

Propriétés Structurales de Pérovskite



Omar Ben Mya*, Mahmoud Omari**

Département des sciences de la matière, Université Mohammed Khider, Biskra, Algérie, 07000

*obenmya@yahoo.fr

**m2omari@yahoo.fr

Résumé -- La pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ avec $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ a été synthétisée par la méthode sol-gel, dite, la combustion des citrates en utilisant les précurseurs : $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ et l'acide citrique, comme des réactifs, le gel obtenu après séchage dans un étuve pendant une nuit sous la température 120°C a été calciné sous la température 700°C pendant 5 h. Les poudres obtenues sont caractérisées par DRX, TF-IR, et granulométrie ; les diffractogrammes montrent que la phase pérovskite pure n'apparaît que à la température 700°C d'où par TF-IR, on peut avoir moins des impuretés et la disparition des autres. La phase pérovskite pure apparaît pour $x=0.0, 0.1$ et 0.2 et plus que ça, on observe la présence de quelques pics parasites où la taille moyenne des cristallites comprise entre 25.23 et 34.95 nm. La distribution granulométrique a été étudiée dans ce travail.

Mots clés propriétés structurales, tailles des cristallites, DRX, TF-IR, granulométrie.

I. INTRODUCTION

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. On retrouve ainsi des propriétés telles que : la ferroélectricité (BaTiO_3), l'anti ferroélectricité (PbZrO_3), le magnétisme (LaMnO_3 , $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$), le ferromagnétisme (YTiO_3), l'antiferromagnétisme (LaTiO_3), la supraconductivité (SrTiO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), etc [1, 2]. De plus, leurs faibles différences structurales et leurs propriétés extrêmement variées pourraient leur donner un champ d'applications potentiellement plus large que celui des semi-conducteurs classiques.

Il a été rapporté que la pérovskite $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (LFN) présente une activité élevée dans le reformage du méthane à la vapeur. En particulier, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ montre la meilleure performance catalytique [3].

Les effets de la substitution des sites A ont été maintenant décrits. La substitution partielle pour les sites B appellerait les effets semblables si les cations de substitution ont une valence différente. En outre, car les cations des sites B sont habituellement activés catalytiquement, le mélange des

métaux des sites B appelle parfois un effet synergique fort même lorsque les cations de remplacement ont la même valence [4].

II. PARTIE EXPERIMENTALE

Les poudres sont synthétisées par la voie sol-gel, selon l'organigramme suivant :

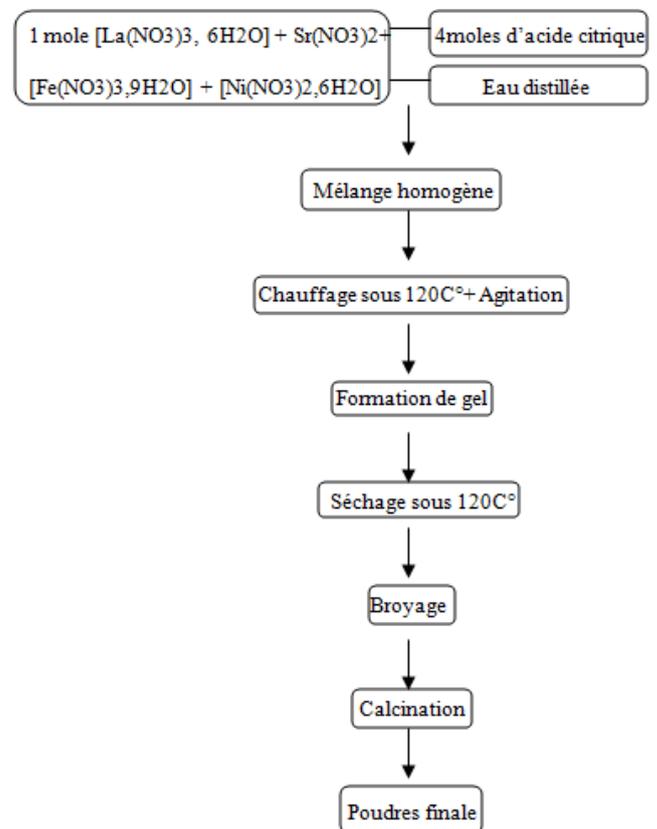


Fig. 1 : Organigramme de synthèse des poudres par voie sol-gel

Les spectres de diffraction de rayon X ont été obtenus par une radiation de CuK_α (1.54 \AA) d'un diffractomètre de type D8 Advance- Bruker, l'analyse des spectres de diffraction a été faite à l'aide d'un logiciel X'Pert Highscore qui nous permet de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations de structure, le

balayage est dans la gamme : $2\theta = 00-70^\circ$ d'où le pas est $0.02^\circ/\text{min}$. on a introduit une analyse par spectroscopie d'IR-TF en utilisant un appareil Shimadzu 8400S. Une étude granulométrique qui vise l'identification de la distribution granulométrique des cristallites ainsi que la surface spécifique pour chaque échantillon ont été effectués par un appareil granulomètre de type Laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Caractérisation par diffractométrie de rayon X :

A. Identification de la structure :

Après calcination sous 700°C pendant 5 h pour chaque échantillon de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ d'où ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) on a obtenu les spectres suivants :

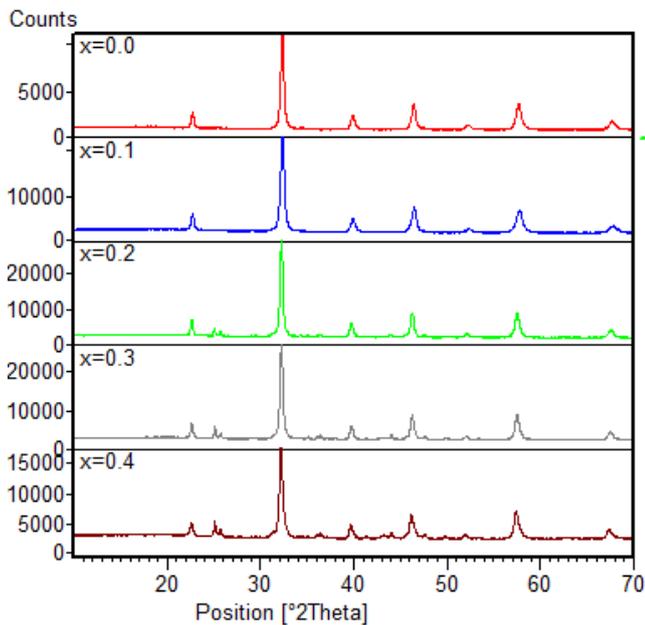


Fig. 2 : Spectres de diffraction des RX des échantillons de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ calciné à 700°C pendant 5h.

Tous les pics correspondent à la pérovskite $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ sont indexés dans la base de la structure cristalline orthorhombique dont le groupe d'espace est le Pbnm qu'on peut observer facilement que la structure reste stable jusqu'à $x = 0.2$ où on commence à observer l'apparition des pics ($2\theta = 26.3, 46.6$) qui correspondent au composé La_2O_3 [5], qu'on peut l'expliquer par une limite de substitution de La^{3+} par Sr^{2+} dans la matrice $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$.

Les informations structurales qui correspondent à cette structure sont une structure orthorhombique avec un groupe d'espace Pbnm d'où : $a = 5.5389\text{Å}$, $b = 5.5162\text{Å}$, $c = 7.8130\text{Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (JCPDS dossier n° :37-1493).

B. Taille moyenne des cristallites :

En suivant la position de raie la plus intense (121) et en appliquant la relation de Scherrer [6]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{H \cos 2\theta} \quad (1)$$

D'où :

D : taille moyenne des cristallites en (nm)

λ : longueur d'onde de la radiation $\text{CuK}_\alpha(1.54\text{Å})$

H : Largeur à mi-hauteur en (rad).

La figure ci-dessous montre la position $2\theta(^\circ)$ de la raie la plus intense (121) pour chaque pérovskite :

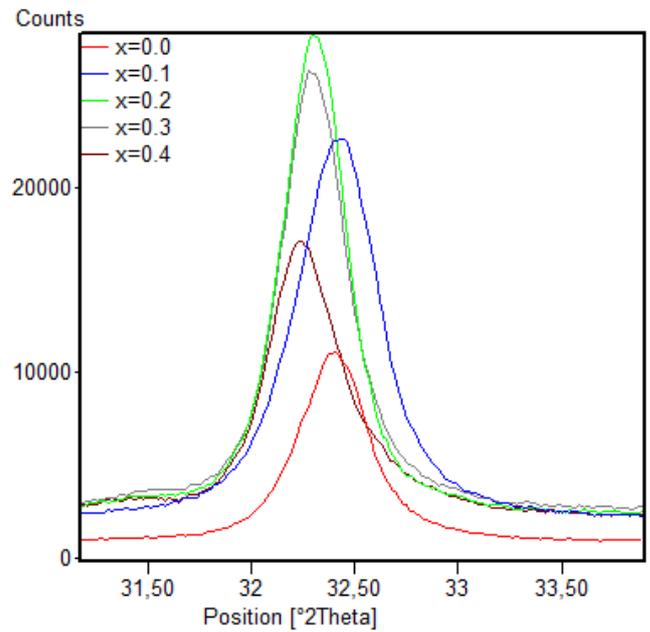


Fig. 3 : la position de la raie la plus intense

Les résultats de l'application de la relation de Scherrer sont regroupés dans le tableau ci-après :

TABLEAU I : TAILLE MOYENNE DES CRISTALLITES

Oxydes	Position de la raie la plus intense 2θ ($^\circ$)	Largeur à mi-hauteur H (rad)	Taille moyenne des cristallites (nm)
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	32.3964	0.0038	43.3125
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	32.4630	0.0053	31.5
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	32.3044	0.0053	30.8
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	32.2713	0.0038	43.3
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	32.2159	0.0044	37.46

Le décalage du spectre de diffraction ainsi que l'évolution non significative de la taille des cristallites en fonction du taux de substitution trouve son explication dans la distorsion de la structure sous l'influence de la substitution de La^{3+} (1.03\AA) par le Sr^{2+} (1.18\AA) qui ont des rayons ioniques presque égaux.

III. 2 Caractérisation par spectroscopie TF-IR :

L'analyse a été effectuée dans l'intervalle $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$, l'évolution du spectre IR de pérovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ en fonction de la composition est présentée dans la (fig. 4).

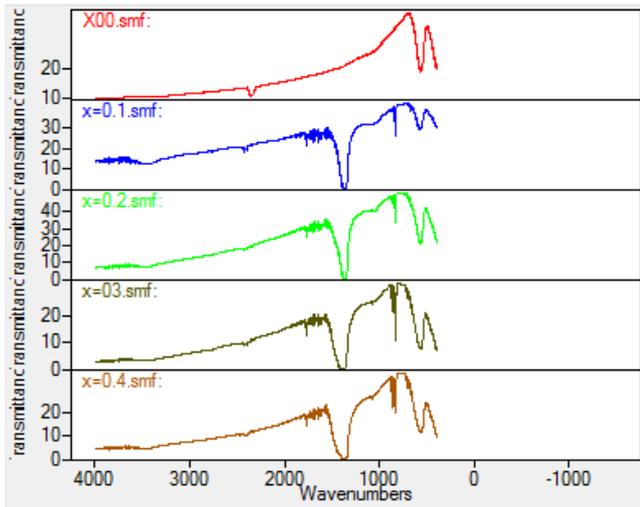


Fig. 4 : IR- TF de pérovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ en fonction de la composition.

La comparaison entre les différents spectres d'IR- TF correspondent au traitement thermique du composé $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ représente une large bande dans 3432.16cm^{-1} indique la présence d'eau de hydratation [7], cette bande se disparaît totalement sous l'effet de la température de calcination. Une bande aigüe située à 824.82cm^{-1} et qui a été observée après la calcination et une large bande à 1388cm^{-1} peuvent être expliquées par la substitution du Lanthane par le Strontium [8]. Les bandes situées entre $1440\text{-}1582\text{cm}^{-1}$ correspondent à l'élongation de la liaison N-O ainsi que les vibrations dues aux groupements (COO^-) des complexations bidentées acide citrique- ion du métal [9], comme les cations Ni^{3+} et La^{3+} [10]. La bande située à 566cm^{-1} peut être attribuée à la vibration asymétrique de la liaison Fe-O de l'octaèdre FeO_6 [11] comme peut être attribuée à la liaison Ni-O et la déformation O-Ni-O dans la pérovskite [10], deux bandes caractéristiques à partir du composé $x = 0.1$ ($\text{Sr} \% = 10$) dans la gamme $1350\text{-}1428\text{cm}^{-1}$ et $824\text{-}834\text{cm}^{-1}$, respectivement avec un petit décalage observé en fonction d'augmentation de la concentration du strontium peut être dû à la différence du nombre massique ionique du strontium et lanthane. La différence de masse ionique conduit à un changement de la géométrie moléculaire et à

une vibration mécanique qui résultent le décalage des bandes [8].

III.3 Caractérisation par granulométrie :

L'analyse granulométrique a pour objectif d'identifier la taille des cristallites ainsi la distribution de ces tailles, réalisée par granulométrie Laser.

Cependant, après calcination des poudres de cet oxyde sous 700C° pendant 5 h, la poudre a été mise dans un bécher contenant de l'eau di ionisée sous agitation magnétique combinée aux ultrasons pendant 15 min.

Une vue globale sur les graphes granulométriques on peut observer que chaqu'un d'eux contient deux modes de distribution :

- Pour $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, deux collections de 14.159 et $15.887\ \mu\text{m}$ d'un pourcentage de 2.72% , et $0.448\ \mu\text{m}$ de 2.16% .
- Pour $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, $0.502\ \mu\text{m}$ de 3% et $316.979\ \mu\text{m}$ de 0.10% .
- Pour $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, $0.632\ \mu\text{m}$ de 3.27% et $3.170\ \mu\text{m}$ de 2.60% .
- Pour $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, 0.564 et $0.632\ \mu\text{m}$ de 3.14% et $3.991\ \mu\text{m}$ de 3.14%
- Pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, $0.710\ \mu\text{m}$ de 2.79% et $4.477\ \mu\text{m}$ de 3.57% .

Les informations extraites de cette technique sont regroupées dans le tableau ci – après :

TABLEAU II : INFORMATIONS GRANULOMETRIQUES DES DIFFERENTS COMPOSES

Propriétés granulométriques	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)	Moyenne en volume (μm)	Moyenne en surface (μm)	Surface spécifique (m^2/g)
	μm	μm	μm			
Oxydes						
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	0.214	3.709	24.685	8.572	0.616	9.75
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	0.128	0.733	12.046	5.042	0.346	17.4
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	0.370	1.923	16.972	5.983	0.978	6.14
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	0.424	2.220	12.142	4.802	1.125	5.33
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	0.511	2.835	14.057	5.665	1.391	4.31

IV. CONCLUSION

Après la synthèse de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) par la méthode sol-gel, et après le traitement thermique on peut conclure que la phase pérovskite pure apparaît après la calcination sous 700C° , la taille des cristallites infiniment petites et la surface spécifique assez importante des différents oxydes et qui ont été améliorées par dopage du strontium dans le site A de la matrice $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ augmente la réactivité du matériau et nous permettre de

bien le mettre en compte comme cathode dans les piles SOFC, électrode bi fonctionnel dans les piles métal- air ou comme catalyseur dans les réactions de production d'hydrogène ou reformage des hydrocarbures.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier infiniment messieurs : Hamzaoui Ahmed Hichem, Hadji Mounir et Adnan Midouni, les chercheurs au CNRSM de Bordj Cedria, Tunisie, qui ont nous aidé beaucoup à accomplir l'étude structurale de ce système .

REFERENCES

- [1] D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. *Annu.Rev. Mater.Sci.*, 15, p. 329, (1985).
- [2] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic conduction un oxides*. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [3] H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, C.R. Acad. Sci. Paris, Se´rie IIc, *Chim./Chem* 4 (2001) 57.
- [4] H.M. Zhang, Y. Teraoka , N. yamazoe. *J. Mat. Sci. Lett.* 8 (1989) 995.
- [5] Sania M. de Lima et al, *Applied Catalysis A: General* 377 (2010) 181–190
- [6] Esnouf Claude, *Méthodes des poudres en DRX*, Formation, INSA, Grenoble, 2011.
- [7] A. Firdous et al. / *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 3855–3862
- [8] J.J. Joshi, B.B. Parekh, K.D. Vohra, M.J. Joshi, *Bull. Mater. Sci.* 29 (2006) 307.
- [9] K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compound*, 4th Ed., Wiley, New York, USA (1986).
- [10] Fernandes J D G, Melo D M A, Zinner L B, Salustiano C M, Silva Z R, Martinelli A E, Cerqueira M, Alves Junior C, Longo E, Bernardi M I B. Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO₃ perovskite via Pechini method. *Mater. Lett.*, 2002, 53: 122.
- [11] A. Davydov, *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxide*, 3rd Ed., Wiley, England (1990).