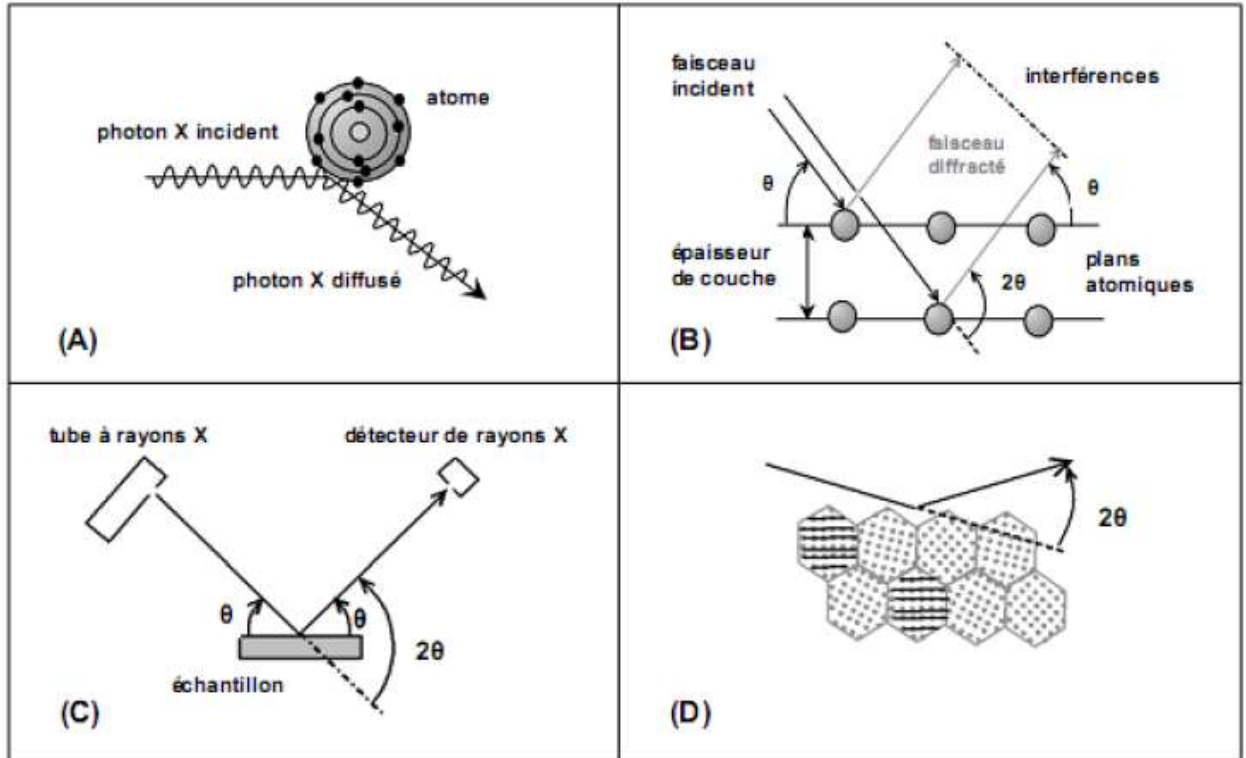


Figure I.11 :(A) Diffusion des rayons X par un atome. (B) Principe de la diffraction des rayons X. (C). Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) Grains diffractant dans une poudre.

I.4.2 Spectroscopie infrarouge :

La technique de **F.T.I.R** (Infrarouge à transformée de Fourier) est exposée l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, C'est une méthode directe et selon la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, elle permet d'effectuer une analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Donc, exclusivement, cette technique permet d'observer les différentes bandes d'absorption des produits étudiés. [22].

I.4.3 Spectroscopie UV-visible :

I.4.3.a Définition:

La spectroscopie **UV-visible** permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon, mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral.

Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique.

I.4.3.b Principes de la mesure caractéristique principale :

Principalement, la technique de spectroscopie UV-visible est une analyse qu'étudie les propriétés de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'une spectroscopie qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie [23]. (**Figure I.12**).

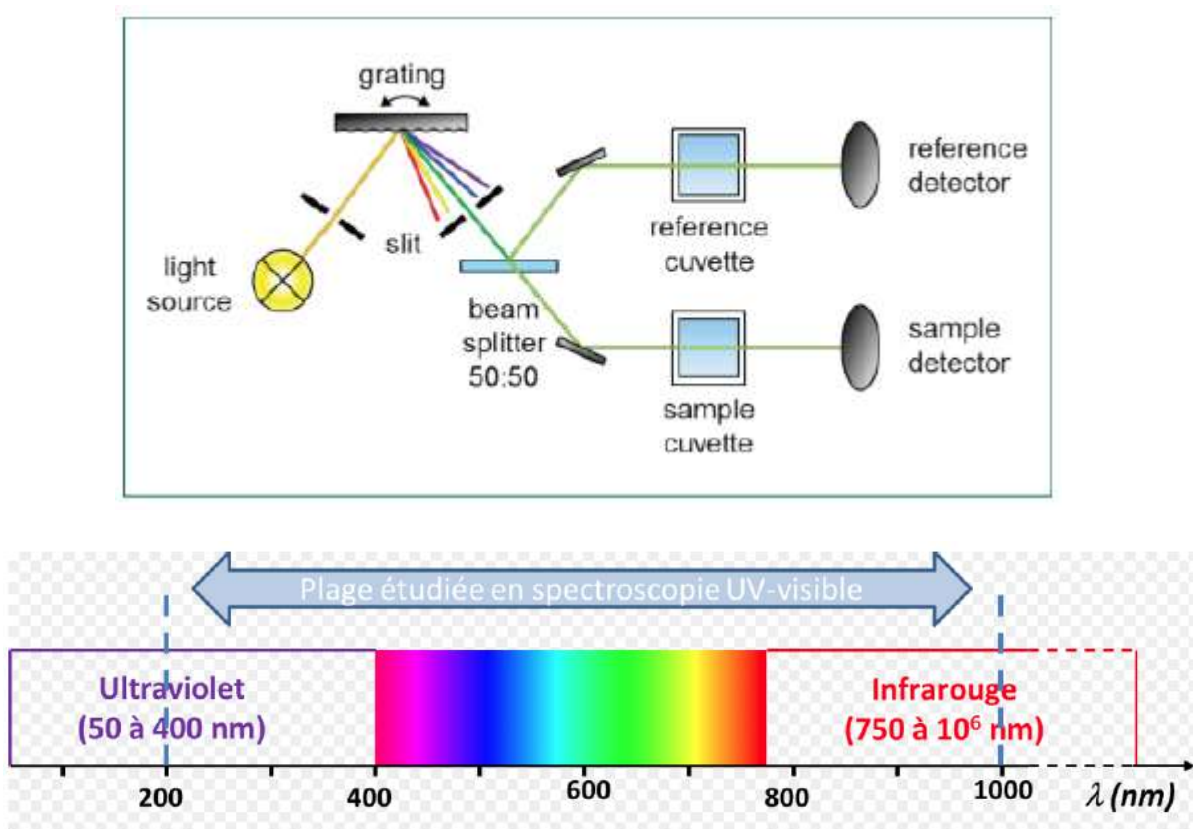


Figure I.12 : Principe de la spectroscopie UV-Visible.

Partie II

Synthèse et caractérisation des
pérovskites

$\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

II.1 Introduction :

Le travail expérimental présenté dans cette partie porte en particulier, sur la synthèse et la caractérisation de quelques composés de type pérovskite « bimétallique » et spécialement les chromites. Les deux systèmes choisis à base de Chrome-Lanthane dopés par Cobalt sont $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). L'élaboration de ces oxydes mixtes, dépend fondamentalement à la nature des cations A et B, et de leur état de valence, ce qui influence la stabilité de la structure pérovskite.

Donc, dans cette partie nous présentons la synthèse (par voie Sol-gel), la caractérisation (DRX) et l'étude des propriétés optiques (FTIR et UV. Visible) des composés désirés à base de Chromate.

II.2. Matériels et méthodes:

II.2.1. Matériels et produits utilisés pour la synthèse :

II.2.1.1 Matériels utilisés :

Initialement, tous les oxydes pérovskites dans nos expériences ont été synthétisés par la méthode sol-gel en solution colloïdale. Plusieurs méthodes de synthèse de ces oxydes ont été présentées dans la littérature, ce qui conduit à l'obtention des différentes compositions en fonction de certains paramètres tels que la concentration, le solvant...etc.

Dans ce travail, les matériels utilisés pour la synthèse et la caractérisation des oxydes Chromites de type pérovskite sont: étuve, agitateur magnétique, bain sonore, les verreries (Becher, amortie...etc.) et un four tubulaire pour le traitement thermique suivant des conditions spécifiques.

a. Four tubulaire :

Il est équipé d'un tube de travail qui sert en même temps de support des fils de résistance. Le tube de travail fait ainsi partie intégrante du système de chauffage du four, ce qui présente l'avantage d'obtenir une grande rapidité de la montée en température. Les fours tubulaires sont disponibles pour **1100 °C** et **1300 °C** dans le *laboratoire physico-chimie des matériaux LPCM (figure II.1)*. Les deux modèles sont conçus pour une utilisation horizontale. Il est caractérisé donc :

- Carcasse en tôles structurées en acier inoxydable.
- Diamètre intérieur du tube de 30 mm, longueur chauffée de 200 mm.
- Tube de travail en matériau C 530 avec deux bouchons en matériau fibreux en standard.
- Thermocouple de type K (1100 °C), fonctionnent silencieux du chauffage avec relais statiques

- Fils de résistance directement enroulés sur le tube de travail, autorisant une montée en température très rapide.



Figure II.1 : Four tubulaire.

b. Conditions de traitement thermique :

Les poudres amorphes ainsi formées dans nos expériences, subissent un traitement thermique à différentes températures de 600°C, 800°C et 1000°C, dans le but d'avoir des composés bien cristallisés. Les conditions de traitement sont montrées dans la figure suivante:

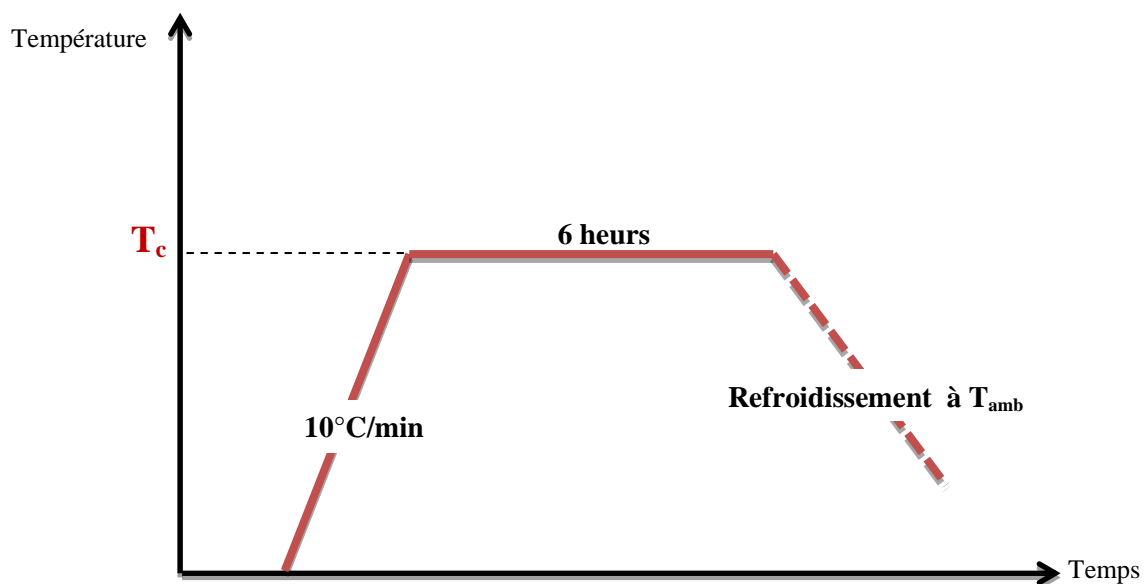


Figure II.2: diagramme de traitement thermique.

II.2.1.2 Produits utilisés :

Tous les produits chimiques utilisés comme précurseurs dans ces expériences sont sans aucune purification. Ces produits sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.1: Les produits utilisés pour la synthèse.

produits	
Précurseurs	Solvants
Nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (291.03 g/mol) 99%	Acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (210.14 g/mol) 99% L'eau distille, éthanol absolu (96%)
Nitrate de Chromium $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (400.15g/mol) 99%	
Nitrate de lanthan $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99%	

II.2.2 Méthodes et techniques de caractérisation utilisées:

II.2.2.1 Diffraction de rayons X sur poudre (DRX) :

Afin de vérifier la cristallinité des différentes poudres du $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ et $\text{LaCo}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ « type pérovskite », les analyses par diffraction de rayons X sur poudre ont été effectuées suivant les conditions de diffraction illustrées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Conditions de DRX.

Type de diffractomètre de DRX	Philips PW 3830
Temps de traitement (min)	20
Le pas	0.002
La longueur d'onde λ	1.7889 Å
Type de longueur d'onde prévu	$\text{K}\alpha_1$
2θ	20-90
La haute tension de l'anticathode	45 kV
L'intensité dans le filament de l'anticathode	40 mA

II.2.2.2 Analyse FTIR :

Tous les analyses FTIR ont été effectuées sur un spectromètre FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) 'Jasco FT/IR-4200' de laboratoire physico-chimie des matériaux LPCM « université de Laghouat » (**figure II.3**), dans le domaine $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$.



Figure II.3: Spectromètre Jasco FT/ IR-4200 (LPCM université de Laghouat).

🔪 Préparation des échantillons pour l'analyse :

Un mélange de poudres bien broyé (échantillon – K Br) a été réaliser à l'aide d'un mortier en Agathe, puis placer dans une pastilleuse et mener à une pression **60 bars** pendant **2 min**. la pastille en suit placée dans un support adapté au spectromètre et le spectre est enregistré en suivant les instructions sur l'appareil comme indique la figure II.4.

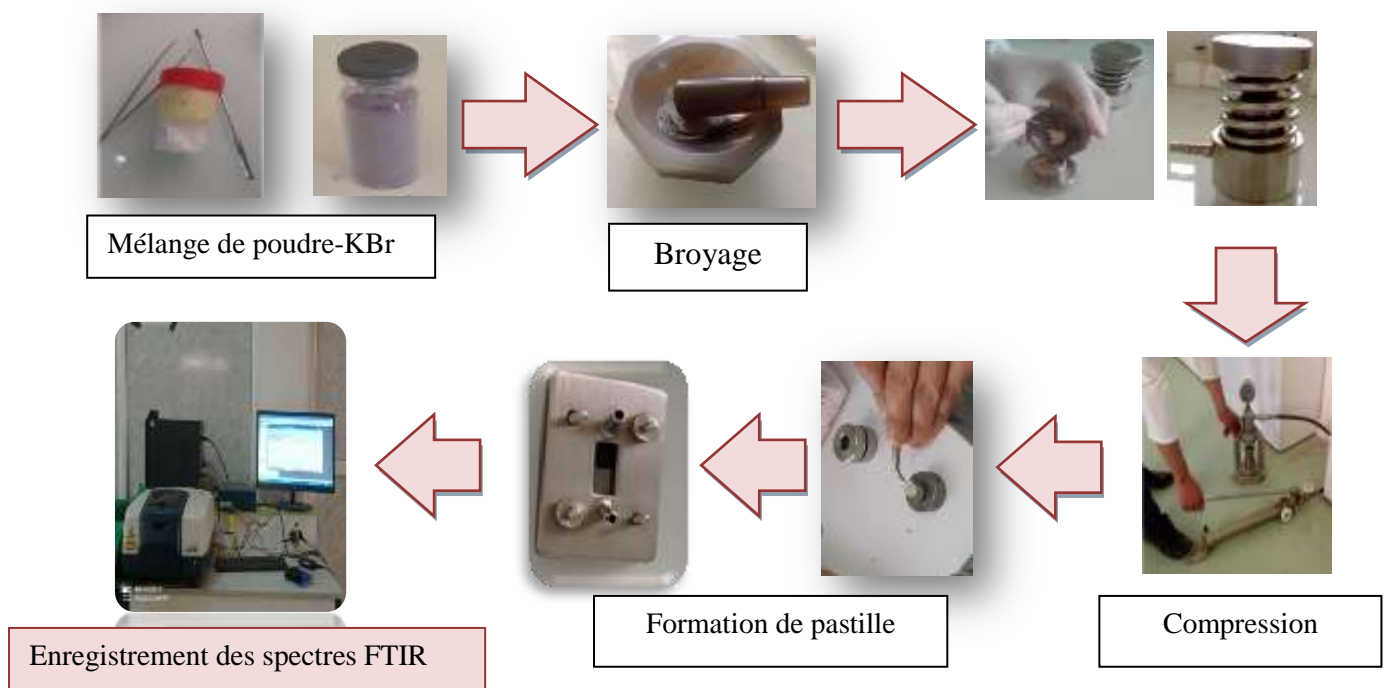


Figure II.4: Les étapes de préparation de l'échantillon pour l'analyse FTIR.

II.2.2.3 Analyse UV. Visible :

Les analyses ont été effectuées au laboratoire pédagogique (département de sciences de la matière) sur un spectromètre UV. Visible ‘**SP3000 nano optima**’. Toutes les solutions ont été préparées en suspension avec une concentration de $C=0.3g/l$, utilisant l’eau distillée comme solvant, et en suivant les étapes présentées dans la figure **II.5**.

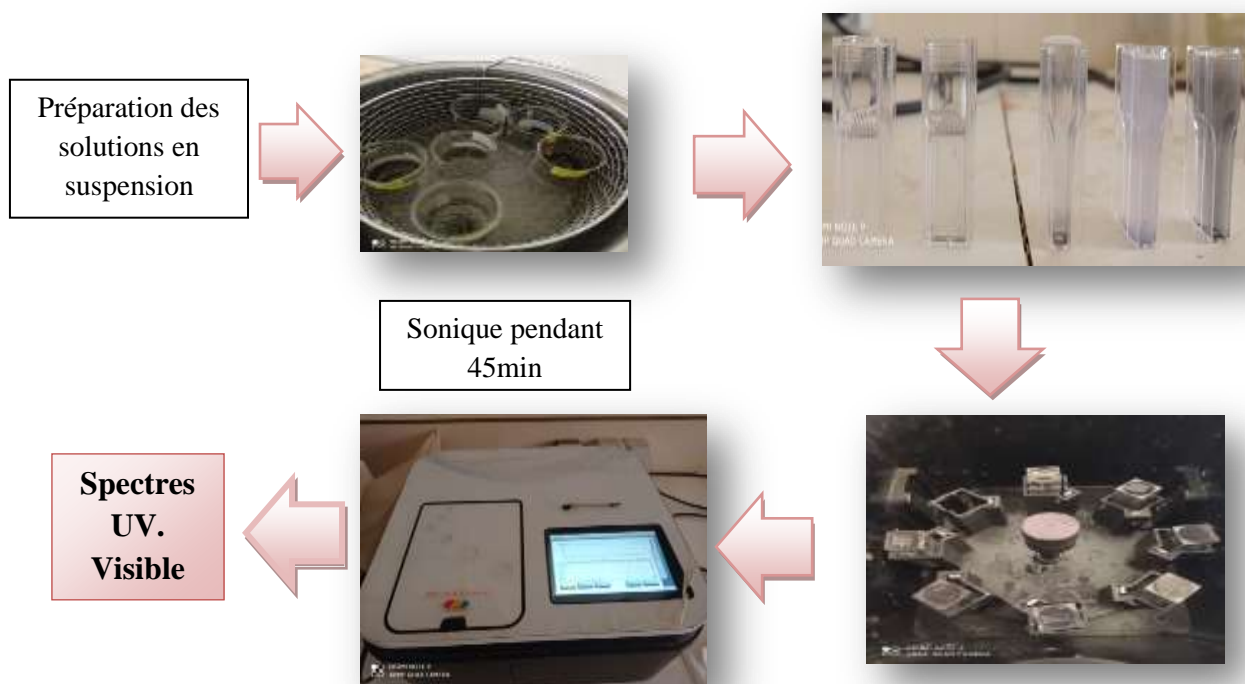


Figure II.5 : Les étapes de préparation des solutions en suspension pour l'analyse UV.V.

II.3. Protocole expérimental :

Notre protocole expérimental consiste à utiliser le procédé Sol-gel, en particulier la méthode de Citrate. Cette méthode de préparation a été largement utilisée dans la littérature, dans cette méthode en utilisant l'acide citrique comme un agent complexant à l'objectif de complexer les différents cations métalliques des précurseurs. Par ailleurs, le principe de notre synthèse comporte à mélanger trois solutions de : nitrate de Lanthane, nitrate de Chrome et nitrate de Cobalt pour former initialement une solution mère, les étapes ainsi suivies dans ce protocole sont détaillées dans les points suivants:

- Préparer séparément trois solutions de : nitrate de Chrome, nitrate de Lanthane et nitrate de Cobalt, de volume 10 ml, en utilisant l’eau distillée comme solvant avec les rapports molaires indiqués dans **le tableau (II.3)**.

- Mélanger les 3 solutions pour former une solution mère.
- Préparer une solution d'acide citrique avec un rapport molaire précisé, qui est ensuite ajouté goutte à goutte à la solution mère sous l'agitation thermique à 80°C jusqu'à la formation du gel.
- À la fin, sécher le gel dans une étuve à 80°C pendant 24h puis broyer à fin d'obtenir des poudres fines qu'ont été ensuite calcinées dans un four tubulaire à but d'obtention des phases bien cristallisées. L'organigramme dans **la figure II.6** regroupe tous ces étapes.

Tableau II.3 : Les rapports molaires des précurseurs utilisés dans les différentes expériences.

LaCr_{1-x}Co_xO₃					
Expérience	X	Co(NO₃)₂.6H₂O (mol)	Cr(NO₃)₂9H₂O (mol)	La(NO₃)₂H₂O (mol)	Résultats théoriques
1	0	0	2 10⁻³	2 10⁻³	LaCrO₃
2	0.2	0.4 10⁻³	1.6 10⁻³		LaCr_{0.8}Co_{0.2}O₃
3	0.4	0.8 10⁻³	1.2 10⁻³		LaCr_{0.6}Co_{0.4}O₃
4	0.5	10⁻³	1 10⁻³		LaCr_{0.5}Co_{0.5}O₃
5	0.6	1.2 10⁻³	0.8 10⁻³		LaCr_{0.4}Co_{0.6}O₃
6	0.8	1.6 10⁻³	0.4 10⁻³		LaCr_{0.2}Co_{0.8}O₃
7	1	2 10⁻³	0		LaCoO₃
La_{1-x}Co_xCrO₃					
Expérience	X	Co(NO₃)₂.6H₂O (mol)	Cr(NO₃)₂9H₂O (mol)	La(NO₃)₂H₂O (mol)	Résultats théoriques
1	0	0	10⁻³	10⁻³	LaCrO₃
2	0.1	0.1 10⁻³		0.9 10⁻²	La_{0.9}Co_{0.1}CrO₃
3	0.2	0.2 10⁻³		0.8 10⁻³	La_{0.8}Co_{0.2}CrO₃
4	0.3	0.3 10⁻³		0.7 10⁻³	La_{0.7}Co_{0.3}CrO₃
5	0.4	0.4 10⁻³		0.6 10⁻³	La_{0.6}Co_{0.4}CrO₃
6	0.5	0.5 10⁻³		0.5 10⁻³	La_{0.5}Co_{0.5}CrO₃

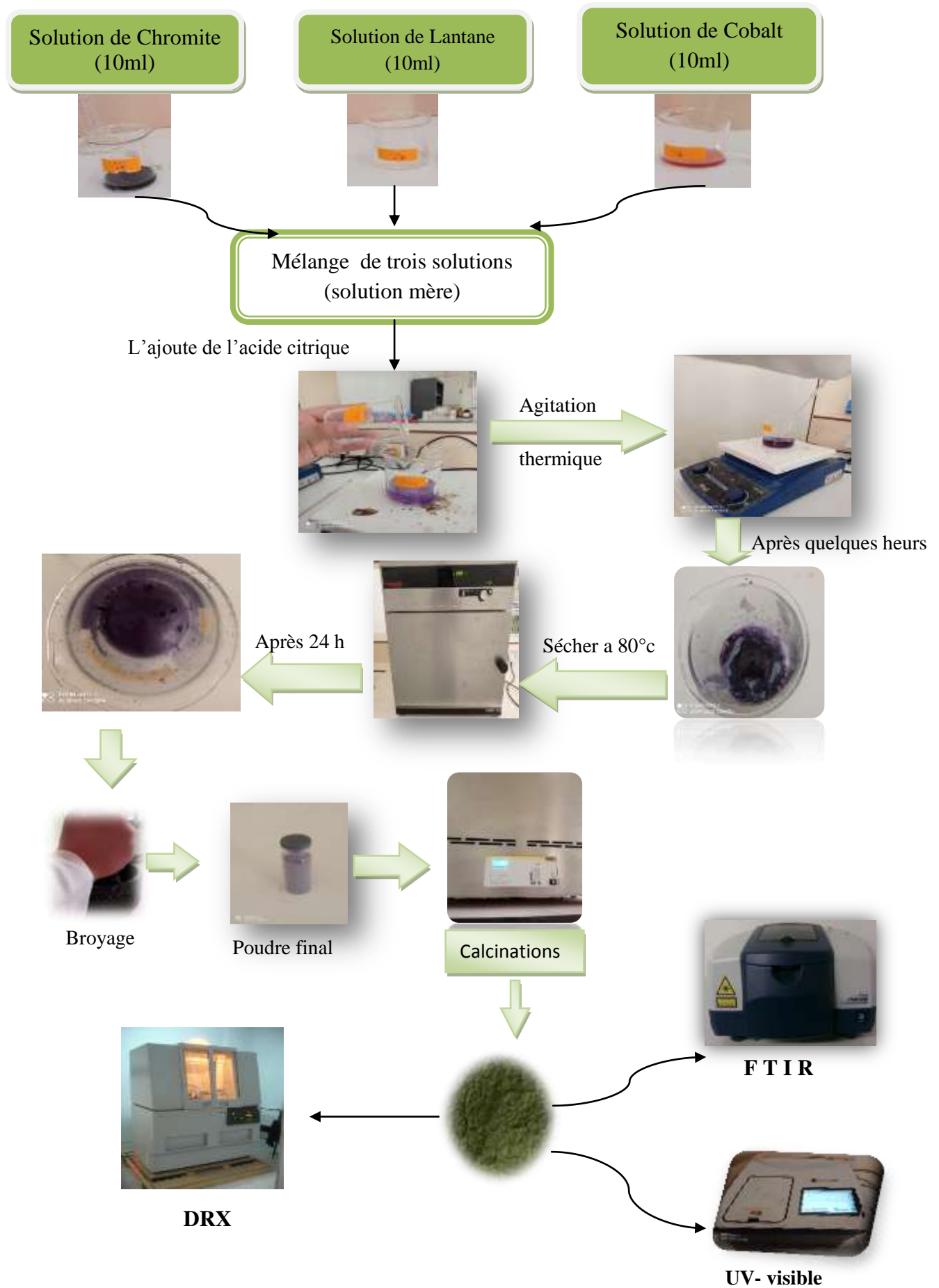


Figure II.6: Protocole expérimental.

Les poudres ainsi obtenues ont été par la suite dispersées dans l'éthanol absolu (**figure II.7**), puis séchées à nouveau, à fin d'éviter le phénomène d'agglomération après la calcination à différentes températures.



Figure II.7: La dispersion des différentes poudres.

De ce fait, les poudres finales obtenues du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ avec $x= 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$, et du système $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ avec $x= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$, sont présentées dans les figures **II.8** et **II.9** respectivement.



Figure II.8: différentes poudres du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.



Figure II.9: différentes poudres du système $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$.

II.4 Résultats et discussion :

II.4.1 Caractérisation par DRX :

La caractérisation a été faite seulement pour les poudres des échantillons du composé LaCrO_3 (de système : $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ avec $x=0$) calcinées à différentes températures (600, 800 et 1000°C). Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de ces échantillons avec celui de la poudre sans calcination sont présentés dans la figure (II.10).

Comme indique la figure II.10, on observe :

- ☞ D'une part, l'existence d'une phase amorphe produite sans calcination, cette phase a été bien cristallisée à température de 600°C.
- ☞ D'autre part, la cristallisation croissant lorsque la température de calcination augmente.

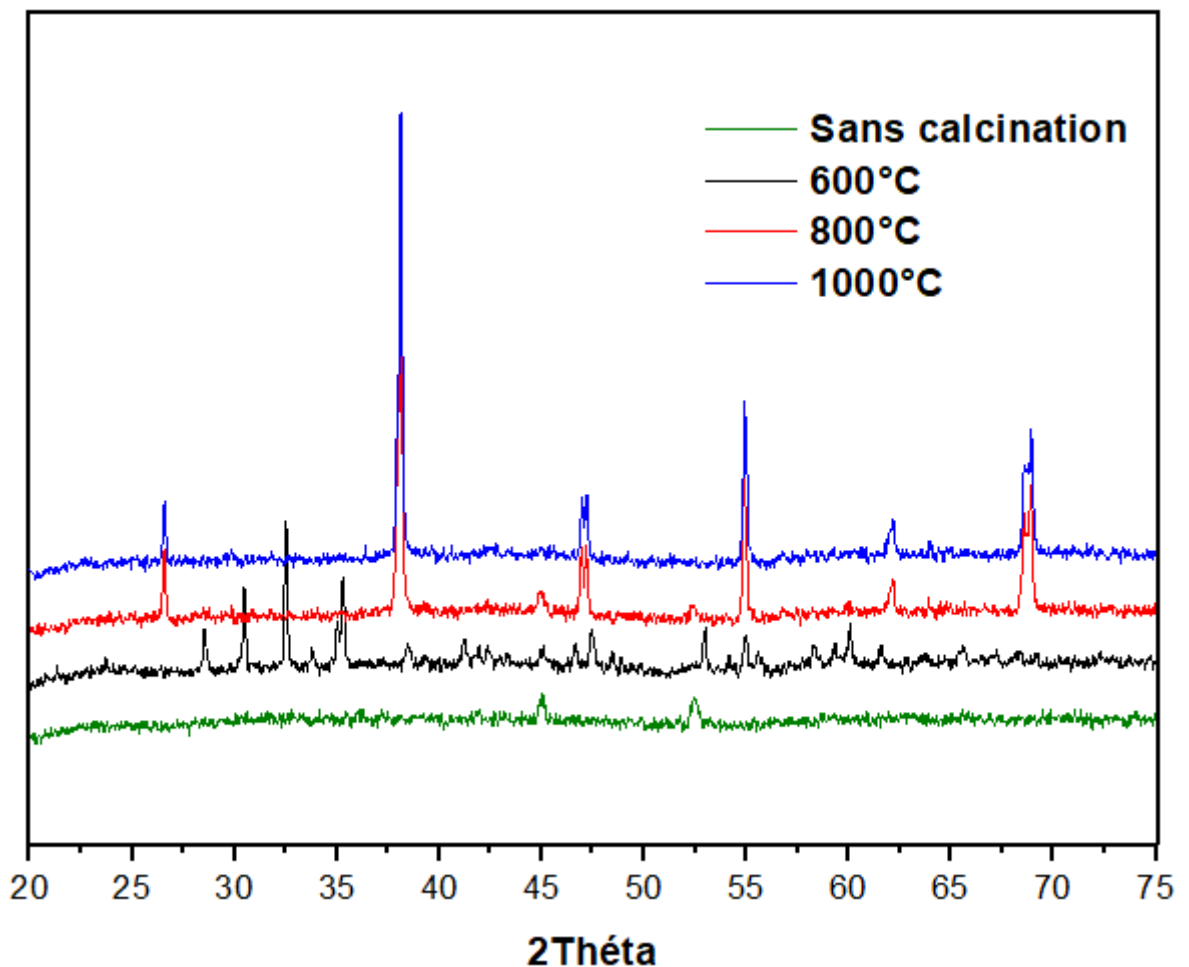


Figure II.10 : Diffractogrammes des poudres de système : $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ avec $x=0$, calcinées à différentes températures.

Par ailleurs, la comparaison entre les trois spectres de 600, 800 et 1000°C, montre la cristallisation de deux phases différentes. La figure **II.11 (a)** représente le diffractogramme de poudre de la phase obtenue à 600°C, comparé au celui de la fiche ICSD (n°: #81938), elle a été bien identifiée comme étant le tétra-chromate de Lanthane LaCrO_4 [24]. Cette phase cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P121/n1$ et avec les paramètres de maille suivants: $a = 7,041 \text{ \AA}$; $b = 7,237 \text{ \AA}$; $c = 6,693 \text{ \AA}$ et $\beta = 104,94^\circ$.

La comparaison entre le diffractogramme de la poudre calcinée à 1000°C et celui de la fiche ICSD (n°: #9938) (Figure **II.11 (b)**), montre la cristallisation de phase LaCrO_3 orthorhombique de type **pérovskite** avec le groupe d'espace pbnm [25], et les paramètres : $a = 5,514 \text{ \AA}$; $b = 5,478 \text{ \AA}$; $c = 7,752 \text{ \AA}$ et $\beta = 90$.

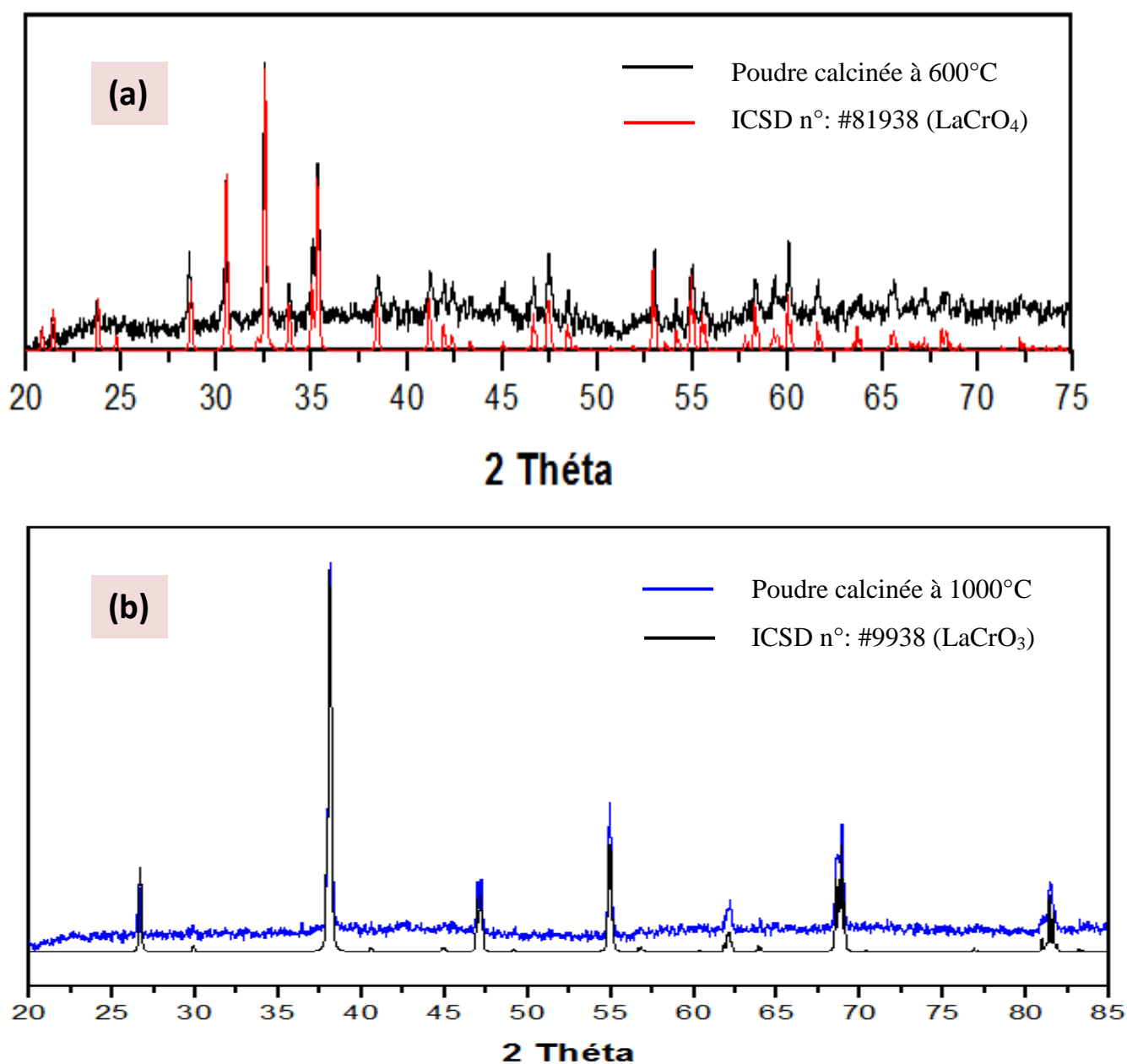


Figure II.11 : Diffractogrammes théorique et expérimental : **(a)** de LaCrO_4 (poudre calcinée à 600°C), **(b)** de LaCrO_3 (poudre calcinée à 1000°C).

II.4.2 Analyse FTIR :

L'analyse infrarouge des différents composés du système $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ avec $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$, et du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ avec $x=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$, a été effectuée sur un spectromètre **Jasco FT/IR-4200** dans un domaine spectral compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , en utilisant la technique de FTIR en mode transmission, afin d'identifier l'existence de diverses bandes vibrationnelles. Les spectres ainsi obtenus sont montrés dans les figures **II.12** et **II.13** Ces spectres fournissent des informations sur la géométrie moléculaire, et les interactions intermoléculaires existant dans les composés de ces deux systèmes.

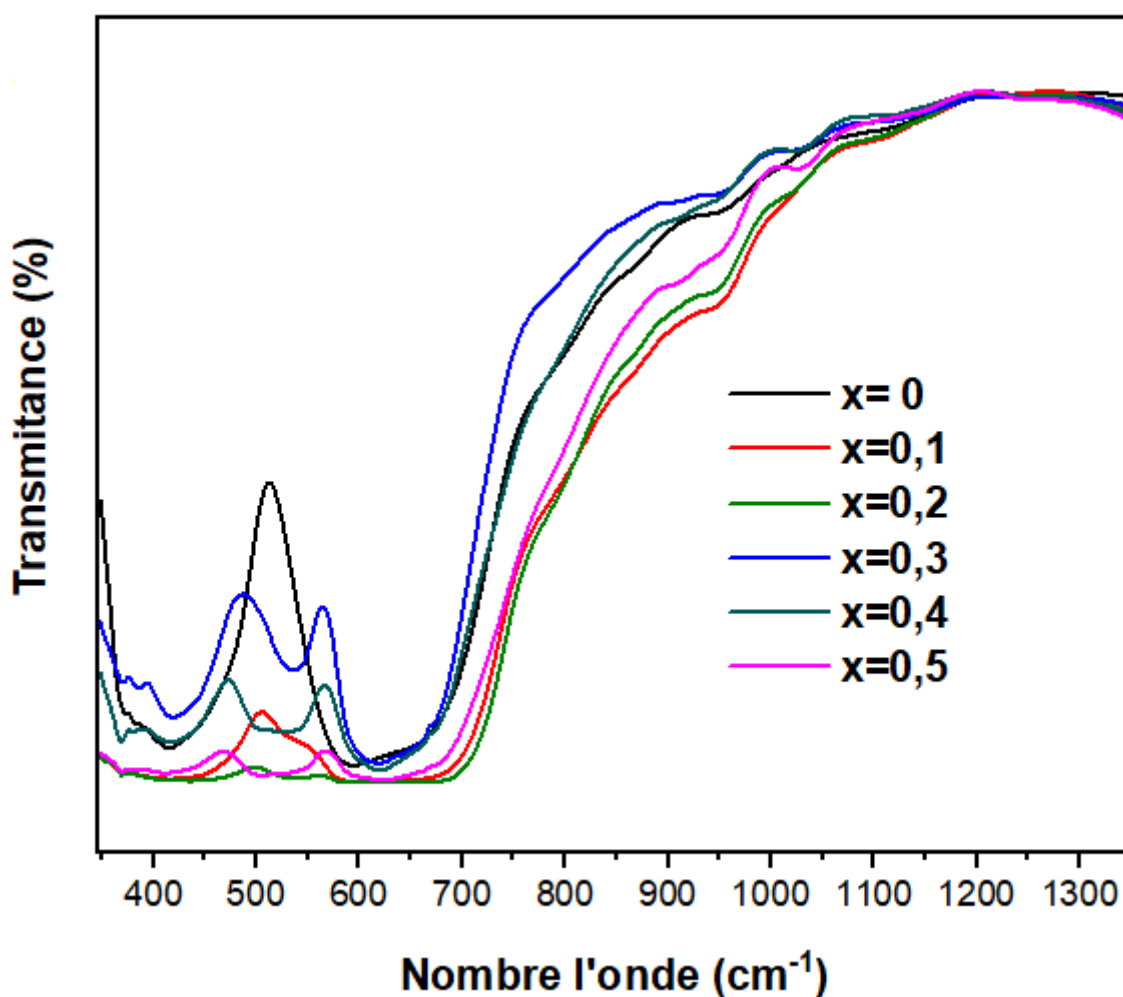


Figure II.12 : spectres FTIR des poudres du système $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$, avec $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$.

Pour le système $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), tous les échantillons présentent des bandes proéminentes autour de 400-700 cm^{-1} qui confirment davantage la formation des phases $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) de la famille pérovskite (**figure II.12**). Pour LaCrO_3 ($x=0$), La bande vibratoire à 610 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement de Cr-O et la bande à 420 cm^{-1} est attribuée à la vibration de flexion (déformation) O-Cr-O [26].

Le dopage de Co dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{CrO}_3$, déplace ces bandes légèrement vers les valeurs plus élevées de nombre d'onde, comme le présente clairement dans la figure II.12. À titre d'exemple, la bande à 610 cm^{-1} pour le LaCrO_3 primitif est passée vers 630 cm^{-1} pour l'échantillon de $x=0.5$, ce décalage est peut-être dû à la moindre masse atomique du Co par rapport au La.

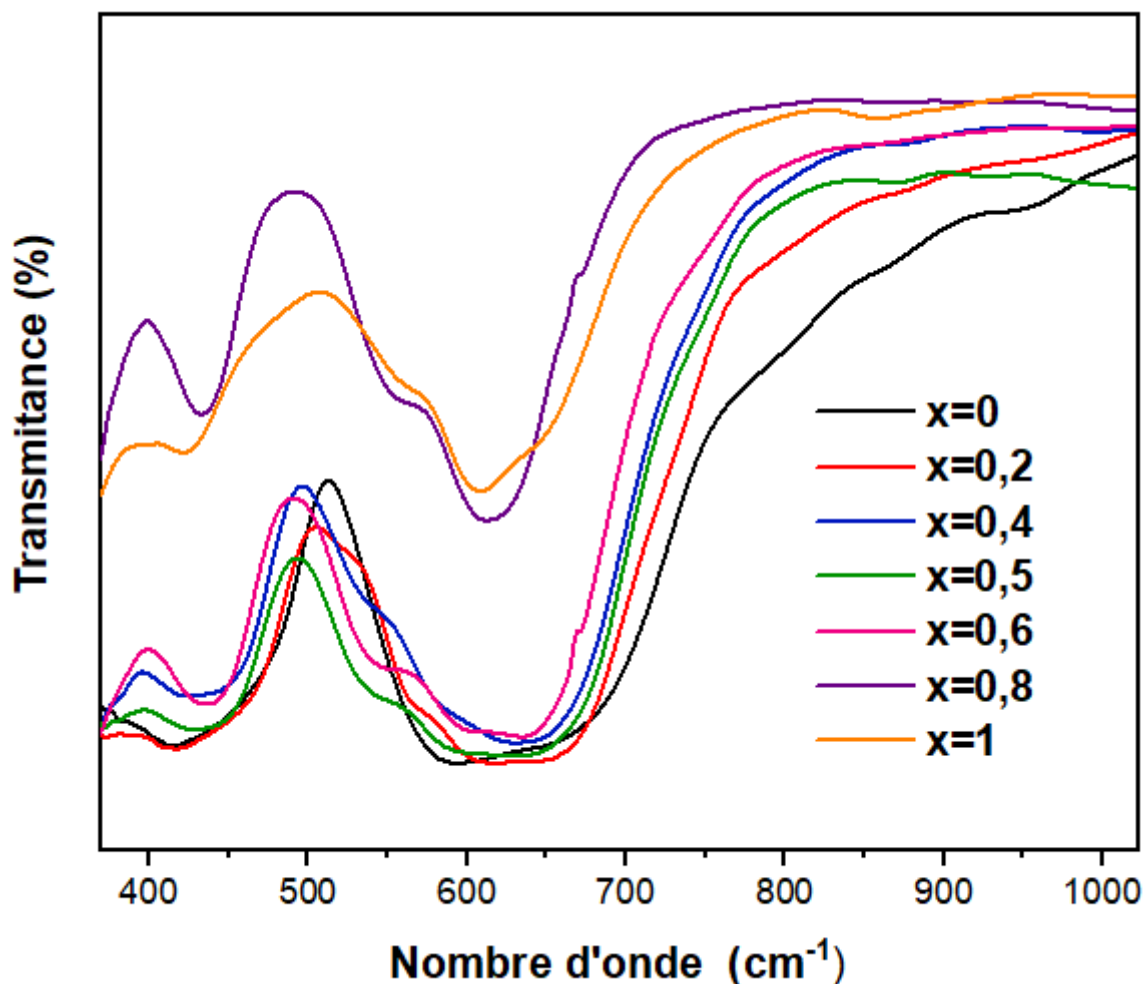


Figure II.13 : spectres FTIR des poudres du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, avec $x=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$.

Comme indique la figure II.13, on observe pour tous les 7 échantillons du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ avec $x=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$, la présence de deux groupes de bandes, le premier vers $400\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ et l'autre (les bandes sont plus intenses et plus larges) vers $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Ces deux groupes de bandes liés à l'ensemble des différentes vibrations de flexion (déformation) O-Cr-O et d'étirement de Cr-O respectivement, ce qui confirme aussi la formation des phases pérovskites.

II.4.3 Analyse U.V visible :

En général, l'étude des propriétés optiques est un utile très important pour explorer la nature optoélectronique des matériaux, en particulier les études d'absorption optique, qui servent de base pour décrire la structure de bande, calcul de la bande interdite et aussi d'autres constantes optiques de ces matériaux [27]. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'absorption optique de quelques oxydes pérovskites dopés au Co dans la région ultraviolet-visible (UV/Vis). Afin d'examiner l'influence de ce dopage sur les propriétés d'absorbance optiques de ces échantillons du système $(La_{1-x}Co_xCrO_3)$ et système $(LaCr_{1-x}Co_xO_3)$, leurs spectres d'absorption ont été analysés comme le montre les figures II.14 et II.15.

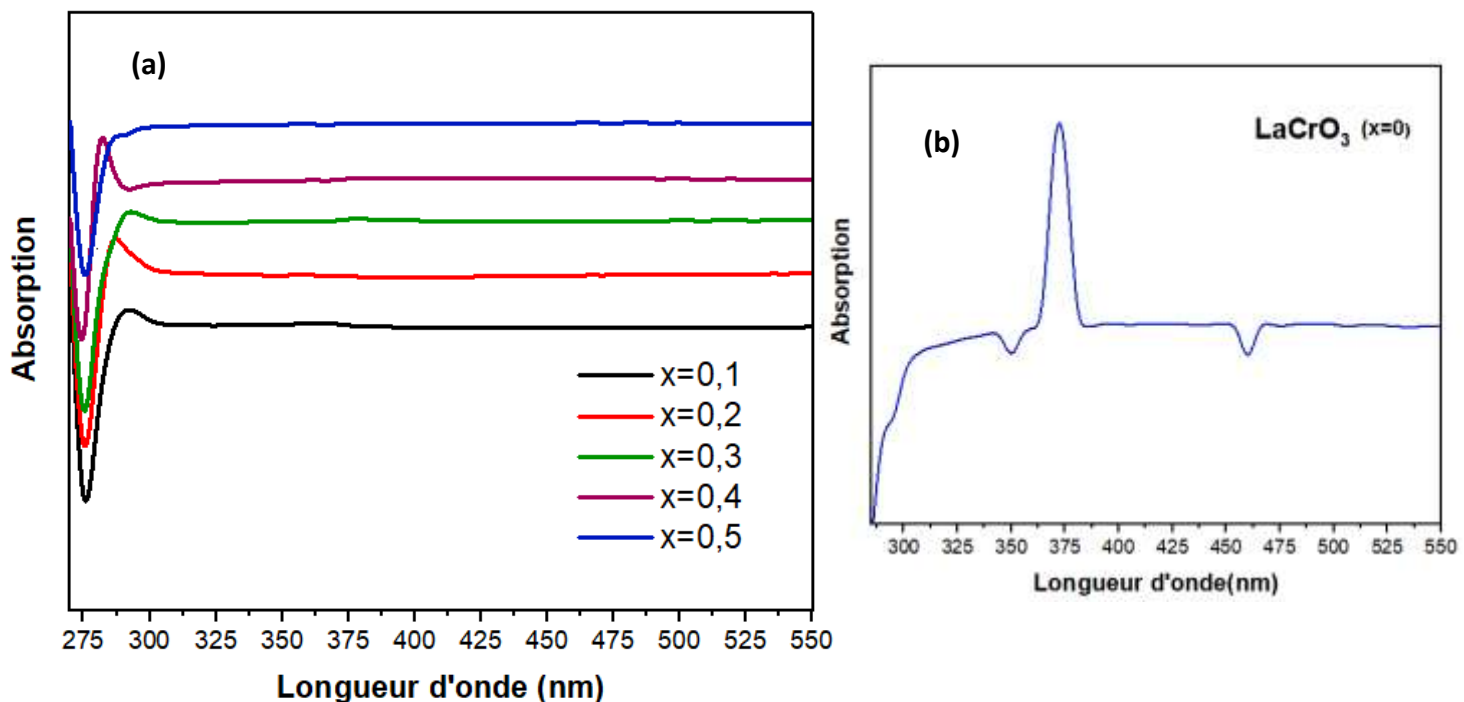


Figure II.14 : spectres UV. Visible des poudres du système $La_{1-x}Co_xCrO_3$, (a) pour les valeurs de $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$, (b) pour $x=0$.

Comme le présente la figure II.14 (b), le spectre d'absorption de $LaCrO_3$ a des pics autour de 280 nm, 374 nm et 460 nm. Les deux pics vers 280 nm et 374 nm sont liés au transfert de charge de l'ion de O^{2-} à l'ion Cr^{3+} . Alors que le pic vers 460 nm est lié à la présence des transitions du champ de ligand [28,29]. Pour les autres spectres du système $La_{1-x}Co_xCrO_3$ (figure II.14 (a)), on observe seulement les pics proches de 275-280 nm qui sont liés au transfert des charges.

- ✓ Par comparaison, dans le domaine visible (400-800 nm), l'absorbance pour les échantillons dopés a des valeurs plus élevées que celle de $LaCrO_3$, ce qui confirme l'aptitude d'être utilisés comme *photo catalyseurs*.

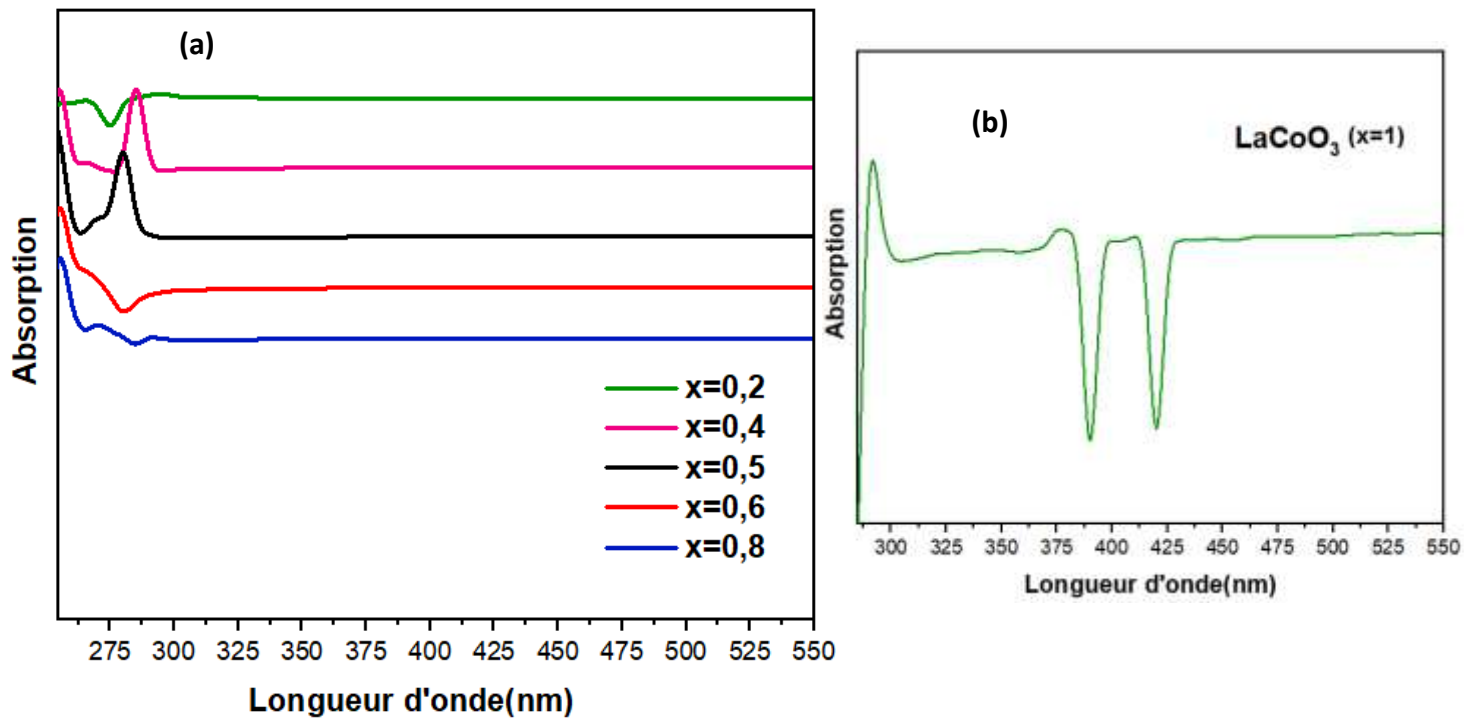


Figure II.15 : spectres UV. Visible des poudres du $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, (a) pour les valeurs de $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$, (b) pour $x=1$.

Les spectres du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ comme indique la figure ci-dessus (**figure II.15 (a)**), montre aussi l'existence des pics vers 260-280 nm qui sont liés au transfert des charges. Par contre pour le cas de LaCoO_3 (**figure II.15 (b)**), on observe la présence de deux pics l'un vers 380 nm et l'autre plus large vers 400-425 nm, liés aux transitions du champ de ligand.

- ✓ Puisque l'absorbance de la lumière dans le domaine visible (400-800 nm) pour les échantillons dopés du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ est plus élevée par rapport à l'échantillon vierge LaCrO_3 , mais inférieure à celle de LaCoO_3 , ils offrent donc, un potentiel pour être utilisés aussi comme *photo catalyseurs*.

II.5 Conclusion :

Comme résumé, ce travail a présenté deux systèmes des oxydes de type pérovskite dopée au Cobalt, leur synthèse, caractérisation et l'étude de propriétés d'absorption optique qui influe particulièrement à leur application en catalyse. La substitution partielle des cations, qui stabilise les états d'oxydation inhabituelles des composants métalliques et crée des lacunes anioniques ou cationiques au sein du réseau de la pérovskite, ce qui fait très intéressant pour les réactions d'oxydation, car les lacunes peuvent augmenter la mobilité de l'oxygène du réseau à la surface, augmentant ainsi l'activité catalytique de l'oxydation. D'autre part, si la pérovskite utilisée comme un précurseur, la substitution partielle des cations peut augmenter la réductibilité et la dispersion métallique du catalyseur.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Ces dernières années, L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Ces modifications entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés optiques de quelques composés métalliques de structure pérovskite dopés au Cobalt (Co) : $La_{1-x}Co_xCrO_3$ et $LaCo_xCr_{1-x}O_3$. Ces composés ont été synthétisés par la méthode sol-gel et caractérisés par diffractions des rayons X sur poudre. L'étude de leurs propriétés optiques a été effectuée d'une part par infrarouge pour déterminer le domaine de transparence ainsi que les différents modes de vibration et d'autre part par UV. Visible afin d'étudier l'effet de dopage à l'absorption optique de tous les composés.

Les résultats obtenus montrent que :

- ✓ La cristallisation croissant lorsque la température de calcination augmente.
- ✓ l'existence d'une phase amorphe produite sans calcination, cette phase a été bien cristallisée à température de 600°C et identifiée comme étant le $LaCrO_4$.
- ✓ La cristallisation de la phase $LaCrO_3$ ($x=0$) de type pérovskite (ortho-Chromite) à température de 800°C , cette phase cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $pbnm$, et les paramètres : $a = 5,514 \text{ \AA}$; $b = 5,478 \text{ \AA}$; $c = 7,752 \text{ \AA}$ et $\beta = 90$.
- ✓ L'analyse FTIR pour les deux systèmes $La_{1-x}Co_xCrO_3$ ($x= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) et $LaCr_{1-x}Co_xO_3$ ($x= 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) et de tous les échantillons synthétisés montre la présence des bandes proéminentes autour de $400-700 \text{ cm}^{-1}$ qui confirment davantage la formation des phases de la famille pérovskite.
- ✓ L'analyse U.V visible montre que dans le domaine visible (400-800 nm), l'absorbance pour tous les échantillons dopés de deux systèmes a des valeurs plus élevées que celle de l'échantillon vierge $LaCrO_3$, sauf l'échantillon à $x=1$ ($LaCoO_3$), ce qui confirme l'aptitude d'être utilisés comme photo catalyseurs.

Comme conclusion, on peut dire que cette substitution partielle des cations, stabilise les états d'oxydation inhabituelles des composants métalliques et crée des lacunes anioniques ou cationiques au sein du réseau de la pérovskite, ce qui fait très intéressant pour les réactions d'oxydation, car les lacunes peuvent augmenter la mobilité de l'oxygène du réseau à la surface, augmentant ainsi l'activité catalytique de l'oxydation.

À la fin de ce travail, on recommande:

- Compléter les analyses DRX de tous les échantillons.
- Ajouter une analyse MEB pour étudier la morphologie et la taille des cristallites.
- Ajouter des tests catalytiques à fin de vérifier nos résultats.

Références
Bibliographiques

Références:

- [1] Cheng, Z., Lin, J. Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *Cryst. Eng. Comm.* 2010, 12, 2646–2662.
- [2] Szuromi, Phillip, Grocholski, Brent,. Natural and engineered perovskites. *Science* 2017,358 (6364), 732–733.
- [3] Roy Roukos. Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite : cas du système $(1-x)\text{Na}_0,5\text{Bi}_0,5\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$. *Matériaux*. Thèse de doctorat. Université de Bourgogne, 2015.
- [4] V. M. Goldshmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze de Element VII, VIII, . 1927/1928.*
- [5] Galasso FS. Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds. In: Smoluchowski R, Kurti N, editors. 1st ed. Pergamon Press: New York; 1969. p. 3–49. Chapter 2.
- [6] Kuzmanovski, I., Dimitrovska-Lazova, S., Aleksovska, S.,. Classification of perovskites with supervised self-organizing maps. *Anal. Chim. Acta* 2007 , 595, 182–189.
- [7] Peña MA, Fierro JLG. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews*. 2001;101:1981–2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.10.168.
- [8] Niu, Guangda, Guo, Xudong, Wang, Liduo, 2015. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *J. Mater. Chem.* 2015, A 3 , 8970–8980.
- [9] Kim, J.K., Kim, S.S., Kim, W.-J., 2005. Sol–gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO_3 . *Mater. Lett.* 2005 , 59, 4006–4009
- [10] Eman ,ASSIREY, Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application, *Saudi Pharmaceutical Journal*, 2019, 27.6, 817-829.
- [11] Ohsato H, Microwave dielectrics. In: Fukunaga O, Haneda H, Makishima A, editors. *Handbook of Multifunctional Ceramics*. Tokyo: NTS; 2011. P.152-166 (Japanese).
- [12] Zhang, Yuqiao, Feng, Bin, Hayashi, Hiroyuki, Tohei, Tetsuya, Tanaka, Isao, Ikuhara, Yuichi, Ohta, Hiromichi, Thermoelectric phase diagram of the $\text{SrTiO}_3\text{–SrNbO}_3$ solid solution system. *J. Appl. Phys.* 2017,121 (18).
- [13] Raghavan, V., *Material Sciences and Engineering*. PHL Learnt private Limited, Delhi, India, 2015, p. 463.
- [14] Aksel, Elena, Forrester, Jennifer S., Jones, Jacob L., Thomas, Pam A., Page, Katharine, Matthew, R., Monoclinic crystal structure of polycrystalline $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$. *Appl. Phys. Lett.* 2011, 98
- [15] F.A. Kröger et H.J. Vink, *Solid State Physics*, Ed. F. Seitz et D. Turnbull, 307, Academic Press,(1956).
- [16] Lo Faro M, Aricò AS. Electrochemical behaviour of an all-perovskite-based intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2013;38:14773–14778
- [17] Boschini F, Rulmont A, Cloots R, Vertruyen B. Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate BaZrO_3 by precipitation in aqueous basic solution below 100 °C. *Journal of the European Ceramic Society* 2009;29(8):1457–1462. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.001.
- [18] Zhang HM, Teraoka Y, Yamazoe N. Preparation of perovskite type oxides with large surface area by citrate process. *Chemistry Letters*. 1987:665–668.

- [19] Audrey POTDEVIN-CAUMOND, thèse de doctorat, UNIVERSITE BLAISE PASCAL - CLERMONT FERRAND II, 2007,74,75
- [20] Nieto S, Polanco R, Roque-Malherbe R. Absorption kinetics of hydrogen in nanocrystals of BaCe_{2.95}Yb_{0.05}O₃-proton conducting perovskite. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111:2809–2818. DOI: 10.1021/jp067389i.
- [21] Klug, H.P. & Alexander, L.E.; Ed John Wiley & sons; New York; 1974.
- [22] S. Mukamel; *Annual Review of Physics and Chemistry*, vol. 51; p. 691; 2000.
- [23] S.P. Anthony, J.I. Lee, J.K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 103107.
- [24] J.D. Carter, H.U. Anderson, M.G. Shumsky, *Journal of Materials Science*. 31(1996) 551-557.
- [25] C.P. Khattak, D.E. Cox, *Materials Research Bulletin*. 12 (1977) 463-471.
- [26] M. Yazdanbakhsh, H. Tavakkoli, S.M. Hosseini, *S. Afr. J. Chem.* 64 (2011) 71-78.
- [27] N. Zarrin et al, Sol-gel derived cobalt doped LaCrO₃: Structure and physical properties, *Journal of Alloys and Compounds* 784 (2019) 541-555.
- [28] L.A. Marusak, R. Messier, W.B. White, *J. Phys. Chem. Solid.* 4 (1980) 981.
- [29] Naima Zarrin, Shahid Husain, *Appl. Phys. A* 124 (2018) 730.

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى تحضير أكاسد مختلطة من نوع البيروفسكيت ذات الأساس كرومايت. هذه المواد لديها خصائص كهرومغناطيسية، حرارية، مغناطيسية وحفزية جد مهمة. تم تحضير هذه المساحيق الصلبة " البيروفسكيت " $La_{1-x}Co_xCrO_3$ باستعمال طريقة سول جل متبوعة بالمعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة (600، 800، 1000 درجة مئوية). تم تحديد الأطوار المتبلورة باستعمال حيود الأشعة X وكذلك تم تحليل المساحيق الناتجة باستعمال تقنية تحويل فورييه للطيف بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) وتقنية تحليل الأشعة البنفسجية (uv.visible) لدراسة الخصائص الضوئية لمختلف مركبات البيروفسكيت المحضرة و قد خلصت نتائجنا إلى وجد لإمكانية استعمال هذه المركبات كمحفزات.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكيت، الأكاسيد المختلطة، FTIR، UV. Visible، حيود الأشعة X، طريقة محلول سول جل.

Résumé :

Ce travail vise à préparer des oxydes mixtes de type pérovskite à base de chromite. Ces matériaux ont des propriétés piézoélectriques, thermiques, magnétiques et catalytiques très importantes. Les poudres cristallines de pérovskite : $La_{1-x}Co_xCrO_3$ et $LaCr_{1-x}Co_xO_3$ ont été préparées en utilisant la méthode sol-gel suivie par un traitement thermique à différentes températures (600, 800, 1000°C). Les phases cristallisées ont été identifiées par la diffraction des rayons X, et les poudres obtenues ont été analysées à la fin par FTIR et UV. Visible, pour étudier les propriétés d'absorption optique des différents composés pérovskites préparés. Les résultats confirment l'aptitude d'être utilisés ces composés comme photo catalyseurs.

Mots clés : pérovskite, oxydes mixtes, FTIR, UV. Visible, DRX, méthode sol-gel.

Abstract:

The aim of this work is to prepare mixed oxides "perovskite type" based on chromite. These materials have very important piezoelectric, thermal, magnetic and catalytic properties. All the perovskite powders of $La_{1-x}Co_xCrO_3$ and $LaCr_{1-x}Co_xO_3$ were prepared using the sol-gel method followed by heat treatment at different temperatures (600-800-1000 °C). The crystalline phases were identified by X-ray diffraction, and then analyzed by using FTIR and UV. Visible to study the optical properties of the different perovskite compounds synthesized. The results confirmed the ability of different powders as catalyzer compounds.

Keywords: pérovskite, mixed oxides, FTIR, UV. Visible, X-ray diffraction, sol-gel method.