

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Physique des matériaux

Thème :

**Elaboration et caractérisation de nanoparticules
pérovskites LaFeO_3 par différentes voies.**

Présenté par :

HAMMOUDA Achouak

Soutenu le 13 / 12 / 2021 devant le jury composé de :

M. DERBAL	Professeur, U.S.D. Blida 1	Président
B. REKIK	Professeur, U.S.D. Blida 1	Examineur
B. BOUTAHRAOUI	MCB, U.S.D. Blida 1	Encadreur

Blida 1-2020/2021-

ملخص

تم استخدام طريقتين مختلفتين للكيمياء الرطبة , و هما الترسيب المشترك و طريقة صول-جل لانجاز أشباه النواقل $LaFeO_3$ من المحاليل لنترات المعادن وحمض الستريك كعامل معقد في التركيب بواسطة طريقة صول-جل و هيدروكسيد الامونيوم كعامل ترسيب في التركيب بطريقة الترسيب المشترك . تم تكليس المواد التي تم الحصول عليها لكل طريقة في بروتوكولات درجة حرارة مختلفة للتكليس مع منحدر قدره 5 درجات مئوية / الدقيقة.

يظهر البيروفسكيت المصنع باستخدام طريقة صول-جل طور بلوري نقي من $LaFeO_3$ و وجوده أفضل لحجم حبيبات نسبيا أدق يبلغ 54 نانومتر. أسفرت المادة التي تم تصنيعها باستخدام طريقة الترسيب المشترك عن طور آخر إلى جانب الطور المستهدف. يظهر التحليل بواسطة التحليل الطيفي FTIR أن العينات تظهر وضعاً اهتزازياً نشطاً عند 537 سم^{-1} . يفسر باهتزاز تمدد Fe-O. يمتص $LaFeO_3$ الضوء المرئي بشكل أكثر كفاءة بسبب فجوة النطاق الأصغر نسبياً (حوالي 2.51 إلكترون فولت).

RESUME

Deux voies différentes de chimie humide, à savoir la Co-précipitation et la méthode sol-gel, ont été utilisées pour synthétiser la pérovskite semi-conducteur $LaFeO_3$, à partir des solutions correspondantes de nitrates métalliques et l'acide citrique comme agent complexant dans la synthèse par voie sol-gel et l'hydroxyde d'ammonium comme agent précipitant dans la synthèse par la méthode Co-précipitation. Le matériau obtenu pour chaque méthode a été calciné à différents protocoles de température de calcination avec une rampe de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La pérovskite synthétisée à l'aide de la méthode sol-gel donne une phase cristalline relativement pure de $LaFeO_3$ et meilleure qualité de taille des grains plus fine de 54 nm. Le matériau synthétisé à l'aide de la méthode de Co-précipitation a donné d'autres phases en plus de la phase ciblée. L'analyse par spectroscopie FTIR montre que les échantillons présentent un mode de vibration actif à 537 cm^{-1} attribué à la vibration d'étirement Fe-O. $LaFeO_3$ absorbe plus efficacement la lumière visible en raison de sa bande interdite relativement plus petite ($\sim 2,51 \text{ eV}$).

ABSTRACT

Two different wet chemistry routes, namely Co-precipitation and sol-gel method, were used to synthesize the semiconducting perovskite $LaFeO_3$, from the corresponding solutions of metal nitrates and citric acid as complexing agent in the sol-gel synthesis and ammonium hydroxide as precipitating agent in the Co-precipitation method synthesis. The material obtained for each method was calcined at different calcination temperature protocols with a ramp of $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. The perovskite synthesized using the sol-gel method yielded a relatively pure crystalline phase of $LaFeO_3$ and better grain size quality finer than 54 nm. The material synthesized using the Co-precipitation method yielded other phases in addition to the targeted phase. FTIR spectroscopy analysis shows that the samples exhibit an active vibrational mode at 537 cm^{-1} attributed to the Fe-O stretching vibration Fe-O. $LaFeO_3$ absorbs visible light more efficiently due to its relatively smaller band gap ($\sim 2.51 \text{ eV}$).

REMERCIEMENT

Je remercie en premier lieu **ALLAH** (ﷻ) le tout puissant qui m'a offert santé, courage, patience et volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Ce présent travail a été effectué au sein du laboratoire **LASICOM** (laboratoire des surfaces, interfaces et couches minces) de faculté des sciences de l'université Saad Dahleb Blida 1.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur **B.Boutahraoui** , maitre de conférences B à l'université de Blida 1, pour le temps qu'il a consacré à m'apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie ensuite l'ensemble des membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention mon travail : Monsieur **M.DERBAL** professeur à l'université de Blida 1 pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce travail ; Monsieur **B.Rekik** professeur à l'université de Blida 1 pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je remercie aussi tous les autres membres du laboratoire LASICOM : Madame **F.BOUAMRA** , Madame **S.OUIR**, Monsieur **A.BOUMEDIENNE** .

Un grand remerciement à Melle **I.LANEZ** et Melle **N.BOUCHLAGHEM**.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

En fin , je remercie tous qui m'ont formé, conseillé, guidé et aidé durant tout ce mémoire .

TABLE DE MATIERE

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 9

1. GENERALITE SUR LES PEROVSKITES

1.1 Généralités sur les oxydes mixtes 11

1.2 Généralités sur les oxydes à structure pérovskite 12

1.2.1 Description générale de la structure pérovskite 12

1.2.2 structure pérovskite idéale 12

1.2.3 Distorsions de la structure pérovskite idéale 13

1.2.4 Stabilité de la structure pérovskite 14

1.2.5 Pérovskite tétragonale 16

1.2.6 Pérovskite Rhomboédrique 17

1.2.7 Pérovskite Orthorhombique 19

1.2.8 Pérovskite monoclinique et triclinique 19

1.2.9 Pérovskite Polymorphisme 20

1.2.10 Aspects stoechiométrique de la structure pérovskite 20

1.2.11 La pérovskite LaFeO_3 21

1.3 Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications 22

1.3.1 Propriétés électriques 22

1.3.2 Propriété optique 23

1.4 Les piles à combustible 23

1.4.1 Généralité sur les piles à combustible 24

1.4.2 Les différents types de piles à combustible 25

1.4.3 Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) 27

1.5 La Photocatalyse 29

2. METHODES DE SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LaFeO_3

2.1 Généralités sur les méthodes de synthèse 31

2.1.1 La méthode Co-précipitation 31

2.1.2 La méthode sol gel 32

2.1.3 Comparaisons entre les deux méthodes 34

2.2	Méthodes de caractérisations	34
2.2.1	Diffraction des rayons X	35
2.2.1.1	Principe d'obtention des spectres	35
2.2.1.2	Description du diffractomètre	36
2.2.2	Spectroscopie Infrarouge à Transformations de Fourier	37
2.2.2.1	Principe	38
2.2.2.2	Appareillage	38
2.2.3	Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse	39
2.2.3.1	principes	39
2.2.3.2	Appareillage	41
2.2.3.3	Détermination d'énergie du gap E_g	42
2.3	Les étapes de la synthèse	43
2.3.1	Le matériel utilisé dans la synthèse	43
2.3.2	Les produits utilisés dans les deux méthodes de synthèse	47
2.3.3	Synthèse de la pérovskite LaFeO_3 par la méthode Co-précipitation	48
2.3.4	Synthèse de la pérovskite LaFeO_3 par voie sol gel	52
3.	RESULTATS ET DISCUSSION	
3.1	Produit de la synthèse	56
3.2	Résultats de la diffraction des rayons X (DRX)	56
3.2.1	Taille moyenne des particules	60
3.2.2	calcul des paramètres de maille	62
3.2.3	Calcul de la densité	65
3.3	Spectroscopie Infrarouge FTIR	65
3.4	Caractérisation par spectroscopie réflectance diffuse	66
	CONCLUSION	69
	REFERENCES	71

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 . (a) : maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3 origine en A, (B) maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3 origine en B.	13
Figure 1.2	Direction des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.	14
Figure 1.3	phases tétragonale et cubique dans le $BaTiO_3$.	17
Figure 1.4	la structure rhomboédrique.	17
Figure 1.5	passage entre les différentes mailles à partir de la structure cubique idéale.	18
Figure 1.6	structure rhomboédrique hexagonal a) maille conventionnelle, b) maille primitive.	18
Figure 1.7	structure orthorhombique de cristal $SrRuO_3$.	19
Figure 1.8	présentation de la maille monoclinique de cristal $GdFeO_3$.	20
Figure 1.9	structure de $LaFeO_3$ (double maille élémentaire suivant a).	21
Figure 1.10	Schéma des bandes d'un semi conducteur.	23
Figure. 1.11	Pile inventée par Grove.	24
Figure 1.12	Réactions de base dans une pile à combustible à électrolyte acide.	25
Figure 1.13	Réactions de base dans une pile à combustible à électrolyte basique.	25
Figure 1.14	Types et classification des piles à combustible.	27
Figure 1.15	Principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC.	28
Figure 1.16	Principe de la photocatalyse.	30
Figure 2.1	Déférents étapes de synthèse d'une pérovskite par la méthode Co-	32

précipitation

Figure 2.2	Les principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.	33
Figure 2.3	Schéma récapitulatif des étapes du procédé de synthèse sol-gel.	34
Figure 2.4	Représentation schématique de la diffraction des rayons X par un cristal (loi de Bragg).	36
Figure 2.5	Diffractomètre BRUKER PHASER D2.	37
Figure 2.6	L'émetteur et le détecteur de rayon X.	37
Figure 2.7	Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier.	39
Figure 2.8	Principe de fonctionnement de l'UV-visible.	41
Figure 2.9	Spectrophotomètre modèle CARY-500-VARIAN.	41
Figure 2.10	Schéma optique de la sphère intégrante.	42
Figure 2.11	La balance de type Sertorius Basic.	43
Figure 2.12	Agitateur thermique de type Hotplatestirrer.	44
Figure 2.13	Four cylindrique de type KARBOLITE.	45
Figure 2.14	Mortier et pilon en agate.	45
Figure 2.15	Creusets en Alumine.	46
Figure 2.16	Etuve de type CARBOLITE.	46
Figure 2.17	Le pH mètre.	47
Figure 2.18	Les précurseurs utilisés dans la synthèse.	48
Figure 2.19	les solutions aqueuses intervenant dans le procédé de Co-précipitation.	49
Figure 2.20	Mesure du pH du mélange.	49
Figure 2.21	Les étapes de filtration et lavage.	50

Figure 2.22	Profil thermique de synthèse par la méthode de Co-précipitation.	51
Figure 2.23	L'échantillon obtenu après calcination par la méthode de Co-précipitation.	51
Figure 2.24	Description schématique du protocole de synthèse par la méthode Co-précipitation.	52
Figure 2.25	Les solutions aqueuses intervenant dans la synthèse par la voie sol-gel.	53
Figure 2.26	Procédure de la formation de gel.	53
Figure 2.27	Profil thermique de synthèse par voie Sol-gel.	54
Figure 2.28	Le broyage de la pérovskite LaFeO_3 après calcination Par la voie sol-gel.	54
Figure 2.29	Description schématique du protocole de synthèse par Voie sol-gel.	55
Figure 3.1	Les poudres LaFeO_3 obtenues après les synthèses.	56
Figure 3.2	Diffractogramme des rayons X de LaFeO_3 synthétisé par la méthode Co-précipitation.	57
Figure 3.3	Spectre DRX de LaFeO_3 synthétisée par voie Sol-gel.	59
Figure 3.4	Spectres FTIR de LaFeO_3 synthétisés par les méthodes de Co-précipitation et sol-gel.	66
Figure 3.5	Spectre de réflectance diffuse UV-Vis de LaFeO_3 .	67
Figure 3.6	Courbe de $(F(R)h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour LaFeO_3 .	68
Tableau 1.1	évaluation des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance.	15
Tableau 1.2	les différents types de structure cristalline des pérovskites.	16
Tableau 1.3	Comparaison des différents types de piles à combustible.	26

Tableau 2.1	étude comparative entre sol-gel et Co-précipitation.(Avantages et inconvénients des différentes méthodes de synthèse).	34
Tableau 2.2	les propriétés physiques et chimiques des précurseurs.	47
Tableau 2.3	les masses des précurseurs.	48
Tableau 2.4	Le pH mesuré avant et après le lavage.	50
Tableau 3.1	Phases présentes et valeurs de 2θ correspondants dans l'échantillon élaboré par la méthode de Co-précipitation.	58
Tableau 3.2	Phase présente et valeurs de 2θ correspondants.	60
Tableau 3.3	tailles des cristallites des poudres de LaFeO_3 synthétisé par les méthodes ; Co-précipitation et sol-gel.	61
Tableau 3.4	Indexation des pics de deux échantillons synthétisés par Co-précipitation et sol-gel.	63
Tableau 3.5	valeur des paramètres et volume de maille pour chaque phase présente dans les deux échantillons synthétisés par Co-précipitation et sol-gel.	64

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux pérovskites sont utilisés dans une variété de dispositifs dans le domaine de l'électronique moderne tels que ; les capteurs phonographiques, les jauges de contrainte, les équipements à ultrasons, les condensateurs, les cellules photovoltaïques, les piles à combustible [1]. Ils sont également utilisés dans la technologie des communications sans fil, telle que dans les téléphones portables et écrans plasma [2]. Les pérovskites sont également utilisées dans le domaine de la photocatalyse et appliquées dans le traitement de l'air, de l'eau, dans la production d'hydrogène, l'utilisation du rayonnement solaire, la décontamination et les nettoyants de matériaux automobiles [3].

La plupart des colorants organiques sont hautement solubles dans l'eau, non biodégradables, chimiquement stables et cancérigènes, ce qui menace gravement la santé de l'humanité et la vie aquatique.

La technologie de dégradation photocatalytique a été considérée comme une solution prometteuse pour le traitement des eaux usées en raison de son faible coût, de son efficacité élevée et de son respect de l'environnement [4].

Ces dernières années, plusieurs semi-conducteurs à base de pérovskite ont été développés ; leurs efficacités photocatalytiques guidées par la lumière visible ont été largement étudiées [5]. La pérovskite LaFeO_3 a été considérée comme un candidat potentiel, car elle a des propriétés de bande de conduction appropriée résultant d'excellente performance catalytique [6]. LaFeO_3 a également été considéré comme un catalyseur efficace dans les processus de photodégradation en raison de sa stabilité, de sa non-toxicité et de son faible coût. Comparé aux photocatalyseurs les plus préférés (tels que TiO_2 , ZnO), [7]. De plus, la pérovskite LaFeO_3 peut être efficacement appliquée dans les procédés catalytiques photo-Fenton qui favorisent l'élimination des polluants cibles [8]. La méthode conventionnelle de réaction d'oxyde à l'état solide a été utilisée pour la préparation de LaFeO_3 . Cela implique un mélange mécanique d'oxyde de lanthane et d'oxyde de fer suivi d'une calcination à une température supérieure à $1500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant près de 48 h [9]. Cette voie conventionnelle est utilisée en raison de sa simplicité et de son faible coût de fabrication. Le procédé aboutit à une seule phase de pérovskite. Cependant, il est associé à des inconvénients tels que la contrainte diffusionnelle aux résultats de synthèse en cinétique lente et les températures élevées entraînent une taille de particule incontrôlée et

une surface plus faible. Les voies alternatives à la méthode de réaction à l'état solide sont les méthodes de synthèse chimique par voie humide tel que la Co-précipitation, la combustion, les méthodes sol-gel, etc...[10]. Dans toutes ces méthodes de synthèse chimique par voie humide, la formation de la phase pure peut être accélérée, car elle implique un mélange d'éléments au niveau atomique et des températures de calcination plus basses. En plus de cela, il est possible d'avoir une taille de particule contrôlée, une morphologie et une amélioration de la surface spécifique.

Le présent travail est basé essentiellement sur la synthèse et la caractérisation de matériaux oxydes mixtes à structure définie type pérovskite à base de Lanthane et Fer. Le processus de synthèse adopté est la méthode sol-gel et la méthode Co-précipitation.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes à structure définie de type pérovskite ;les types des pérovskites, structures, propriétés et domaines d'applications.
- Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques , enfin la synthèse de l'oxyde LaFeO_3 par la méthode de Co-précipitation et par voie sol-gel.
- Le troisième chapitre englobe les résultats obtenus des différentes caractérisations physiques des échantillons de LaFeO_3 menée par analyse structurale par des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et la spectroscopie de réflectance diffuse UV-visible.

Chapitre 1

GENERALITES SUR LES PEROVSKITES

Ce chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes à structure définie de type pérovskite sont utilisés pour divers applications notamment les piles à combustible à oxyde solide, les capteurs, les membranes de perméabilité à l'oxygène, comme catalyseur environnemental...etc.

1.1 Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des composés inorganiques des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se lient avec des anions d'oxygènes pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations et la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographiques, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [11].

Les oxydes mixtes sont classés en trois grandes familles :

- Les pérovskites : cette famille contient des composé de formule générale ABO_3 ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition tel que : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $LaFeO_3$...
- Les spinelles : ce groupe contient des oxydes de formule AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, mais il existe encore deux formes de spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} cas de $(MgAl_2O_4)$ et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} cas de $(MnCo_2O_4)$.
- Les pyrochlores : cette famille contient des composés de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation avec un degré d'oxydation de +3 et B est un cation avec un degré

d'oxydation de +4 par exemples : $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

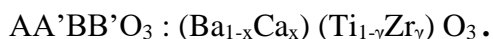
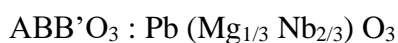
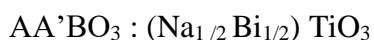
1.2 Généralités sur les oxydes à structure pérovskite

1.2.1 Description générale de la structure pérovskite

Depuis plusieurs années de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques, Le terme pérovskite revient à l'année 1830 par le minéralogiste Gustav Rose à partir d'échantillons provenant de l'Oural ramenés par Lev Alexeïevitch Perovski ou ce composé à été associé au minéral CaTiO_3 au départ. un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple. Le nom pérovskite s'est en suit généralisé à toutes les structures cristallines de formule générale ABX_3 où A représente un cation à grand rayon (Ba , Ca , Cs , Pb , Sr , Na , ...) , B représente un cation à plus petit rayon c'est généralement un métal de transition (Cd , Ti , Zr , Nb , Ta , Sn ...) , et X étant un anion, cet anion peut être : O^{2-} , F^- , S^{2-} , Cl^- , Br^- .

Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- Les pérovskites simples : ce sont des structure ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type de cation comme : LaFeO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 .
- Les pérovskites complexes : où les sites A et/ou B sont occupé par au moins deux cations différents, comme pour les compositions :



1.2.2 structure pérovskite idéale

Il existe de nombreuses façons de représenter la pérovskite; parmi eux, l'idéale qui considèrait la plus simple. Sa maille consiste d'une seule molécule ABO_3 ou la coordination de cation A égale à 12 et la coordination de cation B égale à 6, tel que O est l'ion d'oxygène. La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple de groupe d'espace $\text{Pm}3\text{m}$, le cation A existe dans l'environnement cuboctaédriques des

atomes d'oxygène et le cation B forme un empilement octaédrique avec ces derniers [12]. Il existe deux descriptions de structure cristalline pour la symétrie cubique des pérovskites, qui sont caractérisés par des cations d'origine A ou B. Dans la première description : les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B sont situés au centre du cube et les atomes O sont situés sur les faces. Tandis que dans la seconde description : les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B occupent le sommet du cube et les atomes O occupent le milieu des arêtes du cube, des empilements d'octaèdre BO_6 sont ainsi formés et liés entre eux par leur sommet. La figure 1.1 présente les deux descriptions.

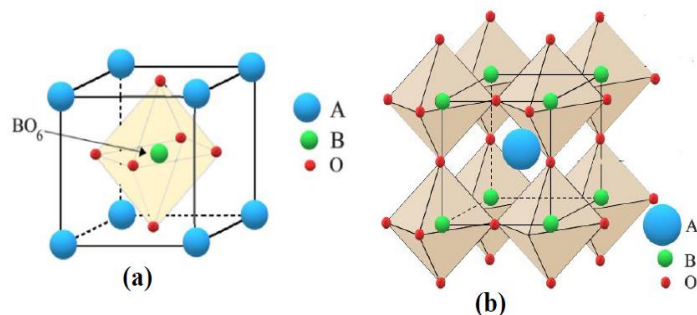


Figure 1.1 : représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 . (a) : maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3 origine en A, (B) maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3 origine en B.

1.2.3 Distorsions de la structure pérovskite idéale

La structure idéale est rarement trouvée. Dans la plupart des cas, on trouve des formes déformées (distordues) dans les quelles la symétrie est abaissée par la relation des octaèdres BO_6 [13]. Les phases de type pérovskites idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent au système de symétrie inférieure (plus basse) [14]. En Effet, leurs mailles présentant alors des légères déformations de types quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification de paramètre de la maille cubique.

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétries du nouveau système cristallin [15]. Ces directions sont les suivantes (figure 1.2) :

- Les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique.

- Les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique.

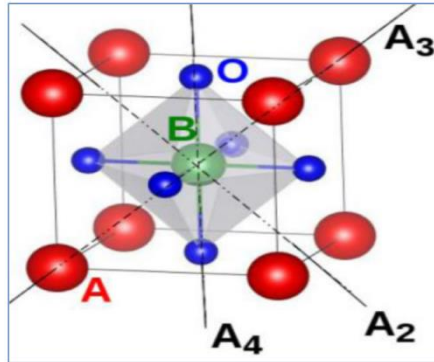


Figure 1.2 : Direction des déformations dues au déplacement de l'ion B
Dans l'octaèdre.

1.2.4 Stabilité de la structure pérovskite

Il est indispensable de noter que la stabilité de la structure pérovskite dépend principalement de deux paramètres, le facteur de tolérance t et l'ionicité des liaisons, d'où cette dernière est proportionnelle à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Goldschmidt [16] définit un critère géométrique appelé facteur de tolérance t où Goldschmidt qui prend en compte la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, selon l'équation 1.1 [17].

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}} \quad (1.1)$$

R_A, R_B et R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O respectivement, d_{A-O} , d_{B-O} sont les distance cation-oxygène . D'après ce critère, l'empilement de la structure pérovskite est parfait (cubique) si t égale 1, les distorsions de la phase pérovskite sont remarquables si le facteur de tolérance est situé entre deux valeurs 0.75 et 1.06. J.B Phillip et All ont résumés l'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme suit [18]:

Tableau 1.1 : évaluation des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance.

$t > 1.06$ hexagonal Exemple : PbTiO_3	$0.75 < t < 1.06$ pérovskite			$t < 0.75$ Ilménite
	$0.99 < t < 1.06$ Cubique Exemple : SrTiO_3	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion Rhomboédrique Exemple : BaFeO_3	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion orthorhombique Exemple : GdFeO_3	

Le deuxième paramètre qui définit le critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation, La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure [19], le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence de l'électronégativité [20].

$$\delta = \frac{(X_{A-O}) + (X_{B-O})}{2} \quad (1.2)$$

δ : Degré d'ionicité de la liaison anion-cation.

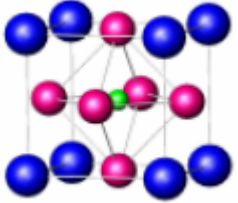
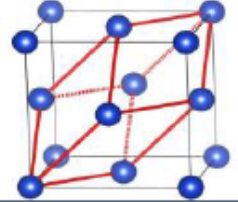
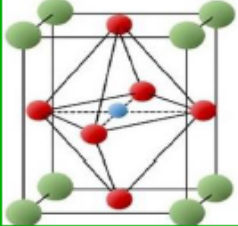
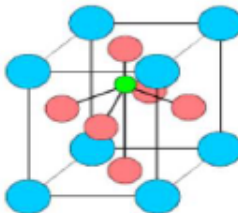
X_{A-O} : La différence d'électronégativité entre A et O.

X_{B-O} : La différence d'électronégativité entre B et O.

La valeur de δ élevée favorise la stabilité thermique de la structure pérovskite .la structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites covalentes à base de plomb ne sont pas aussi stables que les pérovskites ionique (telles que BaTiO_3 ou SrTiO_3).

Le tableau suivant récapitule certaines symétries de pérovskites ainsi que leurs paramètres de mailles.

Tableau 1.2: les différents types de structure cristalline des pérovskites [21-23].

Symétrie	Pérovskite	Paramètre de maille	Symétrie dans l'espace
Cubique	SeTiO ₃ , BaZrO ₃ , KFeO ₃ , NaTaO ₃ , BaMnO ₃	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Rhomboédrique	LaAlO ₃ , BiFeO ₃ , LaNiO ₃ , KNbO ₃	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \approx 60^\circ$	
Orthorhombique	GdFeO ₃ , LaFeO ₃ , CaTiO ₃ , YFeO ₃ , NdGaO ₃ , CaTiO ₃	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tétraгонаle	BaTiO ₃ , PbSnO ₃ , BiAlO ₃ , PdTiO ₃	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

1.2.5 Pérovskite tétraгонаle

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétraгонаle est probablement la forme du BaTiO₃. Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique à température ambiante [24], est quadratique. Dans ce cas les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86Å, quatre à 2.00Å et une plus longue à 2.17Å). Le baryum est coordonné par quatre oxygènes à 2.80Å, quatre à 2.83Å et quatre autres à 2.88Å. Dans l'isotrope PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à fort polarisation et le

rayon ionique du Pb(II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [17].

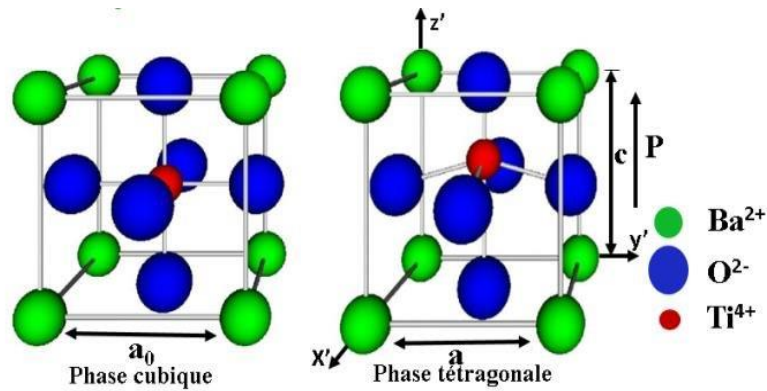


Figure 1.3 : phases tétragonale et cubique dans le BaTiO₃.

1.2.6 Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie Rhomboédrique (figure 1.4), si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant respectivement un ou deux angles Rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Malgré cela, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$ [17].

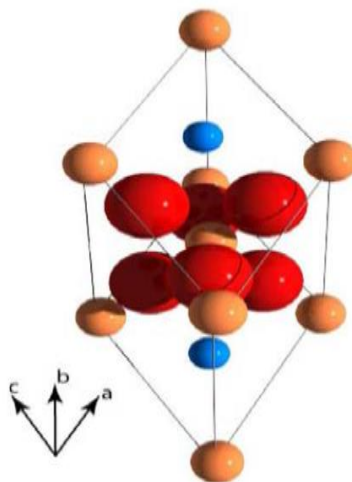


Figure 1.4 : Cellule unitaire de la pérovskite rhomboédrique. (les sphères bleues représentent les cations A, les sphères jaunes représentent les cation B et les sphères rouges l'oxygène) [25].

La maille rhomboédrique est la maille élémentaire d'une maille primitive hexagonal contenant six unités formulaire de ABO_3 dont les paramètres de maille sont $a_H=b_H=\sqrt{2}ac$ et $c_H = 2\sqrt{3}ac$, où ac est le paramètre de maille cubique (figure 1.5).

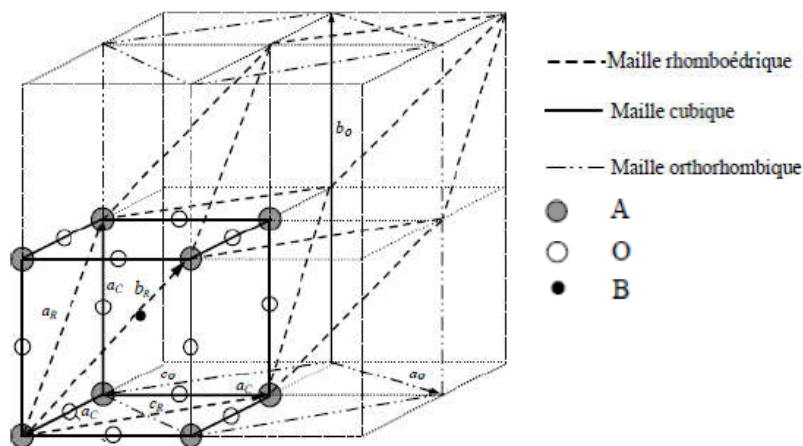


Figure 1.5 : passage entre les différentes mailles à partir de la structure cubique idéale [26].

a_R, b_R, c_R : sont les paramètres de la maille rhomboédrique.

Les exemples de structure rhomboédriques sont : $LaAlO_3$, $LaNiO_3$, $PrAlO_3$, $LaCoO_3$, etc.... Aluminate de lanthane se présente à température ambiante sous forme rhomboédrique ($a=b=5.365\text{Å}$ et $c=13.11\text{Å}$) avec un groupe d'espace $R3C$ (figure 1.6). Sa structure subit une transition de phase au-dessus de 544C° en devenant cubique de type pérovskite $Pm3m$ [27]. L'octaèdre des oxygènes subit une légère distorsion et tourne de 5° suivant la direction $[111]$. A température ambiante, sa maille peut être considérée comme pseudo-cubique de paramètre $a=3.792\text{Å}$ avec un angle $\alpha = 90.096^\circ$ [25].

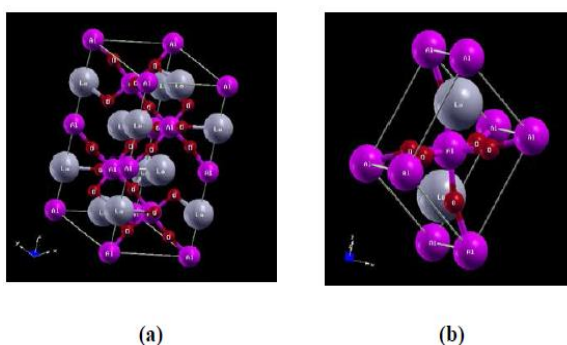


Figure 1.6 : structure rhomboédrique hexagonal a) maille conventionnelle, b) maille primitive [25].

LaCoO₃ a une structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [28] se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), au dessus de 937 C° une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4° à 60.3° [29].

1.2.7 Pérovskite Orthorhombique

Cette structure est généralement décrite soit dans le groupe d'espace Pnma soit celui de Pbnm. La structure GdFeO₃ est probablement la plus illustrative de tout les pérovskites orthorhombiques distordues, son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de maille sont : $a=5.346\text{\AA}$, $b=5.616\text{\AA}$ et $c=7.666\text{\AA}$ avec quatre unités formulaires ($z=4$) de ABO₃ [17] (figure 1.7). La maille est décrite comme un parallélépipède d'axe $a \approx b \approx \sqrt{2}a_c$ et $c = 2a_c$, où a_c est le paramètre de maille cubique [26]. Dans cette structure les octaèdres de FeO₆ sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO₁₂ est sévèrement distordus montrant des coordinations (8+4). Exemples des matériaux adoptants la structure orthorhombique distordue : LaMnO₃, LaCrO₃, LaRhO₃, NaUO₃, LaGaO₃, SrRuO₃, LaYbO₃, LaFeO₃, ...etc. La figure 1.7 est une vue stéréographique de la structure montrant clairement son caractère tridimensionnel [27].

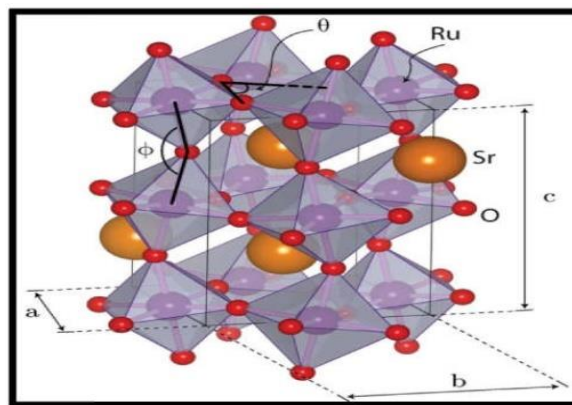


Figure 1.7 : structure orthorhombique de cristal SrRuO₃ [26].

1.2.8 Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires monocliniques (BiMnO₃, BiScO₃) ou les mailles unitaires tricliniques (AgCuF₃, PbSnO₃, BiCrO₃, ...etc.) ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans d'autres cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille

multiple, par exemple : les phases de type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo-maille monoclinique avec $a \approx b \approx a'$ et $\beta \approx 90^\circ$ [30].

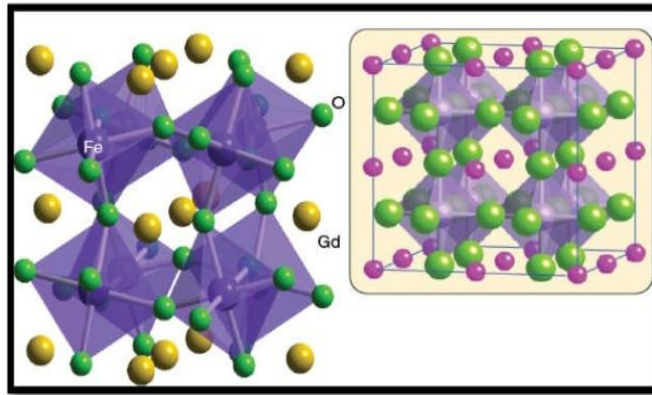


Figure 1.8 : présentation de la maille monoclinique de cristal

GdFeO_3 [26].

1.2.9 Pérovskite Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, Un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'autre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications.

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

Rhomboédrique \leftrightarrow Orthorhombique \leftrightarrow Tétraogonale \leftrightarrow cubique.

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec un paramètre de maille $a \approx 4\text{\AA}$. Il convient de noter les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [25].

1.2.10 Aspects stoechiométrique de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxydes ABO_3 , la classification suivante peut être faite, selon les valences cationiques [25]:

$[1+5] = \text{A}^{\text{I}} \text{B}^{\text{V}} \text{O}_3$, Par exemple : KTaO_3 .

$[2+4] = \text{A}^{\text{II}} \text{B}^{\text{IV}} \text{O}_3$, Par exemple : CaMnO_3 .

$[3+3]= A^{III} B^{III} O_3$, Par exemple : $LaCoO_3$, $LaMnO_3$.

Seuls ces trois types couvrent une gamme détendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $A_{1-x}A'B'O_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3, \dots$ etc. d'autre part, de nombreuses stœchiométries possibles autres que ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés.

1.2.11 La pérovskite $LaFeO_3$

L'orthoferrite de lanthane $LaFeO_3$ est une pérovskite qui cristallise dans un système orthorhombique (Groupe d'espace $Pnma$, n° 62) à température ambiante, de paramètres de maille : $a = 5,55652 \text{ \AA}$, $b = 7,8534 \text{ \AA}$, et $c = 5,5592 \text{ \AA}$, et de densité $6,64 \text{ g.cm}^{-3}$. $LaFeO_3$ présente une transition de phase à 950°C vers un système rhomboédrique ($R3c$) [31].

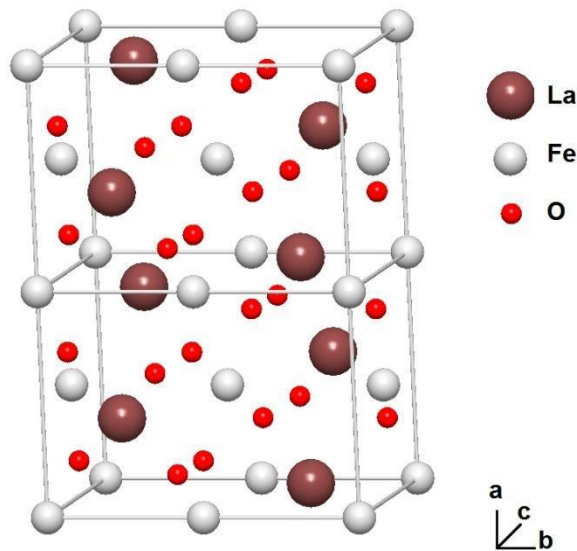


Figure 1.9: structure de $LaFeO_3$ (double maille élémentaire suivant a).

Concernant les propriétés optiques et électriques, $LaFeO_3$ est un semi-conducteur : le gap de $LaFeO_3$ a été déterminé par plusieurs méthodes, avec des valeurs comprises entre 2 et 3 eV [32-33].

1.3 Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications

Les matériaux à base de pérovskites possèdent une grande variété de propriétés (électriques, optique, électrochimique et catalytiques). Ces dernières sont essentiellement liées à la structure cristalline, la nature des cations A et B et leurs configurations électroniques [34]. Les valeurs des paramètres de maille pour les pérovskites solides sont d'importance reconnue, cela est dû au développement de nouveaux solides conçus pour différentes applications [35], car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz, ...etc.

1.3.1 Propriétés électriques

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique). Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible [25]. Les propriétés électriques des pérovskites varient considérablement, Elles dépendent principalement de la configuration électronique des ions et tiennent compte du nombre d'électrons de la couche (d) d'ions de sites B. Nous pouvons citer d'exemple l'oxyde LaAlO_3 qui présente des pérovskites électriques d'isolant car la couche (d) des atomes B ne comporte pas d'électrons, En revanche, l'oxyde LaFeO_3 possède une conductivité électrique élevée car l'ion B contient des électrons dans la couche (d).

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [14].

Les oxydes à structure pérovskite sont majoritairement des matériaux isolants, caractérisés par leurs propriétés diélectriques, Si les matériaux pérovskites sont généralement isolants à basse température, des propriétés de conduction ionique peuvent apparaître à partir de 500°C ou 600°C [36]. La plupart des pérovskites ABO_3 sont des matériaux semi conducteurs [34], Un semi-conducteur électrique est un corps dont la conductivité électrique croît avec la température. La semi-conductrice des oxydes mixtes résulte de leur

écart à la stœchiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défaut (lacunes anioniques, cationiques). On peut classer les semi-conducteurs comme :

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

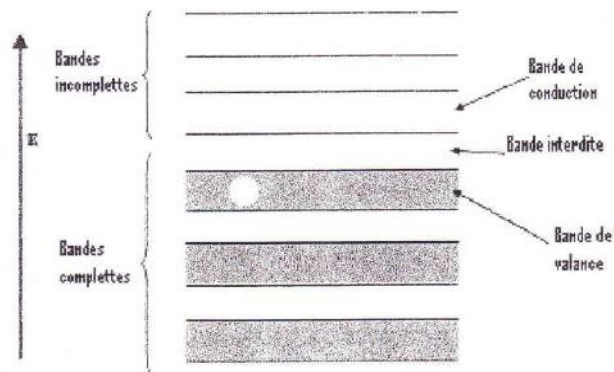


Figure 1.10 : Schéma des bandes d'un semi conducteur.

1.3.2 Propriété optique

Les pérovskites possèdent d'excellentes propriétés optique et photo luminescentes. Certaines d'entre elles ont des coefficients électro-optique approximativement constants sous l'effet de la température [34]. La propriété électro-optique de certains matériaux pérovskites se traduit par la Modification de la propagation d'une onde électromagnétique à travers un matériau, les effets Electro-optique sont intensivement étudiés sur les matériaux ((Pb, La) (Zr, Ti) O₃). Cet effet Est appliqué aux dispositifs de guide d'ondes, micro-miroir déformable, doubleur de Fréquence [37].les résultats obtenus par mesure des pérovskites optiques de BaTiO₃ à divers températures ont montré que l'indice de réfraction de cette pérovskite est une valeur presque constante (2.4 de 20°C à 90°C et atteint 2.46 à 120°C). Certains matériaux pérovskites présentent des caractéristiques d'absorption assez semblable comme CaTiO₃ et SrTiO₃. Ce dernier peut être utilisé dans les détecteurs infrarouges à immersion optique [34].

1.4 Les piles à combustible

1.4.1 Généralité sur les piles à combustible

Le principe de base de la pile à combustible, a été décrit pour la première fois par Christian Friedrich Schönbein en 1839, Sir William Robert Grove(1811-1896) a mis en oeuvre la première pile à combustible en 1842 [38], en utilisant dans son expérience un tube en U avec deux électrodes de platine poreux (Figure 1.11) et de l'acide sulfurique comme électrolyte [39]. Un courant constant circule entre deux électrodes en platine, une extrémité plongée dans de l'acide sulfurique et l'autre dans des réceptacles scellés permettant de recueillir. Il a fini par noter que le niveau d'eau dans les réceptacles scellés était monté dans les deux tubes tant que le courant circulait.

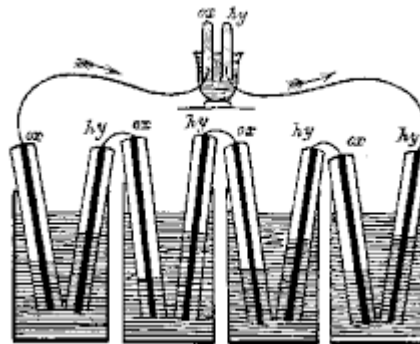
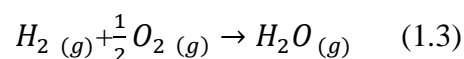


Figure. 1.11: Pile inventée par Grove.

L'hydrogène se combine avec l'oxygène pour former de l'eau selon la réaction globale suivante :



Cette technique fut mise en hibernation devant l'explosion du développement des générateurs thermiques et des accumulateurs et piles électriques aux environs des années 1860 (révolution industrielle).

Le principe de base de la technologie de la pile à combustible repose sur la séparation de la demi-réaction d'oxydation de l'hydrogène de celle de réduction de l'oxygène. Pour cela, la cellule de base d'une pile à combustible est constituée de deux électrodes (anode, cathode) séparées par un électrolyte.

Selon le type d'électrolyte acide ou basique (alcalin), la réaction chimique conduisant à la production d'électricité et de chaleur diffère.

Dans un électrolyte acide, ce sont les ions positifs (protons) qui se déplacent de l'anode à la cathode (figure 1.12). L'eau est produite à la cathode [40].

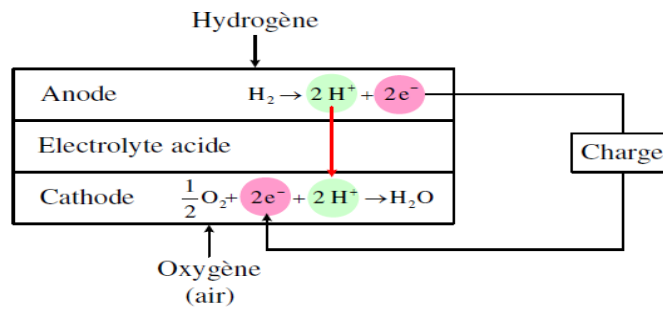


Figure 1.12 : Réactions de base dans une pile à combustible à électrolyte acide.

Par contre, dans un électrolyte basique (alcalin), ce sont les ions négatifs qui se déplacent de la cathode à l'anode (figure 1.13). L'eau est produite à l'anode, mais de l'eau est aussi nécessaire à la cathode pour créer les ions [40].

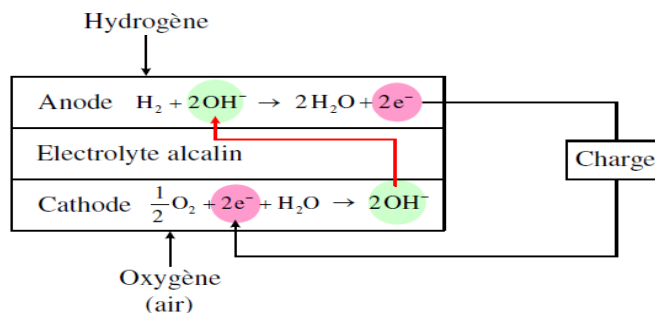


Figure 1.13: Réactions de base dans une pile à combustible à électrolyte basique [40].

1.4.2 Les différents types de piles à combustible

C'est l'électrolyte utilisé qui différencie les piles à combustible et qui donne leur nom aux grandes familles de piles. La température de fonctionnement est aussi un facteur de différenciation et l'on parle de piles à combustible basse température ou haute température. En pratique plus la température de fonctionnement est basse, plus le système est simple à utiliser [40].

Les piles à basse température sont [41] :

- les piles alcalines ou AFC (Alkaline Fuel Cell).
- les piles à membrane échangeuse de protons ou PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).
- les piles à méthanol direct ou DMFC (Direct Methanol Fuel Cell).
- les piles à acide phosphorique ou PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell).

Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000 °C. Deux types ont été développés, soit :

- les piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) .
- les piles à oxyde solide ou SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Le tableau 1.3 récapitule les différents types de piles avec leurs caractéristiques respectives.

Tableau 1.3: Comparaison des différents types de piles à combustible [41].

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane à échange de protons	Membrane à échange de protons	Acide phosphorique	Mélange de Li_2CO_3 et de KCO_3 fondu dans une matrice $LiAlO_3$	Oxyde de zircon stabilisé ZrO_2 et yttrium Y_2O_3
Type de charge transférée	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Température de fonctionnement (en °C)	< 100	60-120	60-120	160-220	600-800	600-1000
combustible	H_2	H_2	méthanol	H_2	H_2 produit à partir d'hydrocarbures	H_2 et CO produit à partir d'hydrocarbures
Oxydant	O_2	Air	Air	Air	Air	Air

Il y a aujourd'hui trois grands domaines dans lesquels on promet un brillant avenir à la pile à combustible : le portable, le transport et le stationnaire [42].

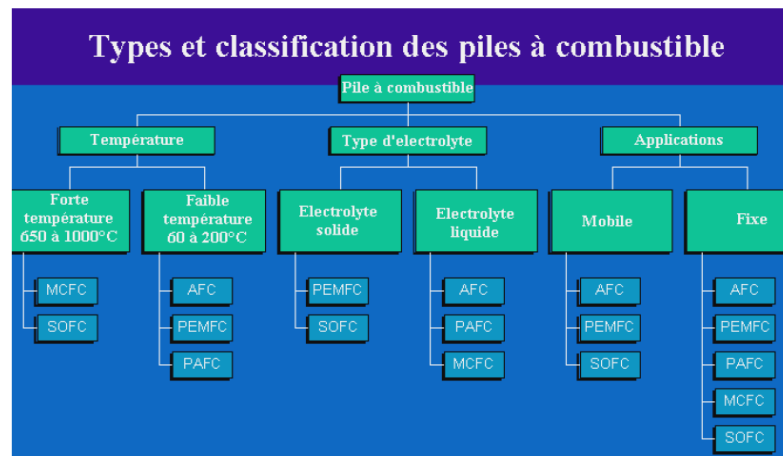


Figure 1.14: Types et classification des piles à combustible [43].

1.4.3 Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

Nous nous intéressons plus particulièrement ici aux piles de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Leurs avantages sont multiples, et liés notamment à leur haute température de fonctionnement (nécessaire à une conductivité ionique de l'électrolyte suffisante) : rendement élevé, possibilité d'utilisation de plusieurs combustibles (reformage interne), chaleur générée réutilisable. Un dernier avantage par rapport aux autres types de piles vient de l'état solide de l'électrolyte : il n'y a ainsi nullement besoin d'une pompe afin d'assurer la circulation de l'électrolyte chaud. Ainsi, des petites SOFC planaires peuvent être élaborées avec des couches très fines dans un ensemble compact [44].

L'électrolyte le plus utilisé actuellement est la zircone yttrée (YSZ : oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium). Pour une température de fonctionnement élevée, le rendement peut atteindre 70 à 80% en cogénération, c'est-à-dire en récupérant l'énergie thermique dégagée. En comparaison, ce rendement est nettement supérieur à celui d'un moteur thermique (< 40%) [25].

La pile à combustible à oxyde solide est un générateur électrochimique permettant la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique, et fonctionnant à haute température, entre 800 et 1000 °C. Cette température est nécessaire à l'activation énergétique des processus de transport de charge et catalytique requis pour que les matériaux utilisés atteignent les valeurs souhaitées. La pile à combustible est constituée

d'un assemblage de monocellules montées en série et/ou en parallèle en utilisant des plaques bipolaires, suivant la puissance envisagée du système final. Cet assemblage est appelé « stack ». La figure 1.15 représente le schéma d'une monocellule de SOFC, elle est formée de trois composants céramiques : deux électrodes, une cathode et une anode, séparées par un électrolyte [43].

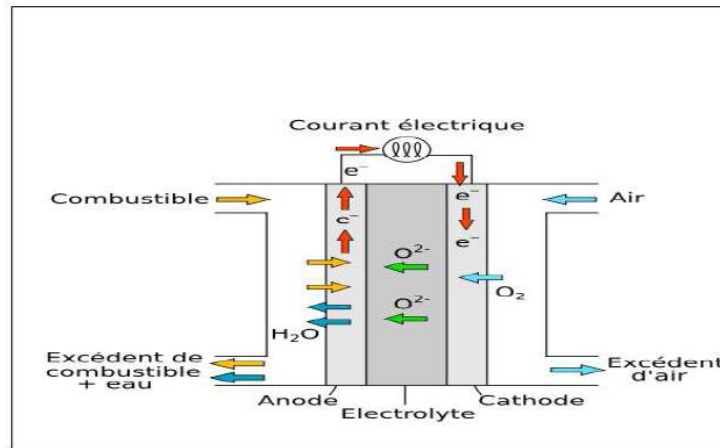
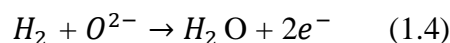
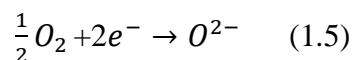


Figure 1.15: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC [25].

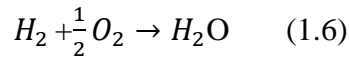
Le principe de fonctionnement simplifié d'une pile SOFC est présenté sur la Figure 1.15. La conversion de l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique se fait continuellement tant que le dispositif est alimenté en gaz combustible (hydrogène ou hydrocarbure) du côté de l'anode et en gaz comburant (oxygène de l'air) du côté de la cathode. Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte solide qui doit offrir une bonne conduction des ions O^{2-} . Du côté anodique, l'oxydation en eau de l'hydrogène (ou de l'hydrocarbure) par les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte libère deux électrons par molécule de H_2 selon la réaction :



Ces électrons sont collectés par l'anode reliée directement au circuit électrique extérieur. Ils permettent ainsi du côté cathodique la réduction de l'oxygène de l'air en ions O^{2-} (qui peuvent à leur tour diffuser dans l'électrolyte) selon la réaction :



L'équation bilan de la réaction électrochimique s'écrit donc :



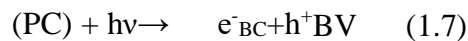
1.5 La Photocatalyse

La photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation lumineuse de la surface d'un matériau semi-conducteur (photocatalyseur) [45].

La photocatalyse est également une solution prometteuse pour produire une énergie propre, moins chère et renouvelable qui peut répondre aux besoins énergétiques mondiaux. Le fractionnement photocatalytique de l'eau [46], la conversion photocatalytique de CO₂ en combustibles [47] et la dégradation de composés organiques dans le traitement de l'eau [48] sont les mécanismes photocatalytiques les plus courants.

La photocatalyse est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Le concept repose sur l'absorption de photons d'une énergie fournie par un rayonnement par un matériau semi-conducteur (photocatalyseur) pour réaliser ou accélérer certaines réactions chimiques [46].

Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur de type « n » absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence, qui est remplie, à la bande de conduction. Il en résulte la création de paires d'électrons(e⁻) / trou (h⁺) ou lacune électronique (à la surface du photocatalyseur).



La paire (électron /trou) permet donc la formation de radicaux libres susceptibles de réagir avec les espèces présentes dans le milieu via différents mécanismes [49] Les électrons et les trous photo-générés peuvent se recombiner rapidement au sein ou à la surface du semi-conducteur conduisant à une perte d'énergies ou sous forme de chaleur ou de photons.

Les électrons et les trous qui migrent vers la surface des semi-conducteurs sans recombinaison peuvent, respectivement, réduire et oxyder les réactifs adsorbés par les semi-conducteurs. Le principe de la photocatalyse est illustré dans la figure 1.16.

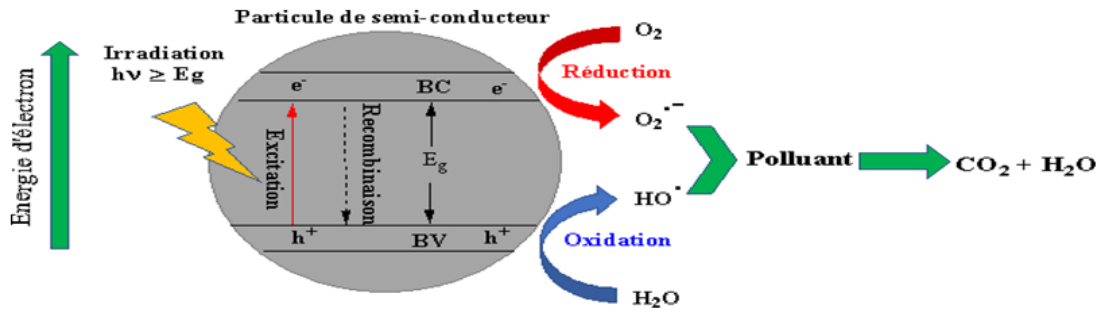
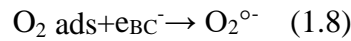
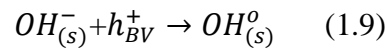


Figure 1.16 : Principe de la photocatalyse [50].

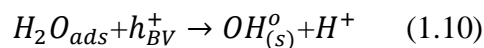
L'espèce la plus reconnue tant qu'accepteur d'électron est le dioxygène moléculaire qui forme les radicaux anions super oxydes $O_2^{\bullet-}$ (équation 1.8), les cations ou quelques composés organiques peuvent aussi être des accepteurs efficaces.



Lorsqu'il s'agit d'une surface fortement hydratée ou hydroxylée, le piègeage de h^+ donne des radicaux OH^\bullet liés à la surface (équation 1.9)



Et en solution l'eau est le principal piègeur de trou (équation 1.10)



CHAPITRE 2

METHODES DE SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DE LaFeO_3

Ce chapitre est consacré en premier lieu à décrire les procédés d'élaboration des matériaux dans des conditions dites de chimie douce, tels que la Co-précipitation et le sol-gel, en suite les techniques d'analyse et de caractérisation de nos échantillons, ainsi que la description des matériels, et les produits chimiques utilisés pour préparer le composé LaFeO_3 , et enfin les étapes de la synthèse de ce nanomatériaux.

2.1 Généralités sur les méthodes de synthèse

2.1.1 La méthode Co-précipitation

Cette méthode est la plus ancienne dans les techniques de préparation des oxydes (pérovskites) par voie chimique. La Co-précipitation permet l'obtention des composés homogènes et de contrôler la taille des grains [51].

Le principe de cette méthode repose sur la dissolution des sels précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (nitrates, sulfates, ou acétates) en solution aqueuse. Toutes les espèces de cette solution sont ensuite précipitées (à pH basique) via l'ajout d'une base sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde [34]. L'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH) ou l'ammoniaque (NH_4OH) sont souvent utilisés comme des agents précipitant [52]. Une fois que le précipité est filtré, il subit un lavage destiné à casser les agglomérats, après un séchage, le précipité est ensuite calciné jusqu'à obtenir de la phase pérovskite. La taille moyenne des grains est à l'échelle nanométrique [53]. Cette technique de synthèse peut décomposer en plusieurs opérations unitaires telles que décrites dans la figure 2.1.

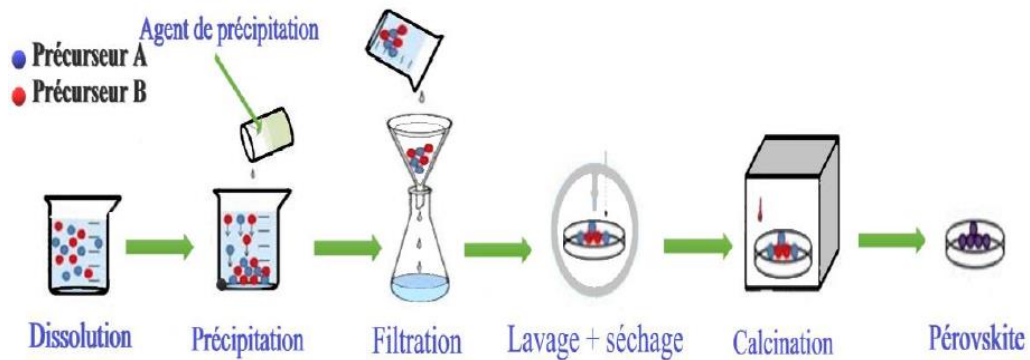


Figure 2.1 : Différentes étapes de synthèse d'une pérovskite par la Méthode Co-précipitation [34].

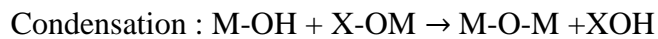
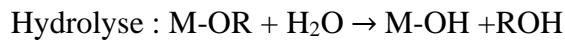
Les paramètres suivants : le contrôle de pH, le temps d'agitation, le mode de versement de l'agent précipitant dans le précurseur soit par voie directe (normale) NS ; soit par voie inverse RS, et le contrôle de la température ambiante, ont une grande importance car ils peuvent contrôler les paramètres chimiques (homogénéité, stœchiométrie) et physique (forme des grains, granulométrie)..

2.1.2 La méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce, l'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution gélification » et le mot sol-gel composé de «sol» qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide, les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm, et le mot «gel» signifié un solide semi rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. Le procédé sol-gel est un processus chimique utilisé dans les domaines de recherche pour former des matériaux fins avec une bonne cristallinité [54] , ce procédé permet d'obtenir des poudres pures et homogènes à des températures de calcination relativement très basse et permet un contrôle précis de la composition et la microstructure au niveau moléculaire [34] [55].

La méthode sol-gel permet de produire des nanomatériaux à partir de solution d'alkoxydes ou de solutions colloïdales, elle est basée sur des réactions de polymérisation inorganiques, les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, catalyseur, superconducteur à haute température. L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication.

Le principe de cette méthode consiste à disposer des sels précurseur (des nitrates, des chlorures et /ou des sulfates) dans un solvant organique pour former un réseau d'oxyde [56]. La méthode sol-gel est composée de plusieurs étapes : formation d'une solution colloïdale par hydrolyse via condensation des particules de sol, en un réseau tridimensionnel (3D) formant un gel, un vieillissement puis un séchage, Le procédé sol-gel est basé sur deux réactions fondamentales qui sont l'hydrolyse et la condensation [57] :



Où : M = métal, X=H, R = groupement alkyl

La nature du produit formé par cette méthode dépend principalement de mode de séchage du gel, le séchage lent conduit à des matériaux denses, le séchage conventionnel produit des poudres et le séchage supercritique permet d'obtenir des aérogels, la figure 2.2 résume cette méthode.

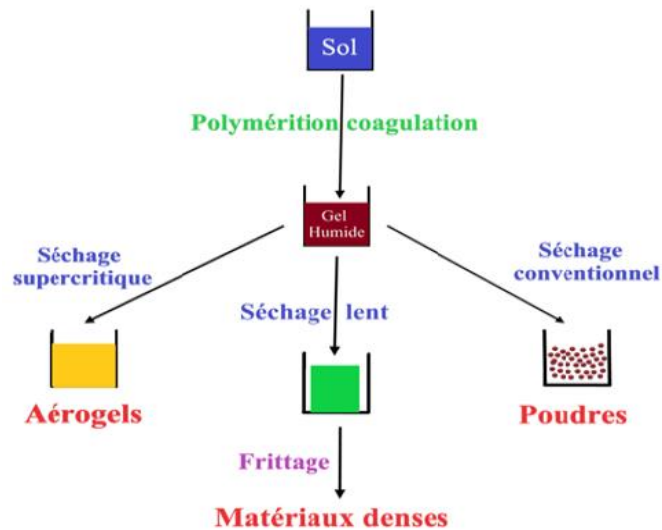


Figure 2.2 : Les principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel [34].

Les étapes de la synthèse par voie sol-gel sont représentées dans la figure suivante :

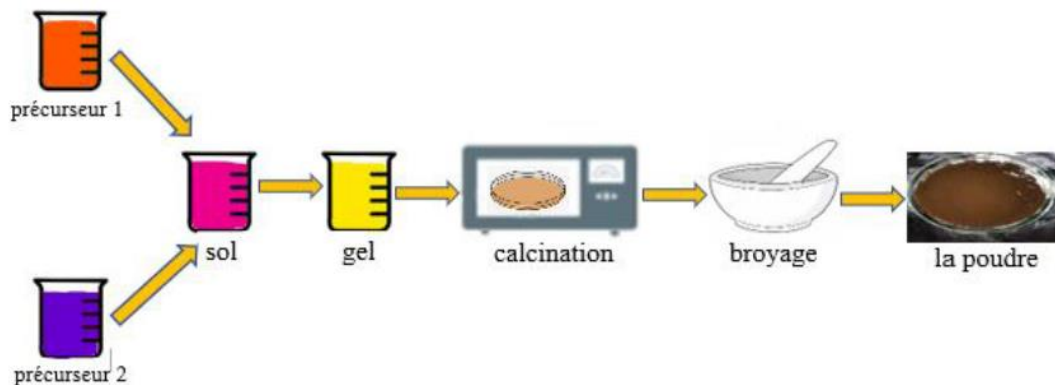


Figure 2.3 : Schéma récapitulatif des étapes du procédé de synthèse sol-gel

2.1.3 Comparaisons entre les deux méthodes

Le tableau 2.1 reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode [58].

Tableau 2.1 : étude comparative entre sol-gel et Co-précipitation.(Avantages et inconvénients des différentes méthodes de synthèse)

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Sol-gel	Flexible, dispersion homogène, technologie mature.	résidus carbonés, Résidus du solvant.
Co-précipitation	Surface spécifique élevées, faible contamination C, stabilité thermique.	Trace de solvant.

2.2 Méthodes de caractérisations

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les techniques de caractérisation suivantes.

2.2.1 Diffraction des rayons X

Les rayons X découvert en 1895 par Wilhen Rontgen. Ils sont utilisés dans nombreuses applications dont l'imagerie médicale, ou encore la caractérisation des cristaux par diffraction des rayons X (XRD "X Ray Diffraction"). La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive permettant l'identification des phases cristallines présentes dans un échantillon, les paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites de ces phases. Il existe plusieurs méthodes d'analyse des rayons X, pour ces travaux, seule la diffraction sur poudre est utilisée. Le terme poudre signifié simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites.

2.2.1.1 Principe d'obtention des spectres

La poudre consistée d'une infinité de grains (cristallites), elle est bombardée par un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ connue, produit grâce à une anticathode de cuivre sous un angle d'incidence θ . Ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes de cristal, en conservant la même longueur d'onde.

Ce faisceau est diffracté dans une direction propre à une famille de plans réticulaires du matériau, ce dernier est ensuite récupéré par un détecteur sous forme d'intensités. Cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Tel que :

d_{hkl} : représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin, et hkl sont les indice de Miller.

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

n : un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

θ : l'angle de diffraction (Bragg).

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) et la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle θ en distance inter réticulaire en utilisant la relation de Bragg. La figure 2.4 illustre le principe de la loi de Bragg.

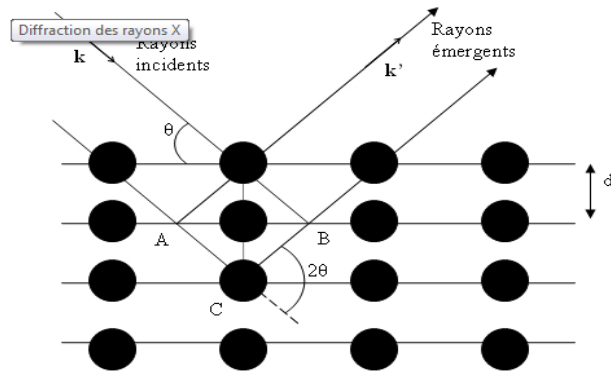


Figure 2.4 : Représentation schématique de la diffraction des rayons X par un cristal (loi de Bragg).

L'analyse des spectres de rayon X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallines (position des pics).
- La taille de cristallites et /ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

La taille moyenne des cristallites est calculée par la formule de Scherrer :

$$D(nm) = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

tel que :

D : la taille moyenne des cristallites.

λ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X utilisée.

β : largeur des pics à mi-hauteur.

θ : l'angle de diffraction.

k : la constante de Scherrer.

2.2.1.2 Description du diffractomètre

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de rayons X de type BRUKER PHASER D2 disponible à laboratoire LCPMM à L'USTBB (voir figure 2.5).

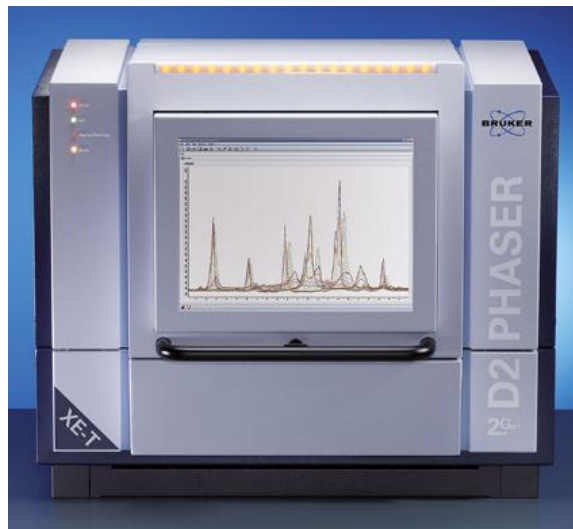


Figure 2.5 : Diffractomètre BRUKER PHASER D2.

Ce diffractomètre est muni d'un tube à rayon X (voir figure 2.6) avec une anticathode en cuivre (généralement de cuivre ou chrome ou cobalt), d'un monochromateur permettant la sélection d'une seule longueur d'onde et de différentes fentes programmables servant à avoir des rayons parallèles. Le détecteur utilisé permet de convertir les photons X incident en impulsions électrique. Cela permet d'obtenir un diffractogramme, qui est une fonction $I = f(2\theta)$ où I est l'intensité et θ l'angle du faisceau incident avec l'échantillon.



Figure 2.6 : L'émetteur et le détecteur de rayon X.

2.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformations de Fourier

L'origine de la spectroscopie infrarouge remonte à l'année 1800, lorsque William Herschel a découvert la région infrarouge du spectre électromagnétique, dans les années

1930 et 1940 les progrès de l'électronique ont abouti à l'introduction de thermocouple de rayonnement infrarouge. L'apparition des premiers spectromètres infrarouges à transformé de Fourier (IRTF) de la catégorie de recherche au début des années 1970 a initié la naissance de la spectrométrie infrarouge moderne.

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse fonctionnelle et dominante, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Elle permet de caractériser les fonctions chimiques de produits organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes, par comparaison avec les spectres d'absorption infrarouge de substance de référence, et d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques.

En effet, cette technique sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire. La spectrométrie infrarouge moderne utilisée dans nombreux domaines, tels que : les polymères, l'agriculture et l'alimentation, échantillons géologiques, industrie pharmaceutiques, analyse biologiques et médicales.

2.2.2.1 Principe

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules. Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon, lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après interaction. Cette technique permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

2.2.2.2 Appareillage

Les spectromètres modernes utilisent une source émettant toute la gamme de longueurs d'ondes de l'IR dans un même faisceau. Le dispositif est décrit sur le schéma de droite de la figure 2.7. Le faisceau émis par la source est divisé en deux par une lame séparatrice. Chaque portion du faisceau est renvoyée par un miroir. L'un des miroirs est fixe, mais le second est amovible. Cet ensemble (miroirs + lame séparatrice) forme l'interféromètre.

Le fait de modifier la position du miroir amovible induit une différence de marche entre les deux faisceaux séparés, ce qui a pour conséquence de former des interférogrammes. Ceux-

ci sont ensuite convertis, par transformée de Fourier, en ce qui correspond à un point du spectre IR. Le spectre complet est obtenu en modifiant la position du miroir amovible de manière à balayer toute la gamme souhaitée.

Nous avons utilisé un spectromètre Nicolet is10 produit par Thermo scientific, qui fonctionne de cette manière. Les mesures ont été réalisées en absorption, c'est-à-dire l'absorption des rayonnements par les échantillons. La figure 2.7 illustre le principe.

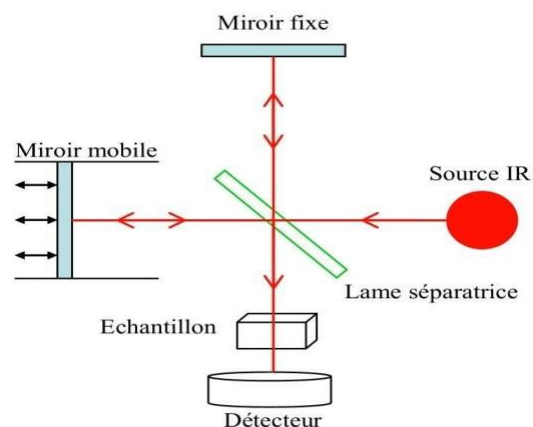


Figure 2.7 : Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier.

2.2.3 Spectroscopie UV visible en réflexion diffuse

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode de caractérisation très commune dans les laboratoires qui constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espèces (couche mince et poudre). Cette technique nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière.

2.2.3.1 Principe

L'expérience de la réflexion diffuse a été faite à l'aide d'un spectrophotomètre de modèle CARY-500-VARIAN à double faisceau. Il est constitué de quatre parties essentielles :

- Source lumineuse

Il est équipé de trois sources lumineuses

- Une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de 190 à 400 nm (Ultraviolet).
 - Une lampe à filament de tungstène pour la région allant de 350 à 800 nm (visible).
 - Une lampe à décharge au xénon utilisée dans le domaine UV et visible. ce type de lampe est très énergétique, elle fonctionne sous forme de flash, juste au moment de faire une mesure.
- Monochromateur

L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

- Compartiment d'échantillon

Elle contient l'échantillon, la référence ainsi que les accessoires.

- Détecteur :

Il est équipé de deux détecteurs

- Photodiode au sulfure de plomb (PbS) qui est utilisée en tant que détecteur optique.
- Photomultiplicateur (PMT R198) qui permet de multiplier le signal.

Le principe de cette technique de caractérisation est représenté sur la figure 2.8, il s'agit d'une configuration en double faisceau ; un faisceau de lumière UV-visible est envoyé sur un monochromateur constitué d'un prisme ou réseau. Par jeu de miroir, le faisceau est ensuite dirigé vers une séparatrice qui permet d'envoyer simultanément un faisceau de référence et faisceau qui passe à travers l'échantillon. Les deux faisceaux sont ensuite récupérés et convergent vers le détecteur.

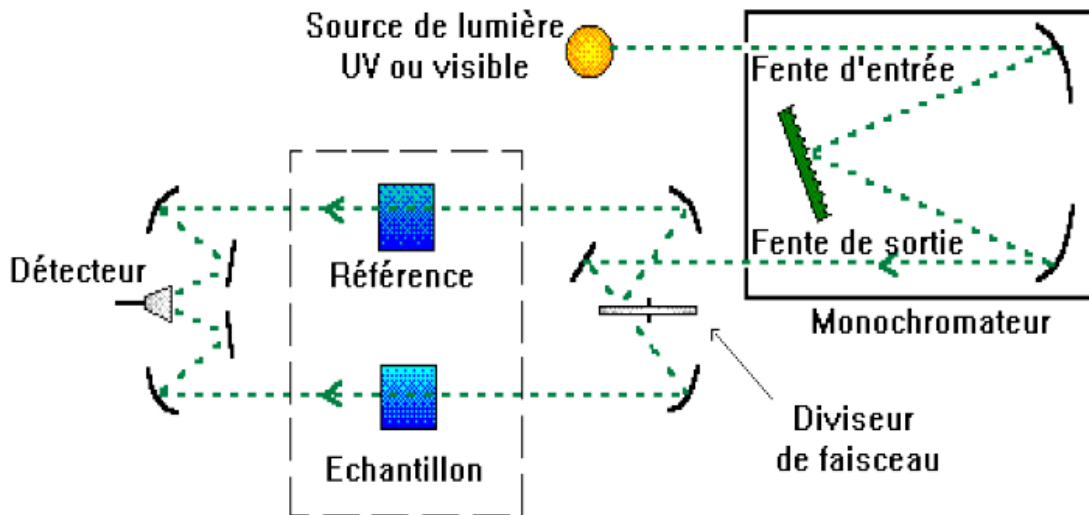


Figure 2.8 : Principe de fonctionnement de l'UV-visible.

2.2.3.2 Appareillage

Le spectrophotomètre utilisé est (Les mesures de réflexion diffuse ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre) CARY-500-VARIAN (voir figure 2.9) , équipé d'une sphère intégrante disponible au centre de recherche CRTE. Cette dernière à un diamètre de 6 cm et celui de ses ouvertures est de 1 cm. L'appareil (le spectrophotomètre) est piloté par un ordinateur équipé du logiciel Cary WinUv. Ce dernier permet la mesure de spectre (Absorption , Transmission , Reflexion). La collecte de la lumière diffusée s'effectue grâce à la sphère d'intégration qui fonctionne dans une gamme de 250 nm à 2500 nm, la source lumineuse est une lampe de tungstène-halogène de 24 volts.



Figure 2.9 : Spectrophotomètre modèle CARY-500-VARIAN.

L'utilisation d'une sphère d'intégration est indispensable aux mesures des propriétés optiques des matériaux. Elle permet en effet de prendre en compte la totalité de la lumière

transmise (ou réfléchi) de façon spéculaire ou de façon diffuse; les deux sont souvent présentés lorsqu'on a affaire à des matériaux semi transparents ou opaques.

Cet accessoire se place au niveau du compartiment échantillon. Il est constitué de deux demi sphères jointes, recouvertes intérieurement d'une couche très réfléchissante. Les détecteurs sont positionnés à l'intérieur des deux sphères de façon à ne jamais recevoir de lumière de façon directe.

Le principe de fonctionnement de cette sphère repose sur l'utilisation d'une source lumineuse associée à une sphère creuse avec une paroi couverte d'un revêtement diffusant blanc. Elle est dotée à l'intérieur d'un capteur qui transmet la quantité de la lumière transmise ou réfléchi par l'échantillon (lumière piégée par la sphère). Ces données sont représentées sur un logiciel lié à la sphère puis tracées sur Origin.

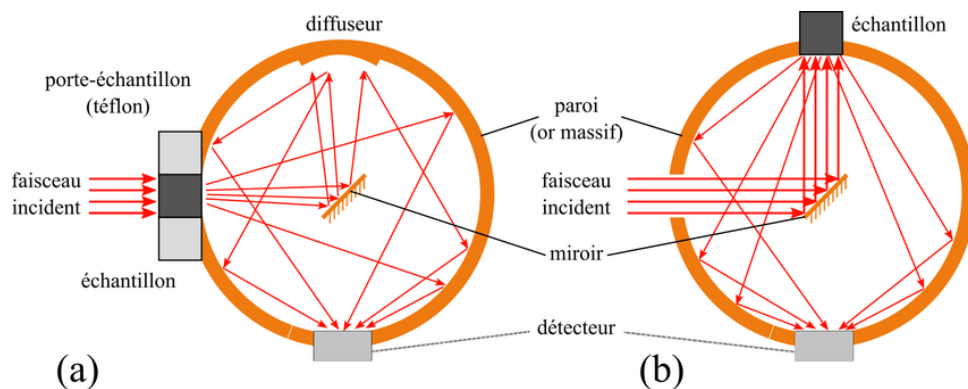


Figure 2.10 : Schéma optique de la sphère intégrante.

2.2.3.3 Détermination d'énergie du gap E_g

Le spectre de réflectance diffuse (DRS) est une technique spectroscopique basée sur la réflexion de la lumière dans les régions ultraviolette, visible et proche infrarouge par un échantillon en poudre fine. Dans cette technique, les rapports de lumière diffusée à partir d'une feuille épaisse d'échantillon étudié et d'échantillon de référence à partir d'un matériau non absorbant idéal sont mesurés en fonction de la longueur d'onde λ . Alors que la relation

entre la réflectance diffuse de l'échantillon (R), le coefficient d'absorption molaire K , le facteur de diffusion S sont corrélés par la fonction de réémission de Kubelka-Munk [59] .

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.3)$$

La bande interdite E_g pour un matériau à gap direct est déterminée à partir des spectres de réflectance optique par extrapolation de la partie linéaire du diagramme de Tauc, à l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses [60] :

$$(F(R)h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (2.4)$$

Où h la constante de Planck, ν la fréquence de photon et B est une constante; Si l'on trace la courbe $(F(R)h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) = f(h\nu)$ l'intersection de la tangente de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses correspond donc à $E_g = h\nu$. Le gap peut donc être obtenu graphiquement, dans une première approximation.

2.3 Les étapes de la synthèse

2.3.1 Le matériel utilisé dans la synthèse

- Balance

Nous avons utilisé une balance électronique de précision de type de Sertorius Basic, elle est utilisée pour peser les matières premières, elle nous donne des résultats très précis avec un temps de stabilisation très rapide.



Figure 2.11: La balance de type Sertorius Basic.

- Agitateur thermique magnétique

Nous avons utilisé un agitateur thermique magnétique de type HotplateStirrer, cet appareil est utilisé pour homogénéiser des solutions ou dissoudre des éléments solides dans un solvant approprié. L'agitation est assurée par un barreau aimanté placé à l'intérieur du récipient contenant le liquide à homogénéiser.



Figure 2.12 : Agitateur thermique de type Hotplatestirrer.

- Four cylindrique de type CARBOLITE

Le four utilisé est un four tubulaire résistif de type CARBOLITE. Il est constitué de deux parties séparées :

- Un système d'alimentation et de commande de type EURO THERM.
- Un corps du four constitué par une zone chauffante résistive munie d'une chambre tubulaire et fermé par des bouchons en Alumine pouvant faire passer un gaz pendant la synthèse.

La température maximale que le four peut atteindre est de 1500°C, le four équipé d'un régulateur de la gamme EURO THERM avec rampe simple à la consigne et un minuteur. Le régulateur permet d'effectuer jusqu'à huit 8 programme successifs.



Figure 2.13 : Four cylindrique de type KARBOLITE.

- Mortier

Le mortier est un récipient permettant de broyer des matières que l'on veut transformer en pâte ou en poudre grâce à l'action d'un pilon. Le choix du mortier pour la préparation de la poudre est très important. En effet un mortier doit être fabriqué par de bons matériaux (en pierre, en bois, en céramique ou porcelaine, en métal ou en verre), car l'ensemble mortier-pilon doit être assez dur et cohésif pour écraser les poudres, de sorte que le petit peu de mortier ou du pilon n'entre pas mélanger avec les poudres écrasées. Donc à la fabrication de mortiers, nous choisissons des matériaux doux et non poreux qui n'absorbent pas ou n'emprisonnent la poudre à broyer.



Figure 2.14: Mortier et pilon en agate.

- Nacelles

Les nacelles utilisées sont en alumine (figure 2.15), parfois on utilise des creusets en platine pour éviter toute contamination (attaque) par les produits de ses parois.



Figure 2.15: Creusets en Alumine.

- L'étuve

L'étuve utilisée est une étuve de type CARBOLITE PF60 munie d'un régulateur Eurotherm 301 PID R38 et d'une ventilation forcée pour le contrôle de surchauffe. L'étuve est un appareil de chauffage fonctionnant le plus souvent à la pression atmosphérique et permettant d'effectuer divers traitements thermiques à température réglée, La température maximale de cette étuve est de 300°C.



Figure 2.16 : Etuve de type CARBOLITE.

- Le pH mètre

Un pH-mètre est un appareil, souvent électronique, permettant la mesure du pH d'une solution. Le pH-mètre est généralement constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une sonde de pH constituée d'une électrode de verre permettant la mesure et d'une électrode de référence. Son fonctionnement est basé sur le rapport qui existe entre la concentration en ions H_3O^+ (définition du pH) et la

différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans le pH-mètre une fois plongé dans la solution étudiée. Celui-ci est constitué de deux électrodes, l'une standard dont le potentiel est constant et connu (appelée électrode de référence), l'autre à potentiel variable (fonction du pH, appelée électrode de verre). Ces deux électrodes peuvent être combinées ou séparées.



Figure 2.17 : Le pH mètre.

2.3.2 Les produits utilisés dans les deux méthodes de synthèse

Le tableau 2.2 suivant représente les propriétés physiques et chimiques des sels précurseurs, l'acide citrique et l'hydroxyde d'ammonium utilisés dans la préparation de la pérovskite LaFeO_3 pour les deux méthodes de préparation à savoir la Co-précipitation et la voie sol-gel.

Tableau 2.2 : les propriétés physiques et chimiques des précurseurs.

précurseurs	Formule chimique	Pureté %	Masse molaire ($\frac{g}{mol}$)
Nitrate de lanthane	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9999	433.0119
Nitrate de fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.9	403.9972
Acide citrique	$\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7$	99.5	192.13
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	25	35.05

Nous avons représenté dans la figure suivante les photographies des précurseurs utilisés pour notre travail.



Figure 2.18 : Les précurseurs utilisés dans la synthèse.

Le tableau 2.3 récapitule les masses des précurseurs utilisées qui correspondent à 5 mmol de chaque élément nitrate, 10 mmol de l'acide citrique et la concentration d'hydroxyde d'ammonium 1 mol/L pour obtenir 1.213 g de pérovskites LaFeO_3 .

Tableau 2.3 : les masses des précurseurs.

Pérovskite	Précurseurs	Masse nécessaire (g)
LaFeO_3	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.165
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2.0199
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1.9213
	NH_4OH	28.04

2.3.3 Synthèse de la pérovskite LaFeO_3 par la méthode Co-précipitation

Les précurseurs utilisés pour synthétiser le composé LaFeO_3 avec la méthode de Co-précipitation sont généralement des nitrates de fer et nitrates de lanthane avec l'hydroxyde d'ammonium comme agent précipitant, ces sels précurseurs sont dissoutes dans l'eau distillé, on mélange ces sels précurseurs avec un volume $V=20\text{ml}$ et on les met sous agitation magnétique pendant 1h30min pour rendre la solution homogène et dans une fiole jaugée de 200 ml on met une masse égale à 28.04g de NH_4OH et on termine avec l'eau

distillée jusqu'à le trait de jauge après nous l'agitons pendant quelques minutes pour rendre homogène la solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium figure 2.19.



Figure 2.19 : les solutions aqueuses intervenant dans le procédé de Co-précipitation.

En verse la solution d'hydroxyde d'ammonium sur le bécher qui contient la solution des sels précurseurs goutte à goutte, jusqu'à l'obtention d'un $\text{pH} = 9.94 \approx 10$ (figure 2.20), on laisse ce mélange sous l'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 1 heure. Nous observons qu'il y'a un dégagement de gaz.

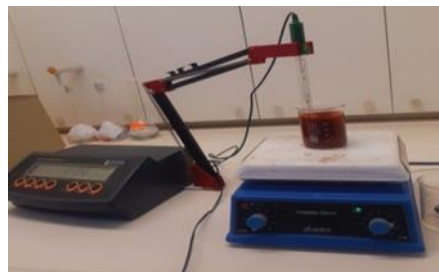
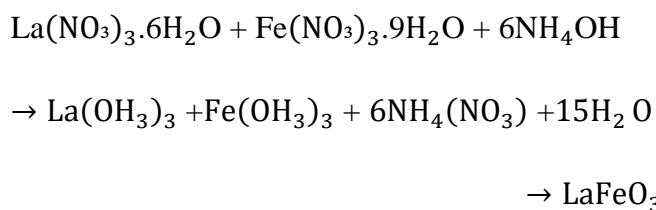


Figure 2.20 : Mesure du pH du mélange.

Les réactions chimiques pour la synthèse par la méthode de Co-précipitation peuvent être décrites comme indiqué ci-dessous :



La suspension brune obtenue après l'agitation ($La(OH_3)_3 + Fe(OH_3)_3 + 6NH_4(NO_3) + 15H_2O$) sera filtré à l'aide d'un papier filtre pour séparer du solvant des précipités, (figure 2.21). Après la filtration nous avons fait le lavage six fois avec l'eau distillée puis à l'éthanol jusqu'à l'obtention d'un pH= 7.15, et dans chaque lavage en mesure la valeur du pH.



Figure 2.21 : Les étapes de filtration et lavage.

Nous récapitulons dans le tableau suivant les différentes valeurs de pH obtenues après chaque lavage.

Tableau 2.4: Le pH mesuré avant et après le lavage.

étapes	pH mesuré
Le mélange avant filtration	9.93
Lavage 1	9.67
Lavage 2	9.52
Lavage 3	9.31
Lavage 4	8.66
Lavage 5	7.28
Lavage 6	7.15

Les précipités d'hydroxyde obtenus à la fin de filtration et lavage $La(OH)_3$ et $Fe(OH)_3$ est séché dans l'étuve à $T=100^\circ C$ pendant 24h pour obtenir une poudre, ensuite nous la mettons dans un mortier en agate pour la broyer. nous remarquons que ce composé est difficile à broyer, le produit obtenu après le broyage est ensuite calciné sous air à différentes températures de calcination ; $600^\circ C$ pendant 2 heures, $800^\circ C$ pendant 4 heures avec une vitesse de chauffage de $5^\circ C/min$ afin de donner le produit pérovskite requis.

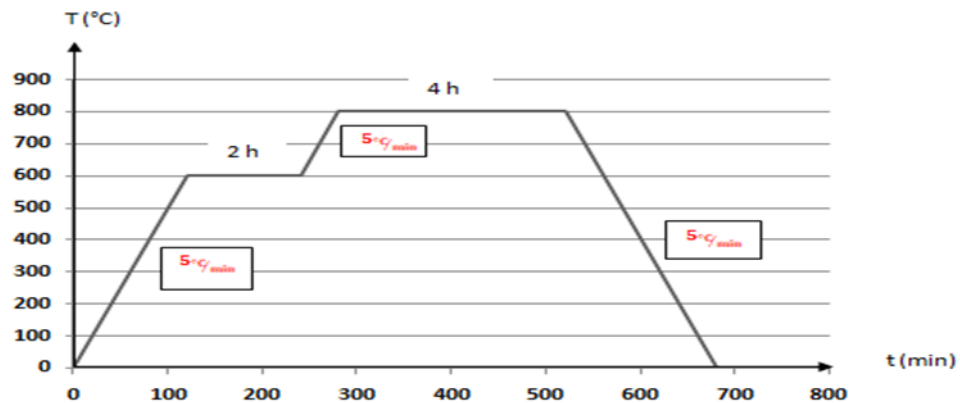


Figure 2.22 : Profil thermique de synthèse par la méthode de Co-précipitation.

Description du produit obtenue après calcination : une matière solide de couleur marron foncé (couleur de café)



Figure 2.23 : L'échantillon obtenu après calcination par la méthode de Co-précipitation.

Le schéma suivant récapitule le protocole et les conditions opératoires pour la synthèse de $LaFeO_3$ par le procédé de Co-précipitation.

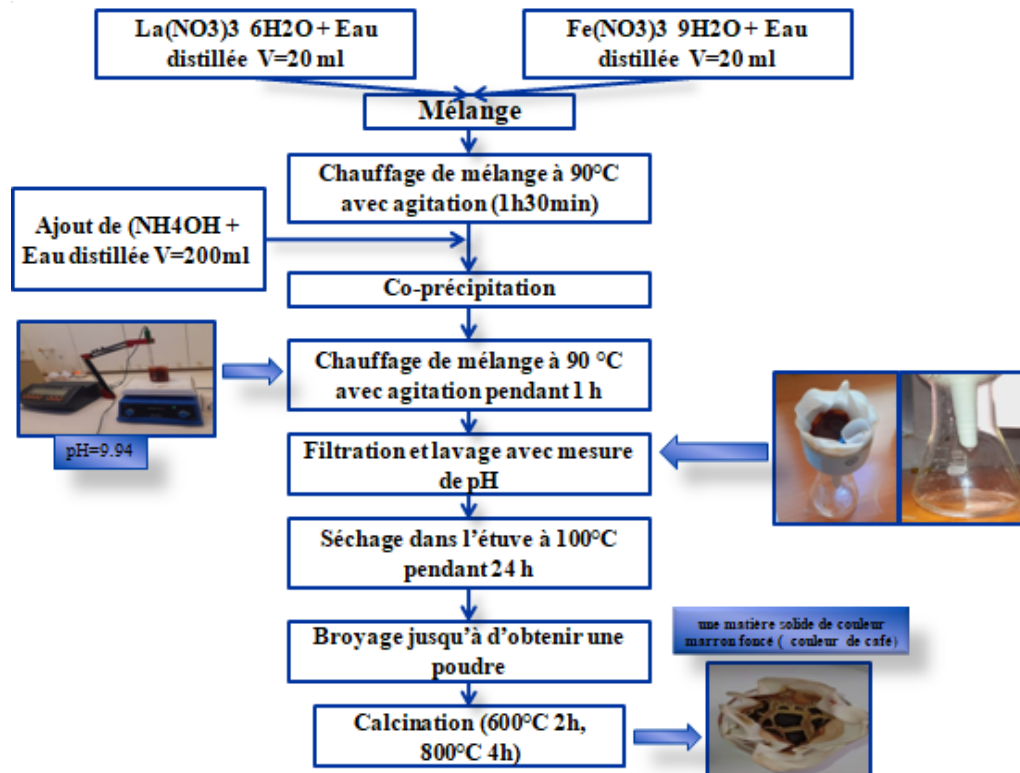


Figure 2.24 : Description schématique du protocole de synthèse par la méthode Co-précipitation.

2.3.4 Synthèse de la pérovskite LaFeO_3 par voie sol-gel

Les précurseurs utilisés pour synthétiser le composé LaFeO_3 par le procédé sol-gel sont généralement des nitrates de fer et nitrates de lanthanes avec l'acide citrique comme agent complexant, en respectant la condition $n_{\text{acide citrique}} = n_{\text{Fe}^{+3}} + n_{\text{La}^{+3}}$ (n est le nombre de mol). Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité ;

La réaction chimique de la synthèse par voie sol-gel



Comme l'indique l'organigramme ci-dessous, la première étape est la dissolution des trois composés dans l'eau distillée afin d'obtenir trois mélanges différents figure 2.25.

- Mélange 1 : $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + Eau distillée
- Mélange 2 : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + Eau distillée

➤ Mélange 3 : $C_6H_8O_7$ +Eau distillée



Figure 2.25 : Les solutions aqueuses intervenant dans la synthèse
par la voie sol-gel.

Nous mélangeons la solution qui contient l'ion de Lanthane avec celle de fer et on ajoute goutte à goutte le mélange 3, la solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80°C jusqu'à l'obtention d'un gel figure 2.26 Puis on le place dans une étuve pendant 24 heures à 80°C , quand nous avons fait le séchage on remarque que le gel obtenu est brun, mousseux, gonflé, poreux et collant et il est difficile à broyer ensuite ce produit calciné sous air à différentes température de calcination ; 150°C pendant 1 heure, 400°C pendant 4 heures et 800°C pendant 12 heures afin de donner le produit pérovskite requis.



Figure 2.26 : Procédure de la formation de gel.

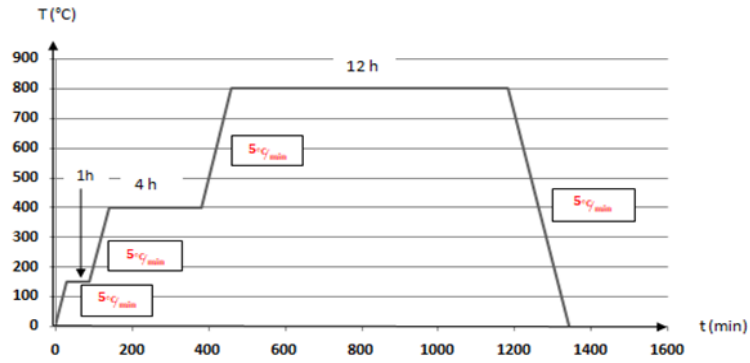


Figure 2.27 : Profil thermique de synthèse par voie

Sol-gel.

Le pérovskite LaFeO_3 obtenue après calcination ressemble a la cannelle (figure 2.28)



Figure 2.28 : Le broyage de la pérovskite LaFeO_3 après calcination

Par la voie sol-gel.

Le schéma suivant récapitule le protocole et les conditions opératoires pour la synthèse de LaFeO_3 par le procédé sol-gel.

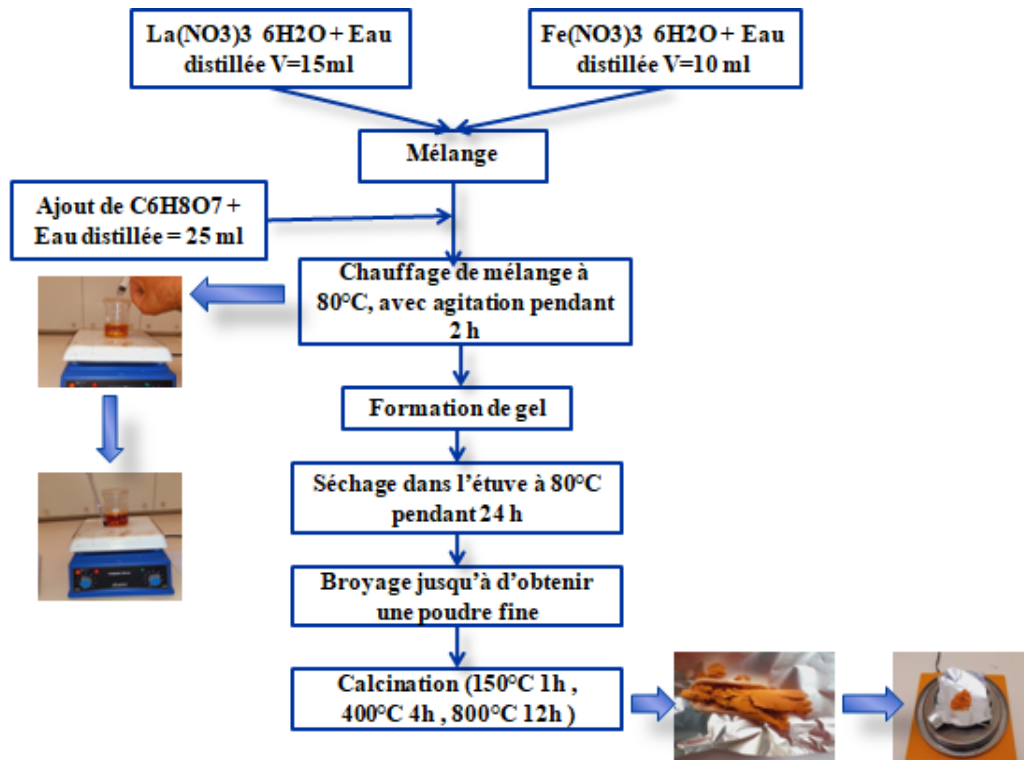


Figure 2.29 : Description schématique du protocole de synthèse par
Voie sol-gel.

Chapitre 3

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats essentiels obtenus par notre étude, concernant la synthèse des nanopoudres d'oxyde de pérovskite LaFeO_3 par deux méthodes différentes de chimie douce tel que Co-précipitation et Sol-gel.

Les analyses des échantillons ont été réalisées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIF) et la spectroscopie de réflexion diffuse.

3.1 Produit de la synthèse

Les poudres obtenues par les deux méthodes étaient légèrement différentes en termes de couleur, qui était de couleur marron foncé dans la poudre synthétisée par la méthode Co-précipitation et marron clair dans la poudre synthétisée par la voie Sol-gel. Cependant, il n'y avait pas une différence dans la finesse comme le montre la Figure 3.1.



Figure 3.1 : Les poudres LaFeO_3 obtenues après les synthèses.

3.2 Résultats de la diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre ont été menées afin de permettre l'identification des phases présentes dans nos échantillons, leurs puretés et la détermination des paramètres cristallins. Cette analyse permet aussi de déterminer la taille moyenne des cristallites et d'autres propriétés, Les diagrammes de diffraction obtenus sont

exploités à l'aide du logiciel Highscore plus, qui permet notamment d'utiliser la base de données cristallographique JCPDS pour identifier les phases présentes dans l'échantillon. Le résultat expérimental de l'analyse DRX effectuée sur le composé d'oxyde LaFeO_3 synthétisé par la méthode de Co-précipitation en utilisant l'hydroxyde d'ammonium comme agent précipitant est représenté sur le diffractogramme des rayons X de la figure 3.2.

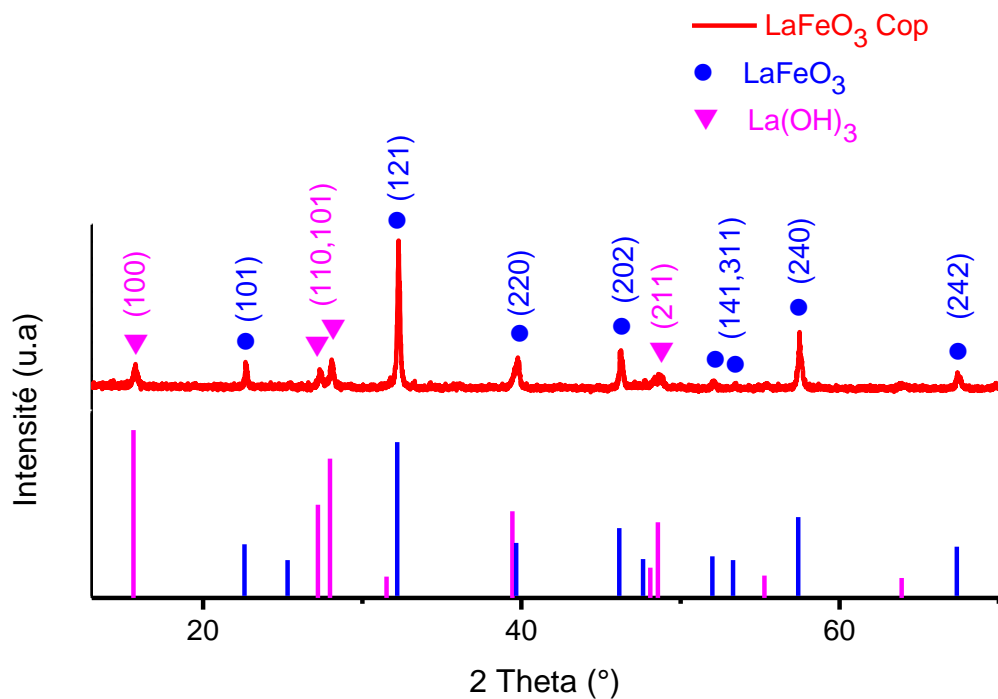


Figure 3.2 : Diffractogramme des rayons X de LaFeO_3 synthétisé par la méthode Co-précipitation.

Le spectre DRX met en évidence la formation de deux phases ; la phase orthorhombique LaFeO_3 (disques bleus) et la phase hexagonale $\text{La}(\text{OH})_3$ (triangles roses) où la phase LaFeO_3 est la phase majoritaire. Nous observons la présence des pics principaux de la phase pérovskite LaFeO_3 (fiche JCPDS n° 00-37-1493), situés à 2θ égal à 22.67° , 32.28° , 39.77° , 46.26° , 57.47° et 67.36° qui correspond au plans réticulaires respectivement (101), (121), (220), (202), (240) et (242) et d'une série de pics, autres que ceux de la phase cible, attribués à la structure hexagonale du $\text{La}(\text{OH})_3$ sont de moindre intensité, mais toutefois, assez visibles pour être pris en compte; situés à 2θ égal à 15.75° , 27.33° , 28.08° et 48.6°

qui correspond au plans réticulaires respectivement (100),(110), (101) et (211)) et ce par comparaison avec la fiche JCPDS n° 01-083-2034.

Nous avons rapporté dans le tableau 3.1 toutes les valeurs de $2\theta(^{\circ})$ des pics attribués aux deux phases LaFeO_3 et $\text{La}(\text{OH})_3$ à côté de celles des fiches références précitées. Les angles de diffraction que nous avons relevés du diffractogramme de notre échantillon sont très proches de ceux rapportés par la littérature (fiche PDF 00-37-1493 et fiche PDF 01-083-2034). Cela témoigne de la présence de deux phases dans notre échantillon.

Tableau 3.1 : Phases présentes et valeurs de 2θ correspondants dans l'échantillon élaboré par la méthode de Co-précipitation.

Phase	$2\theta(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$: Réf	(hkl)
LaFeO_3	22.67	22.606	(101)
	32.28	32.190	(121)
	39.77	39.674	(220)
	46.26	46.144	(202)
	57.47	57.399	(240)
	67.36	67.349	(242)
$\text{La}(\text{OH})_3$	15.75	15.617	(100)
	27.33	27.220	(110)
	28.08	27.971	(101)
	48.60	48.571	(211)

Dans nos conditions opératoires et pour ce cas de protocole de température de calcination (600°C pendant 2 heures et 800°C pendant 4 heures) la pérovskite LaFeO_3 est majoritaire mais pas pure. Comme rapporté par la littérature lors de la synthèse de LaFeO_3 par la méthode de Co-précipitation, la phase $\text{La}(\text{OH})_3$ a été observée dans les diffractogrammes des rayons X des échantillons calcinés à 900, 1100 et 1300 °C. Ce n'est qu'à une température plus élevée de 1500 °C qu'une phase pure de pérovskite a été obtenue [61]. La présence de la phase secondaire $\text{La}(\text{OH})_3$ peut être interpréter par l'oxyde de lanthane La_2O_3 étant très fortement hygroscopique. Cet élément réagit fortement avec l'atmosphère ce qui modifie fortement sa structure cristalline et pour le décomposer il faut un traitement

thermique qui dépasse 800°C [62]. La couleur marron foncé de l'échantillon synthétisé par la méthode de Co-précipitation est due à la présence d'une phase secondaire.

La figure suivante montre le diffractogramme des rayons X obtenu pour le composé cible LaFeO_3 synthétisé par voie sol-gel en utilisant l'acide citrique comme agent complexant.

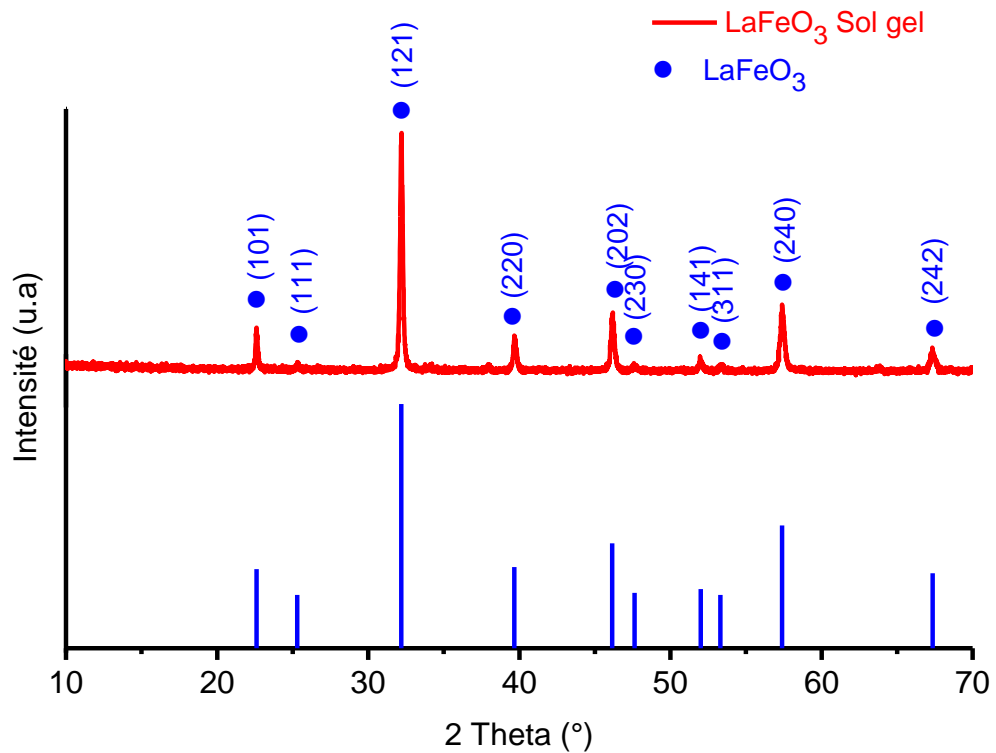


Figure 3.3 : Spectre DRX de LaFeO_3 synthétisée par voie Sol-gel.

En analysant le spectre obtenu, nous remarquons la présence de plusieurs pics bien définis, ce qui prouve que l'échantillon est bien cristallisé. Le pic le plus intense observé est situé à $2\theta = 32.21^\circ$ correspond à la diffraction sur la famille des plans réticulaire d'indice de Miller (121), est attribué à la phase orthorhombique LaFeO_3 dont le groupe d'espace est le $Pnma$ et ce par comparaison avec la fiche (JCPDS, 00-037-1493). L'indexation d'un seul pic ne suffit pas à identifier la phase correspondante, nous avons donc poussé l'indexation vers les autres pics du diffractogramme. En effet, cinq autres pics ont été attribués également à la phase orthorhombique LaFeO_3 selon la même fiche PDF citée ci-dessus. Nous avons observé qu'il n'y a aucun pic de diffraction secondaires supplémentaire pour

cet échantillon, d'autre part, aucune autre phase d'impureté n'a été détectée pour cet échantillon, indique que la structure est monphasé.

Nous avons rapporté dans le tableau 3.2 tous les pics attribués à la phase LaFeO₃ à côté de ceux de la fiche référence utilisée. Les angles de diffraction que nous avons relevés du diffractogramme de l'échantillon sont très proches de ceux rapportés par la littérature (fiche JCPDS n° 00-37-1493). Cela témoigne de la pureté monphasique de notre échantillon.

Tableau 3.2 : Phase présente et valeurs de 2θ correspondants.

Phase	$2\theta(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$: Réf	(hkl)
LaFeO ₃	22.6	22.606	(101)
	32.21	32.190	(121)
	39.68	39.674	(220)
	46.19	46.144	(202)
	57.4	57.399	(240)
	67.34	67.349	(242)

Dans nos conditions opératoires et pour ce cas de protocole de température de calcination (150°C pendant 1 heure, 400°C pendant 4 heures et 800°C pendant 12 heures) la pérovskite pure LaFeO₃ est obtenue.

3.2.1 Taille moyenne des particules

La taille de la cristallite (D) peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense, en utilisant la formule de Scherrer:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites

β : largeur des pics à mi-hauteur

θ : l'angle du pic de diffraction mesuré

λ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X utilisée (Å) = 1.54

La taille des grains de chaque poudre a été calculée en prenant la moyenne des tailles grains de tous les pics. A titre d'illustration, nous détaillons le calcul de la taille des particules de la pérovskite LaFeO_3 :

Nous avons le pic (de la poudre synthétisé par voie sol-gel) de la position :

$$2\theta = 32.21^\circ \rightarrow \theta = 16.105^\circ \rightarrow \theta = 0.2809 \text{ rad}$$

Et de largeur à mi-hauteur :

$$\beta = 0.1200^\circ = 0.002093 \text{ rad}$$

Donc

$$D = \frac{(0.9)(1.54)}{(0.002093)(\cos 0.2809)} = 689.2204 \text{ \AA}$$

Tableau 3.3 : tailles des cristallites des poudres de LaFeO_3 synthétisé par les méthodes ;Co-précipitation et sol-gel.

la méthode de synthèse	la phase	2θ ($^\circ$)	θ (rad)	Largeur à mi-hauteur β ($^\circ$)	Largeur à mi-hauteur β (rad)	(hkl)	Taille des cristallites D (\AA)	Taille moyenne des cristallites D (nm)
Sol gel	LaFeO_3	22.60	0.1971	0.1200	0.002093	(101)	675.2817	54.20225
		32.21	0.2809	0.1200	0.002093	(121)	689.2204	
		39.68	0.3460	0.1680	0.002930	(220)	502.8372	
		46.19	0.4028	0.1680	0.002930	(202)	514.1896	
		57.40	0.5006	0.1680	0.002930	(240)	539.2002	
		67.34	0.5873	0.2880	0.005024	(242)	331.4062	
Co-précipitation	LaFeO_3	22.67	0.1977	0.0720	0.001256	(101)	1125.4254	61.35521
		32.28	0.2815	0.1680	0.002930	(121)	492.4192	
		39.77	0.3468	0.1680	0.002930	(220)	502.9825	
		46.26	0.4034	0.1440	0.002512	(202)	599.9049	
		57.47	0.5012	0.1440	0.002512	(240)	629.1304	
		67.36	0.5875	0.2880	0.005024	(242)	331.4504	
	La(OH)_3	15.75	0.1373	0.2880	0.005024	(100)	278.4966	37.36592
		27.33	0.2383	0.1920	0.003349	(110)	425.8902	
		28.08	0.2449	0.1680	0.002930	(101)	487.5863	
		48.60	0.4239	0.2880	0.005024	(211)	302.6640	

D'après le tableau 3.3 : nous constatons que la taille des cristallites des deux types de poudres est différente, elle est de taille nanométrique pour l'ensemble des poudres, La phase LaFeO_3 de l'échantillon synthétisé par la méthode Co-précipitation possède la taille la plus grande 61.35521 nm, ce qui permet de dire que la méthode de préparation ainsi que les conditions initiales sont des paramètres primordiaux pour obtenir une poudre bien cristallisée avec une taille très fine. Nous pouvons également proposer la synthèse par la méthode Sol-gel qui donne la meilleure qualité de taille plus fine 54.20225 nm de notre composé.

3.2.2 Calcul des paramètres de maille

Pour calculer les paramètres de maille des composés synthétisés par la méthode de Co-précipitation et la voie sol-gel, nous avons besoin des distances interréticulaires d_{hkl} des pics empiriques observés en utilisant le logiciel High score plus et les indices de Miller des plans réticulaires relevés des fiches de base de données standards JCPDS .L'indexation d'un diagramme de diffraction des rayons X consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités $I(hkl)$, qui nous a permis d'évaluer les paramètres et le volume de la maille. Nous tenons en compte que les pics correspondants aux intensités les plus élevées.

Les paramètres de maille linéaires **a**, **b** et **c** du système orthorhombique peuvent être calculé à l'aide de la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Et les paramètres de maille linéaires **a**, **c** du système hexagonal peuvent être calculé à l'aide de la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

où :

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire.

a, b, c : les paramètres de maille linéaires.

h, k, l : les indices de Miller.

L'indexation des pics les plus intenses relativement, et caractéristiques de la structure pérovskite LaFeO_3 est regroupée dans les tableaux suivants.

Tableau 3.4 : Indexation des pics de deux échantillons synthétisés par Co-précipitation et sol-gel.

La méthode de synthèse	La phase	Position 2θ ($^{\circ}$)	d_{hkl} (Å°)	(hkl)
Sol gel	LaFeO ₃	22.60	3.93508	(101)
		32.21	2.77703	(121)
		39.68	2.27073	(220)
		46.19	1.96500	(202)
		57.40	1.60366	(240)
		67.34	1.38986	(242)
Co-précipitation	LaFeO ₃	22.67	3.91435	(101)
		32.28	2.77199	(121)
		39.77	2.26380	(220)
		46.26	1.96201	(202)
		57.47	1.60200	(240)
		67.36	1.45526	(242)
	La(OH) ₃	15.75	5.63214	(100)
		27.33	3.25416	(110)
		28.08	3.17577	(101)
		48.60	1.86617	(211)

Le calcul des paramètres de maille a, b et c de la phase orthorhombique LaFeO₃ des deux échantillons a été basé sur les pics de diffraction (101), (121) et (220) et le calcul des paramètres de maille a et c de la phase hexagonal La(OH)₃ a été basé sur les pics de diffraction (100) et (101).

Le calcul des paramètres linéaires a, b, c et le volume $V = (\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c})$ de la maille donne :

Tableau 3.5 : valeur des paramètres et volume de maille pour chaque phase présente dans les deux échantillons synthétisés par Co-précipitation et sol-gel.

La méthode de synthèse	La phase	Paramètres et volume de maille
Sol gel	LaFeO ₃	$a=5.5716\text{Å}$, $b=7.8394\text{Å}$, $c=5.5585\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ $Z=4$ Volume= 242.7841Å^3
Co-précipitation	LaFeO ₃	$a=5.5416\text{Å}$, $b=7.8521\text{Å}$, $c=5.5298\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ $Z=4$ Volume= 240.6192Å^3
	La(OH) ₃	$a=b=6.5034\text{Å}$, $c=3.8453\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $Z=2$ Volume= 140.8451Å^3

Il est clair que les valeurs des paramètres de maille de la phase LaFeO₃ existant dans les deux échantillons synthétisés par Co-précipitation et sol-gel sont très proches de celles de LaFeO₃ fiche JCPDS (00-37-1493) ($a = 5.5669\text{Å}$; $b = 7.8547\text{Å}$; $c = 5.5530 \text{Å}$, [Volume] = 242.81Å^3) Ainsi que les valeurs des paramètres de maille de la phase La(OH)₃ qui est présente dans l'échantillon synthétisé par la méthode Co-précipitation sont très proches de celles de La(OH)₃ fiche JCPDS (01-083-2034) ($a = b = 6.5470\text{Å}$; $c = 3.8540 \text{Å}$, [Volume] = 143.06Å^3).

D'après les résultats de l'analyse des rayons X de différentes poudres, nous concluons que la synthèse des nanopoudres de LaFeO₃ par la méthode Sol-gel a donné d'excellents

résultats ; une taille fine est une bonne cristallisation, et l'obtention d'une phase pure pérovskite pour notre composé.

3.2.3 Calcul de la densité

La densité de la pérovskite LaFeO_3 est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = \frac{ZM}{\mathcal{N}V}$$

Où ρ est la densité en $g.cm^{-3}$, Z est le nombre d'unités formulaires dans la maille conventionnelle, M est la masse molaire du matériau, \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro, et V est le volume de la maille en cm^3 .

$$Z = 4$$

$$M = 242.7487 g mol^{-1}$$

$$\mathcal{N} = 6.023 \times 10^{23}$$

$$V = 242.7841 \cdot 10^{-24} cm^3$$

La densité calculée est égale à $6.6402 g.cm^{-3}$, (Cette valeur est proche de la valeur rapportée dans la littérature) [63].

3.3 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR

La FTIR a été réalisée pour confirmer la composition chimique et les groupes fonctionnels des échantillons préparés. Les spectres infrarouges des nanopoudres pérovskite LaFeO_3 préparées par la méthode Co-précipitation et la voie sol-gel sont représentés dans la figure suivante :

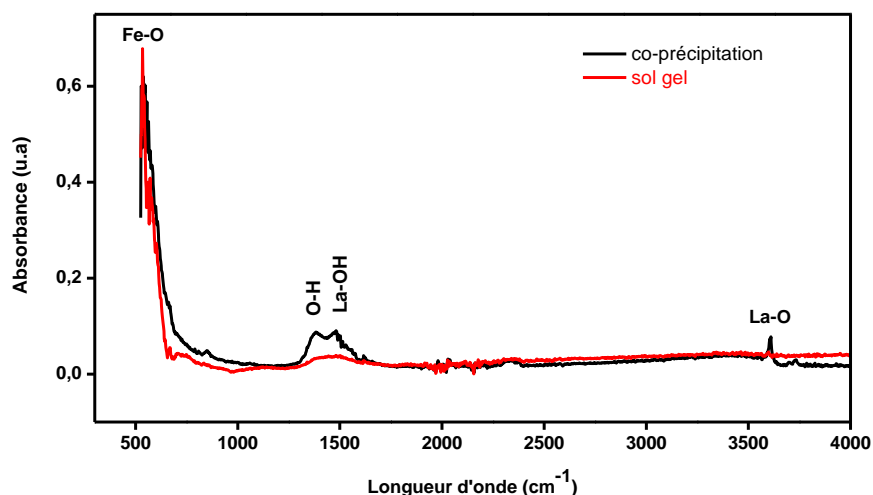


Figure 3.4 : Spectres FTIR de LaFeO₃ synthétisés par les méthodes de Co-précipitation et sol-gel.

Les spectres IR de LaFeO₃ nous montrent un pic d'absorption aigu à 537 cm⁻¹ attribué à la vibration d'étirement Fe-O, qui est caractéristique des groupes FeO_6 octaédriques dans la pérovskite LaFeO₃ [63]. Dans le cas de la pérovskite préparée par la méthode Co-précipitation ; il est évident à partir du spectre FTIR que le pic pointu à 3607 cm⁻¹ attribué à La-O. deux autres bandes ont été observées la bande à 1383 cm⁻¹ est dus au mode de flexion de O-H [64] tandis que la bande à 1477 cm⁻¹ a été attribuée à la vibration d'étirement de La-OH dans La(OH)₃ [65] Ces résultats indiquent clairement que le La(OH)₃ existe dans l'échantillon de Co-précipitation, Alors dans le cas de la voie sol-gel, ces pics disparaissent ce qui indique une formation de phase relativement pure.

La formation d'une phase pure dans le cas de la méthode sol-gel a également été confortée de diffractogramme des rayons X de l'échantillon.

3.4 Caractérisation par spectroscopie réflectance diffuse

La technique de réflexion diffuse UV-Vis a été réalisée pour examiner la capacité d'absorption de la lumière par le pérovskite, le spectre de réflectance diffuse UV-Vis d'échantillon préparé par la voie sol-gel est présenté sur la figure 3.5.

Le début du bord d'absorption pour LaFeO₃ est situé à 460 nm, indiquant que LaFeO₃ présente de manière significative une photo-absorption de la lumière UV et la lumière visible.

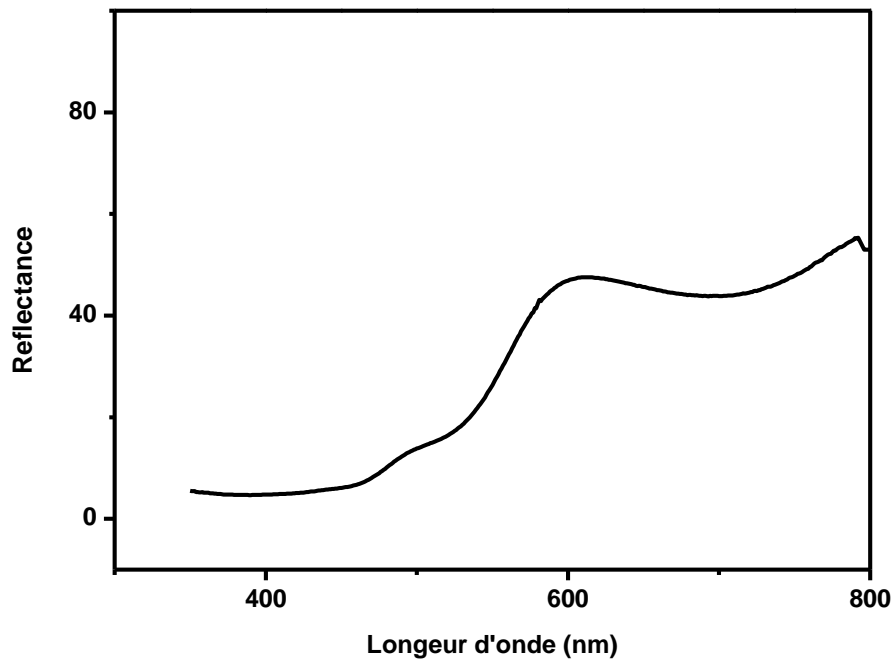


Figure 3.5 : Spectre de réflectance diffuse UV-Vis de LaFeO_3 .

L'énergie de la bande interdite optique (E_g) du matériau semi-conducteur LaFeO_3 peut être calculée en basant sur la fonction de Kubelka-Munk et l'équation de Tauc, Il a été constaté que la valeur estimée d' E_g pour LaFeO_3 était 2,51 eV (Figure 3.6). Cette valeur est proche de la valeur rapportée dans la littérature 2.6 eV [66].

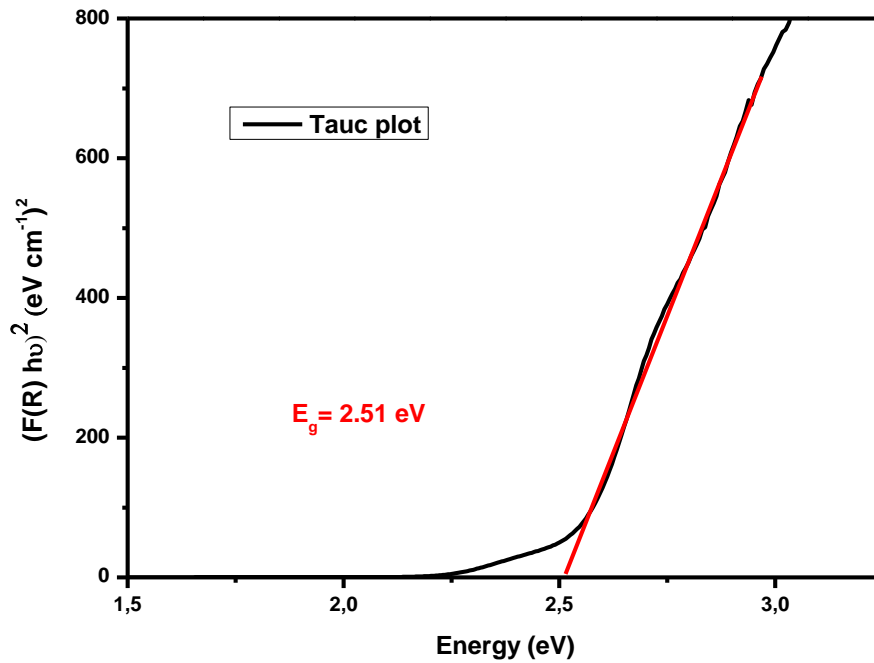


Figure 3.6 : Courbe de $(F(R)hv)^2$ en fonction de hv pour LaFeO_3 .

La beauté de ce travail est que le LaFeO_3 présente une énergie de bande interdite significativement plus étroite de 2,51 eV. De tel résultat permettrait à ce matériau de capturer plus de photons sous la lumière visible pourrait être attribuée à la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction (création des paires électron-trou) et d'augmenter les porteurs de charge photogénérés [67]. En termes d'application, les nanoparticules de LaFeO_3 ont la capacité d'absorber des quantités significatives de lumière visible, ce qui indique leurs applications potentielles en tant que photocatalyseur par rapport aux photocatalyseurs traditionnels tels que TiO_2 et ZnO , qui ont des énergies de bande interdite larges dans la région UV [68]. et comme conclusion la pérovskite LaFeO_3 synthétisée est active dans le domaine du visible et possède une énergie de gap avec une valeur de 2,51 eV.

CONCLUSION

La pérovskite LaFeO_3 a été synthétisée en utilisant deux méthodes de chimie douce de synthèse différentes, à savoir la méthode de Co-précipitation et le procédé sol-gel.

Lesdits produits en poudre de pérovskite ont été caractérisés par XRD, FTIR et UV-Vis DRS. Les deux méthodes ont été comparées en ce qui concerne la formation de phase, les paramètres de maille, la taille des grains, etc.

La diffraction des rayons X (DRX) montre que l'échantillon synthétisé par la méthode de Co-précipitation ; la pérovskite LaFeO_3 est majoritaire mais pas pure et l'échantillon synthétisé par voie sol-gel la pérovskite pure LaFeO_3 est obtenue, ainsi que les deux méthodes ont une structure cristalline orthorhombique avec groupe d'espace Pnma et des paramètres de maille très proches de ceux de la fiche JCPDS 00-37-1493. Nous avons constaté que la synthèse par la méthode sol-gel donne la meilleure qualité de taille plus fine (calculée selon l'équation de Debye-Scherrer) est égale à 54 nm de notre composé. Il a été observé que la méthode sol-gel donne lieu à la phase monocristalline la plus pure parmi les deux méthodes considérées dans cette étude.

Pour l'analyse par infrarouge FTIR des deux échantillons LaFeO_3 Les spectres IR de LaFeO_3 nous montrent un pic d'absorption aigu à 537 cm^{-1} attribué à la vibration d'étirement Fe-O. Dans le cas de la pérovskite préparée par la méthode Co-précipitation ; le pic pointu à 3607 cm^{-1} attribué à La-O. deux autres bandes ont été observées la bande à 1383 cm^{-1} est dus au mode de flexion de O-H tandis que la bande à 1477 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'étirement de La-OH dans La(OH)_3 . Ces résultats indiquent clairement que le La(OH)_3 existe dans l'échantillon de Co-précipitation, Alors dans le cas de la voie sol-gel, ces pics disparaissent ce qui indique une formation de phase relativement pure.

Le spectre de réflectance diffuse de l'échantillon montre que LaFeO_3 présente de manière significative une photo-absorption de la lumière UV et la lumière visible jusqu'à 460 nm ; en plus, la pérovskite LaFeO_3 présente une énergie de bande interdite significativement plus étroite de 2,51 eV, ce qui indique leurs applications potentielles en tant que photocatalyseur par rapport aux photocatalyseurs traditionnels

tels que TiO_2 et ZnO , qui ont des énergies de bande interdite larges dans la région UV.

REFERENCES

1. Ramadass, N. "ABO₃-type oxides—Their structure and properties—A bird's eye view." *Materials Science and Engineering* 36.2 (1978): 231-239.
2. Sayyadi-Shahraki, Ahmad, et al. "Origin of dielectric loss in Ba (Co_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ microwave ceramics." *Journal of the American Ceramic Society* 101.4 (2018): 1665-1676.
3. S.Berdja ,M.Zemourit , « préparation et caractérisations de photo-catalyseur pour la production d'hydrogène à partir de l'eau » , Université Saad Dahlab Blida 1 , 2021.
4. Li, Zhaohui, et al. "Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges." *Journal of colloid and interface science* 351.1 (2010): 254-260.
5. Sun, Jing, et al. "Novel g-C₃N₄-carbon dots-aggregation/ferrite hybrid heterojunction photocatalyst with excellent visible-light-driven photodegradation performance toward organic pollutants." *Optical Materials* 109 (2020): 110242.
6. Ida, Shintaro, et al. "Preparation of p-type CaFe₂O₄ photocathodes for producing hydrogen from water." *Journal of the americanchemical society* 132.49 (2010): 17343-17345.
7. Dulian, P., et al. "Photocatalytic methylene blue degradation on multilayer transparent TiO₂ coatings." *Optical Materials* 90 (2019): 264-272.
8. Chen, Xiangyan, et al. "Recent advances in titanium metal-organic frameworks and their derived materials: Features, fabrication, and photocatalytic applications." *Chemical Engineering Journal* 395 (2020): 125080.
9. Li, Kuiying, et al. "Surface electronic states and photovoltage gas-sensitive characters of nanocrystalline LaFeO₃." *Materialschemistry and physics* 64.3 (2000): 269-272.
10. Liang, Jeng Jong, and Hung-Shan Weng. "Catalytic properties of lanthanum strontium transition metal oxides (La_{1-x}Sr_xBO₃; B= manganese, iron, cobalt, nickel) for toluene oxidation." *Industrial & engineering chemistry research* 32.11 (1993): 2563-2572.

11. Ishihara, Tatsumi, ed. Perovskite oxide for solid oxide fuel cells. Springer Science & Business Media, 2009.
12. Shimazu, Masaji, Masayuki Tsukioka, and Akihiko Nukui. "Flux growth of bulky hexagonal BaTiO₃ single crystal." *Mineralogical Journal* 10.3 (1980): 143-147.
13. Madoui, Nadia. Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.
14. Salmi, Soumia, and Souhila Benchaabane. Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite LaFeO₃. Diss. UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA, 2019.
15. Philipp, J. B., et al. "Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A₂CrWO₆ (A= Sr, Ba, and Ca)." *Physical Review B* 68.14 (2003): 144431.
16. V. M. Goldschmit, *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927)
17. Baran, E. J., and P. J. Aymonino. "SOME REMARKS ON INFLUENCE OF CATIONS ON VIBRATIONS OF INORGANIC OXOANIONS." *Anales de la Asociación química argentina*. Vol. 56. 1968.
18. Cady, W. G. "Piezoelectricity." (McGraw-Hill Book Co. Inc.: New York.) (1946).
19. Pauling, Linus. *The chemical bond: a brief introduction to modern structural chemistry*. Cornell University Press, 1967.
20. ZOUAOUI Selma, Z. I. N. E. "Synthèse par voie Sol-gel et caractérisation de l'oxyde SrCo_{1-x}Fe_xO₃ (x= 0, 0.2, 0.3)."
21. Singh, Pratchi, and Ram Prasad. "Catalytic abatement of cold-start vehicular CO emissions." *Catalysis in Industry* 6.2 (2014): 122-127.
22. Baazaoui, Mohamed. Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskites. Diss. Grenoble, 2012.
23. Pan, Likun, and Guang Zhu, eds. *Perovskite materials: synthesis, characterisation, properties, and applications*. BoD—Books on Demand, 2016.

24. Fadil, F. Z., et al. "Synthesis and characterization of magnesium doped lead titanate." *Crystal Research and Technology* 46.4 (2011): 368-372.
25. Djoudi, Lynda. *Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel*. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
26. Aouragh, Chahrazed. "Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques de la pérovskite PbZrO₃."
27. Geller, S., and E. A. Wood. "Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO₃, YCrO₃, YAlO₃." *Acta Crystallographica* 9.7 (1956): 563-568.
28. Smyth, D. M. "Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors." *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat* 18 (1989): 355-375
29. Raccach, P. M., and J. B. Goodenough. "First-Order Localized-Electron ⇌ Collective-Electron Transition in LaCoO₃." *Physical Review* 155.3 (1967): 932.
30. L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, *J. Solid State Chem.* 175 (2003) 88
31. Li, Qiang, and Guangzhou Zhu. "Controlling negative permittivity and permeability behavior in LaFeO₃ through sintering temperature." *Ceramics International* 47.4 (2021): 5244-5248.
32. Arima, T., Y. Tokura, and J. B. Torrance. "Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides." *Physical Review B* 48.23 (1993): 17006.
33. Scafetta, M. D., et al. "Optical absorption in epitaxial La_{1-x}Sr_xFeO₃ thin films." *Applied Physics Letters* 102.8 (2013): 081904.
34. F.Boukhtachi ,S.Said, « Préparation et caractérisations de matériaux oxydes type pérovskites à base de nickel et d'alcalino-terreux » , Université Saad Dahlab,Blida 1, 2020.
35. Moreira, Roberto L., and Anderson Dias. "Comment on "Prediction of lattice constant in cubic perovskites"." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68.8 (2007): 1617-1622.

36. Lelievre, Jerome. Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type $(A, A')(B) O_3$ et $(A, A')(B, B') O_3$. Diss. Université de Limoges, 2017
37. TRIA, BOUTHAINA. "Effet de pression sur la structure de bande de la pérovskite $PbTiO_3$: Calcul DFT."
38. Grove, William Robert. "XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum." *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 14.86-87 (1839): 127-130.
39. Srinivasan, Supramaniam. *Fuel cells: from fundamentals to applications*. Springer Science & Business media, 2006.
40. Sadli, Idris. *Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance*. Diss. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
41. Cherif, BELLAKHDAR Mohammed. *Etude de l'association pile PEMFC/supercapaciteur*. Diss. Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie, 2013.
42. DJERIOUI, Ammar. "Etudes des stratégies et des structures de commande pour les systèmes d'Electro-générateurs à Pile à Combustible." (2018).
43. INEZARENE, Smail. *Modélisation d'Une Cellule de Piles à Combustible à Oxyde Solide «Simulation Numérique du Transfert Thermique*. Diss. Université de Batna 2, 2014.)
44. Lebid, Mahmoud. *Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium*. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
45. Kanhere, Pushkar, and Zhong Chen. "A review on visible light active perovskite-based photocatalysts." *Molecules* 19.12 (2014): 19995-20022.
46. Cook, Timothy R., et al. "Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds." *Chemical reviews* 110.11 (2010): 6474-6502.
47. Tahir, Muhammad, and NorAishah Saidina Amin. "Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 25 (2013): 560-579.
48. Lacombe, Sylvie, et al. "La photocatalyse pour l'élimination des polluants." *Actualité chimique* 308 (2007): 79.

49. Degrave, Robin. Etude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène: application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique. Diss. INSA de Toulouse, 2015
50. Samadi, Morasae, et al. "Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis." *Thin Solid Films* 605 (2016): 2-19.
51. Sellam, Djamilia. Conversion du methane sur des catalyseurs a base de perovskite. Diss. Université Mouloud Mammeri, 2012.
52. A.A. Aziz. Perovskite Oxid-Based Photocatalysts for Excellent Visible Light-Driven Photocatalysis and Energy Conversion. Chapitre dans *Plant Nanobionics, Nanotechnology in the Life Sciences*, Springer Nature Switzerland (2019)35-54.
53. Pham, Q. Nghi. Elaboration et caractérisation d'oxydes pérovskites pour capteurs de pH-Etude du mécanisme de fonctionnement de ces capteurs. Diss. Université du Maine, 2006.
54. Schmidt, Helmut. "Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies." *Journal of sol-gel science and technology* 40.2 (2006): 115-130.
55. Guo, Xingzhong, et al. "Synthesis and application of several sol-gel-derived materials via sol-gel process combining with other technologies: a review." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 79.2 (2016): 328-358.
56. Kakihana, Masato. "Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides." *Journal of sol-gel science and technology* 6.1 (1996): 7-55.
57. Lončarević, Davor, and Željko Čupić. "The perspective of using nanocatalysts in the environmental requirements and energy needs of industry." *Industrial Applications of Nanomaterials*. Elsevier, 2019. 91-122.
58. F.Hanane. Etude physicochimique des oxydes mixtes $BaFe_{1-x}Al_2O_3$. Thèse de doctorat en Génie chimique, (2016) université de Biskra.
59. Simmons, E. L. "Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories." *Applied Optics* 14.6 (1975): 1380-1386.

60. Kumar, P. Madhu, S. Badrinarayanan, and MuraliSastry. "Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states." *Thin solid films* 358.1-2 (2000): 122-130.
61. Kumar, M., et al. "Synthesis of pure and Sr-doped LaGaO₃, LaFeO₃ and LaCoO₃ and Sr, Mg-doped LaGaO₃ for ITSOFC application using different wet chemical routes." *Materials Chemistry and Physics* 113.2-3 (2009): 803-815.
62. Bernal, S., et al. "Thermal evolution of a sample of La₂O₃ exposed to the atmosphere." *Thermochimica Acta* 66.1-3 (1983): 139-145.
63. Gosavi, Priti V., and Rajesh B. Biniwale. "Pure phase LaFeO₃ perovskite with improved surface area synthesized using different routes and its characterization." *Materials Chemistry and Physics* 119.1-2 (2010): 324-329.
64. Zhu, Hongliang, et al. "Reductive hydrothermal synthesis of La (OH) ₃: Tb³⁺ nanorods as a new green emitting phosphor." *Journal of Nanoparticle Research* 10.2 (2008): 307-312.
65. Baishnisha, Amanulla, et al. "In-situ synthesis of CN@ La (OH) ₃ nanocomposite for improved the charge separation and enhanced the photocatalytic activity towards Cr (VI) reduction under visible light." *Journal of Photochemistry and Photobiology* 7 (2021): 100048.
66. Tuna, Özlem, ŞeydaKaradirek, and EsraBilginSimsek. "Deposition of CaFe₂O₄ and LaFeO₃ perovskites on polyurethane filter: A new photocatalytic support for flowthrough degradation of tetracycline antibiotic." *Environmental Research* 205 (2022): 112389.
67. Bellakki, Manjunath B., Brandon J. Kelly, and V. Manivannan. "Synthesis, characterization, and property studies of (La, Ag) FeO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.3) perovskites." *Journal of Alloys and Compounds* 489.1 (2010): 64-71.
68. Wiranwetchayan, Orawan, et al. "Characterization of perovskite LaFeO₃ synthesized by microwave plasma method for photocatalytic applications." *Ceramics International* 45.4 (2019): 4802-4809.