

II.2 Les oxydes a structure Pérovskite

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où **A** étant le cation le plus gros, **B** le plus petit et **X** l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural. Afin de présenter une introduction générale consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristallographie de ce type structural sera donnée.

II.3. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où **A** représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). **O** est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces (figure.1).

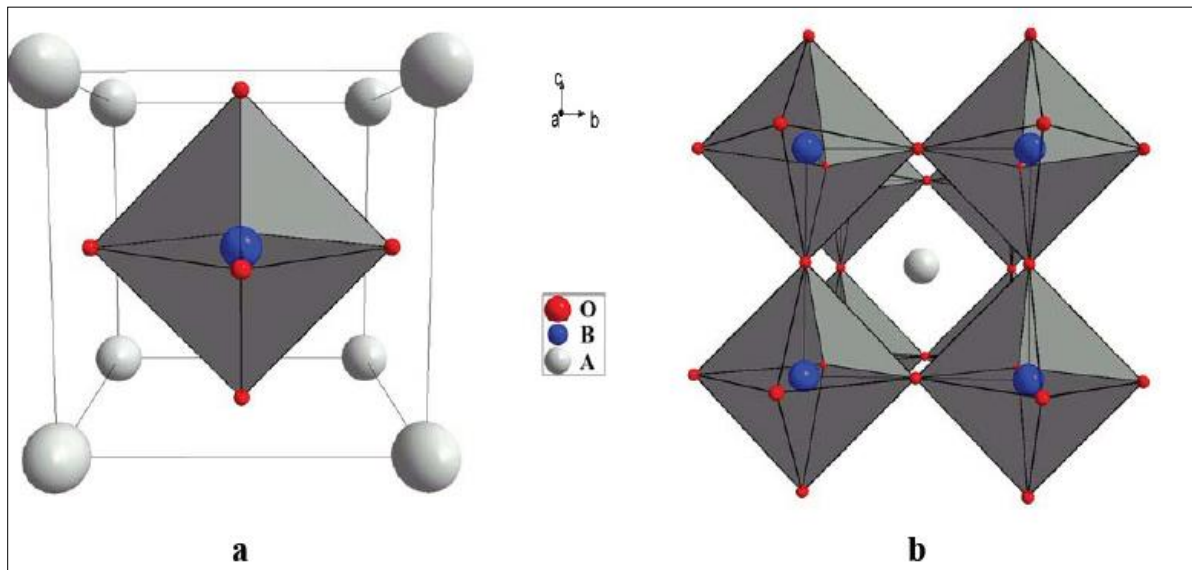


Figure.1 :Deux façons de représenter la structure pérovskite.

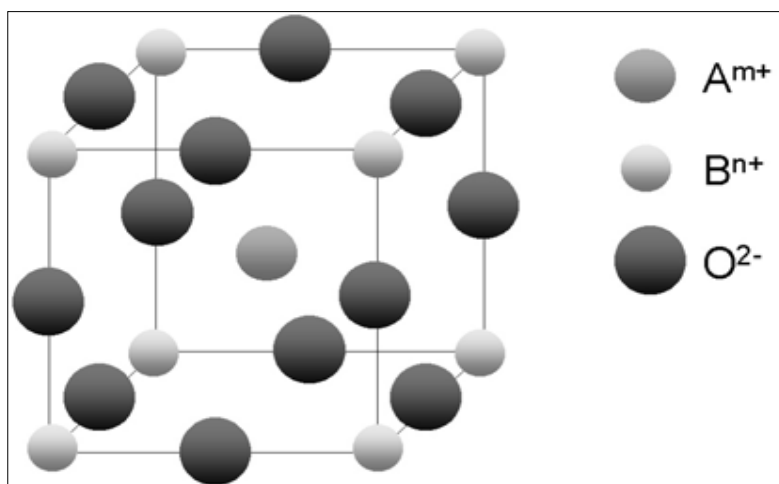


Figure.2 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites **A** et **B**, on distingue :

1- Les structures ABO_3 dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atome :

Elles constituent les **pérovskites simples** : $LaFeO_3$, $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$, ...

Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : Elles constituent les **pérovskites complexes** : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $LaFe_{(1-x)}Mg_xO_3$

II.4 .Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

a) Facteur de tolérance t :_Gold Schmidt a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de

tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite:

La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations A et B. La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité : $0,75 \leq t \leq 1$ où le facteur de tolérance de Goldschmidt t est défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)}$$

Pour le facteur de tolérance t en utilisant les rayons ioniques donnés par Shannon et Coll.

Tableau: Evolution des structures cristallines en fonction de t .

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$	$t > 1.06$
ilménite	pérovskite	hexagonal
	Distorsion Orthorhombique	Distorsion rhomboédrique
	$0.75 < t < 0.9$	$0.96 < t < 0.99$
		$0.99 < t < 1.06$
		cubique

Remarque :

1) La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 .

2) Pour la valeur idéale $t=1$, la structure pérovskite adopte une symétrie cubique. Un motif ABO_3 par maille suffit alors pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté a , est proche de 4\AA et correspond à la distance B-O-B . Toutefois, beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée qui nécessite parfois le choix d'une maille plus grande, multiple de la maille cubique idéale. La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite ionique).

b) **L'ionicité des liaisons anions-cations** : Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de **Pauling** à partir de la différence d'électronégativité :

$$\Delta E = \frac{(XA - O) + (XB - O)}{2}$$

Ou : $(XA - O)$ et $(XB - O)$ sont respectivement les différences d'électronégativité entre (A et O), (B et O). La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.