



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Dehane louiza **Djerainia Nabila**

Le : jeudi 26 septembre 2020

Effet de la concentration de l'acide citrique sur la caractérisation de l'oxyde $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ par voie sol-gel

Jury :

Mme	Ouakkaf Amira	M.C.B	Université Med Khidher-Biskra	Président
Mme	Chadli Ilham	M.C.B	Université Med Khidher-Biskra	Examineur
Mme	Farhati Samiha	M.A.A	Université Med Khidher-Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de chimie, Département de sciences de la matière, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Mohamed Kheider "Biskra". Nous tenons à remercier tout premièrement Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a donné durant toutes ces longues années.

La première personne que nous a remerciée est notre encadreur **Dr. Chadli Ilham** (M.C.B à l'université de Biskra) pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : **Dr. Ouakkaf Amira** (M.C.B à l'université de Biskra) et **Dr. Farhati Samiha** (M.A.A à l'université de Biskra) pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner, et d'enrichir par leurs conseils.

Nous remercions aussi les techniciens de laboratoire de chimie de l'université de Biskra pour leurs aides et surtout madame benmachiche Hayet et madame Farhi Dalal.

Quelques mots pour Amina, tu as toute ma reconnaissance pour l'aide que tu m'as apportée tout au long de ces cinq longues années. Tu as été d'un grand soutien dans ma vie professionnelle et parfois personnelle, ce travail n'aurait pas été le même sans toi.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous soutenu dans nos études.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Avec l'aide d'Allah tout puissant, j'ai pu achever ce travail que je dédie :

A mes très chers parents **Nadjette** et **Balkacem** en reconnaissance de leurs divers sacrifices, de leur soutien moral et de leurs encouragements.

A mes chers frères : Zaki et Azize

A mes chères sœurs : Karima , Aridje ,Ritedje

A toute la famille paternelle et maternelle

A mes tous (tes) mes amis (es) :

Amina , Louiza , Ibtissem , Donia et Fatima

A ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

NABILA DJERAINIA



Dédicaces

Je dédie ce travail :

*À ma mère **NOURA** et mon père **MOUHAMEDE***

*À tous mes proches: Mon meilleur ami **NABILA** et **AMINA***

Je remercie tous les techniciens et fonctionnaires du

laboratoire ... et le professeur apprécié

LOUIZA DEHANE

Sommaire

Sommaire :

Sommaire	Page
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction Générale	1
Bibliographies	3
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Généralités sur les oxydes mixtes	4
I.2. Structure pérovskite	4
I.2.1. Introduction	4
I.2.2. Structure pérovskite idéale	5
I.2.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale	7
I.2.4. Stabilité de la structure	8
I.2.5. Types des pérovskites	9
I.2.5.1. Pérovskite tétragonale	9
I.2.5.2. Pérovskite Rhomboédrique	9
I.2.5.3. Pérovskite Orthorhombique	10
I.2.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique	10
I.2.5.5. Polymorphisme	10
I.2.6. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite	10
I.2.7. Propriétés physiques des pérovskites	11
I.2.8. Description des défauts dans les cristaux	11
I.2.8.1. Défauts	11
I.2.8.2. Défauts ponctuels	12
I.3. Propriétés et applications des matériaux pérovskites	15
I.3.1. Les matériaux semi-conducteurs	15
I.3.2. Les piles à combustible	16
I.3.2.1. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)	16
I.3.2.1.1.Principe de fonctionnement	16
Référence	18
Chapitre II :	
Méthode expérimentales de synthèse et de caractérisation	
II.1.Introduction	19
II.2 Méthode expérimentales de synthèse	19

II.2.1. Synthèse à l'état solide (céramique)	19
II.2.2. Synthèse à l'état humide	20
II.2.2.1. Méthode Sol-Gel	20
II.2.2.1.1. Description du procédé	21
II.2.2.1.2 Principe du procédé sol-gel	22
II.2.2.1.3. Terminologie et définitions	23
II.2.2.1.4 Influence de l'eau	24
II.2.2.2. La Co-précipitation	25
II.3. Méthodes de caractérisations	26
II.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	26
II.3.1.1. Appareillage et principe	26
II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)	27
II.3.2.1. Appareillage et principe	27
II.3.2.2. Analyse par diffraction des ray	28
II.3.2.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites	28
Référence	30

Chapitre III :

Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde

SrCo(1-x)Fe(x)O3

III.1. Introduction	32
III.2. Synthèse de l'oxyde SrCo _(1-x) Fe _(x) O ₃ Par voie sol-gel	32
III.2.1. Méthode de synthèse	32
III.2.1.a. Synthèse de l'oxyde SrCoO3(synthèse 1)	36
III.2.1.b. Synthèse de l'oxyde SrCo _{1-x} Fe _x O ₃ (synthèse 2)	38
III.3. Méthodes de caractérisation des poudres Sr Co (1-x) Fe(x)O3	41
III.3.1. La diffraction du rayon X	41
III.3.2. L'infrarouge	41
III.4 .Discussion des résultats	41
III.4.1. Analyse des spectres DRX	41
III.4.1.1. Effet de la concentration de l'acide citrique sur le volume de maille	41
III.4.1.2. Effet de la concentration de l'acide citrique sur la taille moyenne des Cristallites	47

III.4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge	48
Référence	53
Conclusion générale	54
Résumé	55

Liste des figures

Figure N°	Page
Chapitre I : Etude bibliographique	
Figure I.1 : Structure cubique idéal de la pérovskite ABO₃	6
Figure I.2 : Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	7
Figure. I.3 : La structure rhomboédrique.	9
Figure I.4 : Schéma des défauts ponctuels .	12
Figure I.5: Lacune : absence d'un atome.	13
Figure I.6 :Atomes étrangers : atome en insertion.	14
Figure I.7 :Atomes étrangers : atome en substitution.	14
Figure I.8 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs , et conducteurs.	16
Figure I.9 : Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC.	17
Chapitre II :	
Méthode expérimentales de synthèse et de caractérisation	
Figure II. 1: Les divers matériaux dérivés du procédé sol- gel.	21
Figure II.2. Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel .	23
Figure II.3 : Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel	24
Figure II. 4: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FT-IR	26
Figure II .5 :diffractomètre de type : - BRUKER –D8.	27
Figure II. 6 : représentation schématique d'une raie de diffraction	29
Chapitre III :	
Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde SrCo_(1-x)Fe_(x)O₃	
Figure III.1. Poudres de départ	33
Figure III.2. Organigramme de synthèse des oxydes <i>SrCo_{1-x}Fe_xO₃</i>	35
Figure III.3: Les mélanges de synthèse 1.	36

Figure III.4. Réaction de formation du gel.	37
Figure III.5. Formation du gel.	37
Figure III.6. Le xérogel	38
Figure III.7. Poudre amorphe	38
Figure III.8. Poudres obtenus après la calcination à 950°C	38
Figure III.9. Les mélanges de synthèse 2.	39
Figure III.10. Synthèse par la méthode sol-gel.	40
Figure III.11. Diffractogrammes des poudres SrCoO₃ calcinés à 950°C correspondant aux rapports (R=A.C/NM=1- 3)	42
Figure.III.12. comparaison de Diffractogramme des poudres SrCoO₃ calcinés à 950°C correspondant aux rapports (R=A.C/NM=1) avec la base de donné (PDF : 98-005-9831).	42
Figure.III.13. comparaison de Diffractogramme des poudres SrCoO₃ calcinés à 950°C Correspondant aux rapports (R=A.C/NM=2) avec la base de donné (PDF : 00-048-0875)	43
Figure.III.14. comparaison de Diffractogramme des poudres SrCoO₃ calcinés à 950°C correspondant aux rapports (R=A.C/NM=3) avec la base de donné (PDF : 98-015-5223).	43
Figure.III.15. Diffractogrammes des poudres SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ calcinés à 850°C correspondant aux rapports (R=A.C/NM=1- 3)	44
Figure.III.16. comparaison de Diffractogramme des poudres SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ calcinés à 850°C correspondant aux rapports (R=A.C/NM=1) avec la base de donné (PDF : 00-048-0875).	44
Figure.III.17. comparaison de Diffractogramme des poudres SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ calcinés à 850°C correspondant aux rapports (R=A.C/NM=2) avec la base de donné (PDF : 00-049-0692).	45
Figure.III.18. comparaison de Diffractogramme des poudres SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ calcinés à 850°C correspondant aux rapports (R=A.C/NM=3) avec la base de donné (PDF : 00-049-0692).	45

Figure III.19: Diffractogrammes des pics principales des oxydes pérovskite SrCoO₃	47
Figure III.20: Diffractogrammes des pics principales des oxydes pérovskite SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃	47
Figure III.21. Spectres infrarouge des poudres de l'oxyde SrCoO₃ à 950°C pour : a) R1, b) R2, c) R3.	49
Figure III.22. Spectres infrarouge des poudres de l'oxyde SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ calcinés à 850°C pour : A) R1, B) R2, C) R3	50

Liste des tableaux

Tableau N°	Page
Tableau III.1 : liste des réactifs, puretés et producteur.	33
Tableau III.2 : Quantités des nitrates de métaux pour 0.01 moles d'oxyde.	34
Tableau III.3 : Volumes d'eau distillé ajouté séparément pour des sels	34
Précurseurs	
Tableau III.4 : Variation des paramètres de la maille de l'oxyde $SrCoO_3$.	46
Tableau III.5 : Variation des paramètres de la maille de l'oxyde $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$.	46
Tableau III.6 : Taille moyenne des cristallites de $SrCoO_3$ à $T=950^\circ C$.	48
Tableau III.7 : Taille moyenne des cristallites de $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ à $T=850^\circ C$.	48
Tableau III.8 : Principaux bandes d'absorption IR pour $SrCoO_3$ et $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	51

Introduction Générale

Introduction Générale

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de posséder des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, Parmi ces matériaux recherches, nous retrouvons les oxydes mixtes de structure pérovskites $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$.

Beaucoup de recherches ont été réalisées depuis déjà de nombreuses années, pour utiliser ces matériaux comme électrodes dans les piles à combustible, des connecteurs haute température, les membranes céramiques. Les applications pratiques de ces matériaux sont dans beau coude cas en rapport avec le non stœchiométries de l'oxyde, l'état d'oxydation variable du métal ainsi que la stabilité chimique à une conséquence directe sur l'activité catalytique et la conduction ionique et électronique de ces matériaux [1].

Les oxydes à structure pérovskite, de formule ABO_3 forment une famille de composés fascinants, qui sont déjà utilisés dans de nombreuses applications technologiques dans le domaine des capteurs et de l'électronique ainsi que pour leur utilisation en tant que cathode ou électrolyte de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) et comme catalyseur de réactions d'oxydo-réduction (catalyse automobile) [2].

Dans ce travaille on a réalisé la synthétise du produit $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ ($x=0,0.2$) Par la méthode sol-gel citrate. En étudiant l'effet de la concentration de l'acide citrique ou le rapport molaire entre l'acide citrique et les sels métalliques de nitrate, appelé RC sur la morphologie de ces oxydes.

Le rapport molaire [3] RC, a un rôle très important car il influe sur la morphologie des poudres et des films. Liu et al. [4] ont montré que lorsque ce rapport molaire est de 3, les propriétés des films $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF) et $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) sont meilleures. Pour un RC supérieur ou égal à 3, il a été montré que le film (LSCF ou CGO) était lisse, continu et n'avait pas de fissure. Alors que pour un rapport inférieur à 3, le film présentait des fissures et avait tendance à se dé laminer. De plus, ils ont montré que Pour des rapports molaires de 1 à 3, plus RC est grand, plus la cristallisation et la croissance des grains sont favorables [4].

Introduction Générale

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre fait une brève présentation générale des pérovskites des type ABO_3 Ainsi que les propriétés physiques et leurs applications.

- Le deuxième chapitre fait l'objet des méthodes expérimentales de préparation des oxydes type pérovskites tels que la technique par voie solide, Co-précipitation et la méthode sol- gel.

- Le troisième chapitre présent la synthèse des oxydes type pérovskite de formulation $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3(x=0,0.2)$ par la méthode sol-gel citrate, ainsi que la caractérisation des échantillons par DRX, IR, et discussion des résultats.

En fin une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] K. Hilpert , W. Quadackers and L. Singheiser interconnects volume 4, pp 1073 - 1054. (2015)
- [2] L. DJOUDI. Thèse doctorat, université Mohamed kider de Biskra, (2016)
- [3] K. Dumaisnil, Thèse de doctorat, université Littoral Côte d’Opale, (2015)
- [4] Meilin Liu et Dongsheng Wang, *Journal of materials research* 10.12, p. 3210–3221, (1995).

Chapitre I

Etude bibliographie

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- **Les pérovskites** : des oxydes de formule ABO_3 où **A** est un gros cation et **B** est un petit cation d'un métal de transition **ex** : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$.
- **Les spinelles** : des oxydes de formules AB_2O_4 où **A** et **B** sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des 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} ($MnCO_2O_4$).
- **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ où **A** est un cation du degré d'oxydation +III et **B** au degré d'oxydation +IV, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit le plus souvent de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [1].

I.2. Structure pérovskite

I.2.1. Introduction

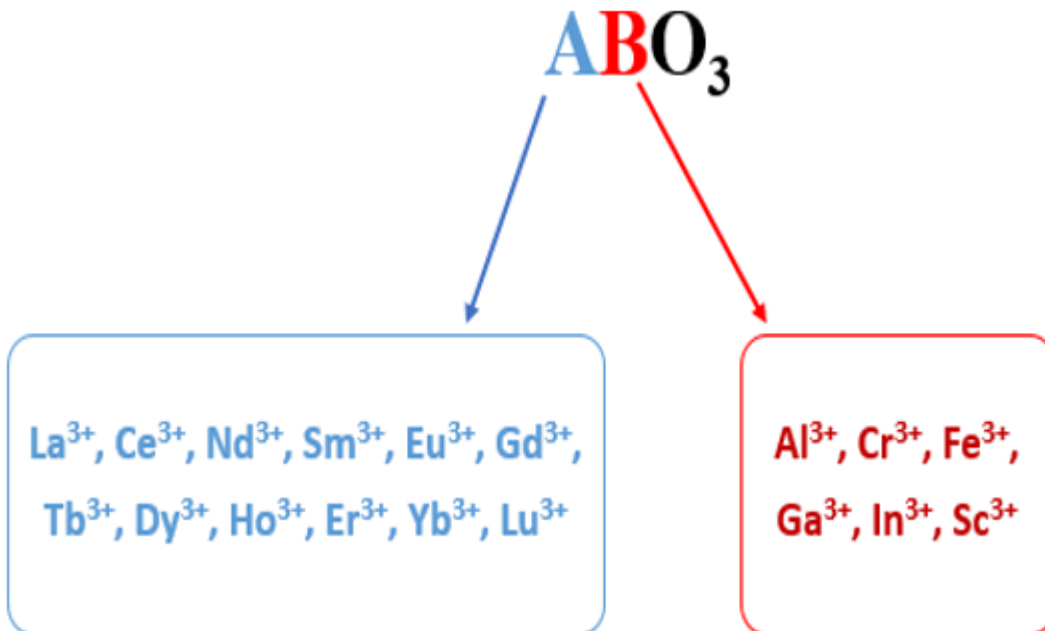
Les pérovskites forment l'une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral $CaTiO_3$ qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qu'il a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevichperovski [2]. Initialement 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 hydruure. 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 [3]. Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par **Goldschmidt (1926)** de l'université d'Oslo (**Norvège**), ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que **CaTiO₃**. La pérovskite peut être schématiquement décrite comme **ABX₃**. Le cation **A** et l'anion **X** forment ensemble une rangée empilée, comportant les rangées **AX** et **X₂**. Les cations **B** sont situés dans les sites octaédriques créés par les anions **X** des couches adjacentes. L'anion peut être l'un des ions **O⁻²**, **S⁻²**, **F⁻**, **Cl⁻** et **Br⁻**, d'où les oxydes sont les plus abondants. Cette famille structurale est importante en termes de diversité de composition et d'abondance. Il est estimé que plus de 50 % du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites [4].

I.2.2. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique **ABO₃**. Sa maille contient une seule molécule **ABO₃** où **A** représenté 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 $Pm\bar{3}m$ où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces (Figure I.1).

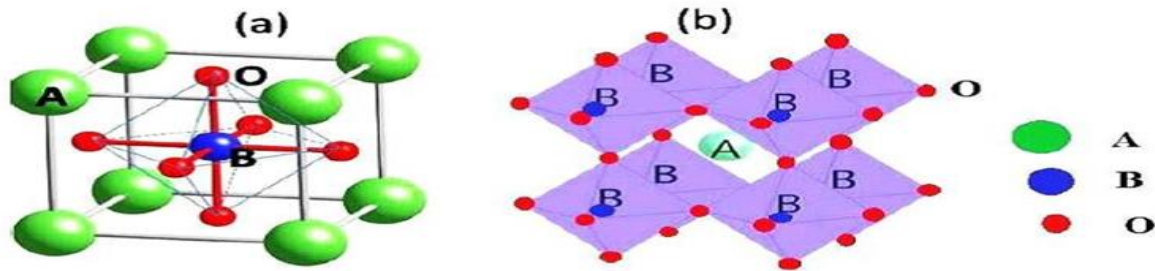


Figure I.1 : Structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3

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

- Les structures ABO_3 dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$
- Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$.

Existence d'autres structures que la structure cubique idéale des oxydes pérovskites vient de la variation des cations des sites **A** et **B** (de différents rayons ioniques, charges ioniques, et électronégativité) où ces oxydes pérovskites avec d'autres structures sont souvent rencontrés à la température ambiante, mais il existe des exemples qui transforment la structure cubique à des températures élevées. Comme l'oxyde pérovskite $CaTiO_3$ présente une structure orthorhombique avec le groupe d'espace $Pbnm$ au-dessous de 1380 K [5].

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 .

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, Elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin.

I.2.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire :

Les 3 axes d'ordre 4 (**A4**) dans la phase quadratique.

Les 6 axes d'ordre 2 (**A2**) dans la phase orthorhombique.

Les 4 axes d'ordre 3 (**A3**) dans la phase rhomboédrique.

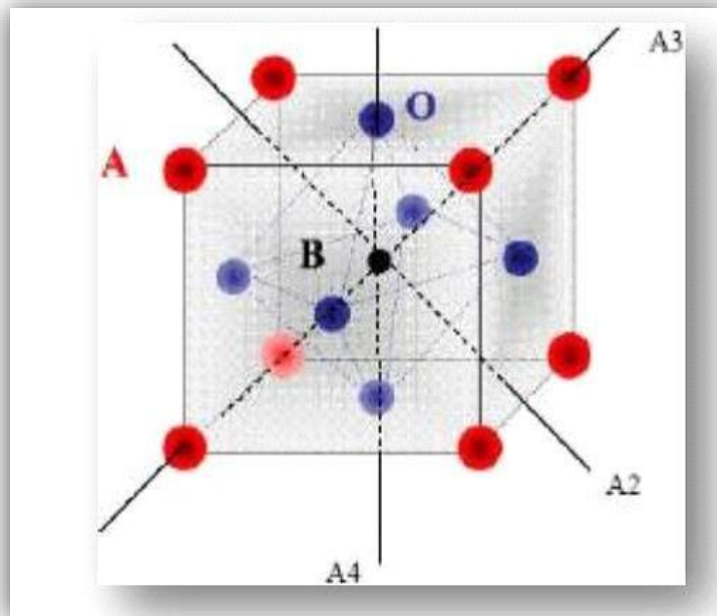


Figure I.2 : Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Les déplacements des ions **B** sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons BO

Le tassement de la charpente d'octaèdre d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo-octaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A [6].

I.2.4. Stabilité de la structure

L'existence et la stabilité de cette structure, pour une large gamme de rayons ioniques, est déterminée de manière intuitive par des considérations stériques. En effet, la taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure.

Les liaisons entre les oxygènes et les atomes A et B étant iono-covalentes, V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité [7], dit facteur de tolérance t , qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion O par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (1)$$

r_A , r_B et r_O désignent les rayons des ions A, B, O respectivement. Dans le cas idéal où $t = 1$, la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes:

- $1 < t < 1.06$: distorsion hexagonale (ex : Ba TiO₃, Na BO₃).
- $t = 1$ structure cubique (ex : BaZrO₃).
- $0.9 < t < 1$: distorsion rhomboédrique (ex : Rb TaO₃, KNbO₃).
- $0.85 < t < 0.9$: distorsion orthorhombique (ex : Pb TiO₃, Gd FeO₃, La MnO₃).

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion – cation. Le caractère ionique d'une composition ABO₃ est quantifié d'après l'échelle de Pauling [8]. à partir de la différence de l'électronégativité

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

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

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

I.2.5.Types des pérovskites

I.2.5.1.Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [9].

I.2.5.2.Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$ [10].

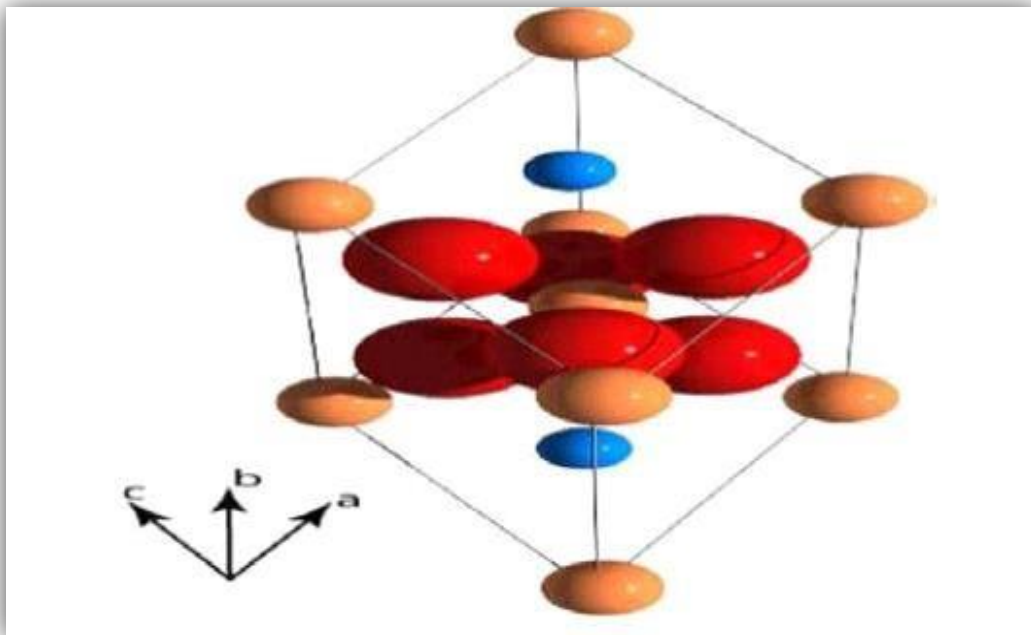


Figure. I.3 : La structure rhomboédrique.

I.2.5.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}$ et $c \sim 2a'$ [9].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu. D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont : NaUO_3 , NaMgF_3 , La YbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type, LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 , etc. [11].

I.2.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [12].

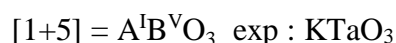
I.2.5.5. Polymorphisme

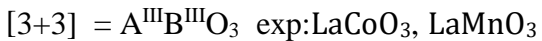
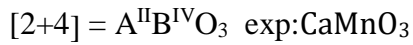
Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique \leftrightarrow **orthorhombique** \leftrightarrow **tétragonale** \leftrightarrow **cubique** Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [12].

I.2.6. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :





Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type: $A_{(1-x)}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$... etc.

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres qu' ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés.

I.2.7. Propriétés physiques des pérovskites

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

- **Supraconductivité:** Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.
- **Piézoélectricité :** Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.
- **Catalyseurs :** Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.
- **Magnétorésistance :** Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.
- **Ferroélectricité :** La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme $BaTiO_3$ et PZT [13].

I.2.8. Description des défauts dans les cristaux

I.2.8.1. Défauts

Un défaut dans un solide est un phénomène perturbant la répétition 3D et triplement périodique de tous ses constituants selon les translations du réseau, tout en respectant l'électro neutralité de façon absolue [14].

- **Lacunes** : Le défaut ponctuel le plus répandu est la lacune, qui correspond au déficit d'un atome sur un site du réseau idéal.

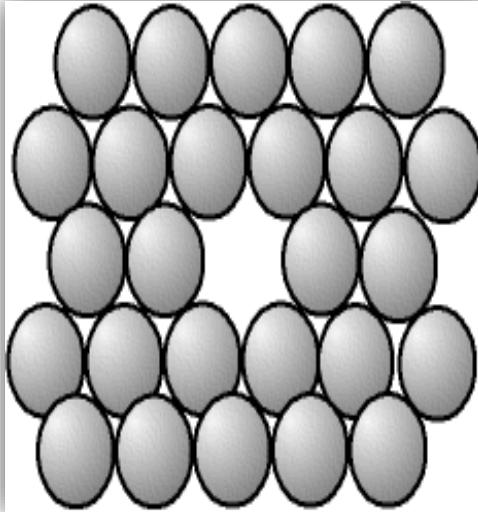


Figure I.5: Lacune : absence d'un atome.

Dans le cristal parfait, les charges s'équilibrent, il y a autant de charges positives (+) que de charges négatives (-), il y a une neutralité électrique. S'il manque un cation (charge plus), il y a localement plus d'anions (charge moins), on a donc localement une charge négative; Une lacune cationique a donc une charge négative, et de même, une lacune anionique a une charge positive.

Il peut sembler curieux de parler de la charge d'un "trou", mais ce n'est qu'une manière pratique de décrire la répartition des charges dans l'espace moins et qui plus; cette manière de voir permet d'expliquer bien et simplement de nombreux phénomènes [15].

- **Atomes étrangers** : Un atome ne faisant pas partie de la composition chimique du cristal parfait peut s'y insérer; il s'agit d'impuretés ou bien d'éléments d'alliages. Il peut prendre la place d'un atome "normal", on dit alors qu'il est en "substitution". Mais, les atomes étant des boules, il reste de la place entre elles (au minimum 36 % de vide) un petit atome peut donc se glisser dans les interstices; l'atome est alors dit "en insertion" ou en "position interstitielle" [16].

- **Interstitiel** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nome solution solide interstitielle.

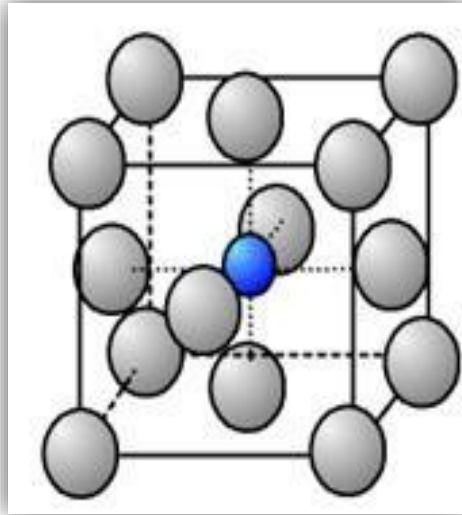


Figure I.6 : Atomes étrangers : atome en insertion.

- **Substitution** : La présence d'un atome étranger a la place d'un atome du réseau se nome solution solide de substitution.

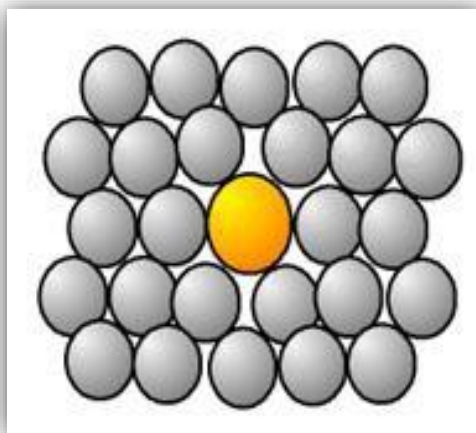


Figure I.7 : Atomes étrangers : atome en substitution.

- **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) que les autres sites du même type.
- **Défauts d'antisite** : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'antisite, c'est-à-dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.
- **Défaut de Schottky**: Représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.
- **Défaut de Frenkel** : Un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions.
- **Amas de défauts** : Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle « amas » ou de « complexes ».

I.3. Propriétés et applications des matériaux pérovskites

I.3.1. Les matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon. La bande interdite ou « gap » correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électronvolt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence (**figure I.8**) [17].

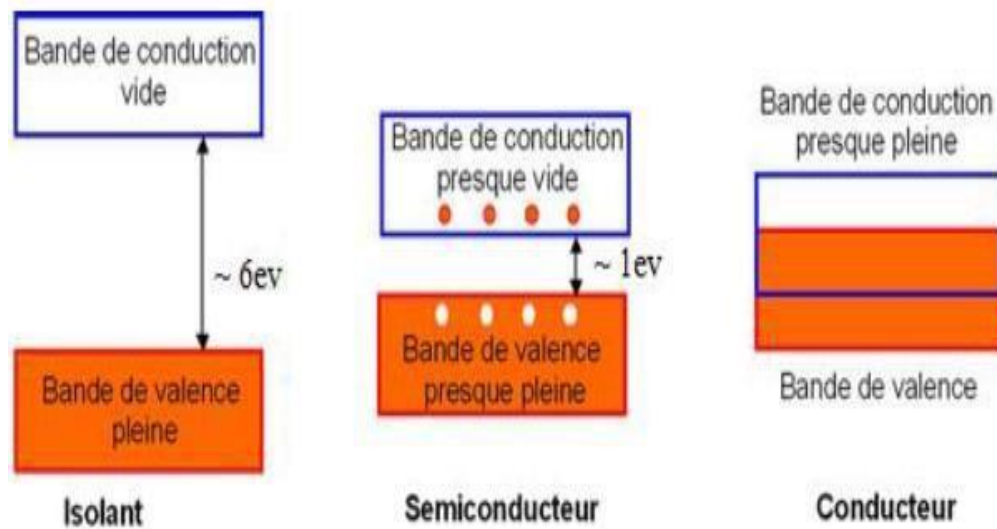


Figure I.8 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs, et conducteurs.

I.3.2. Les piles à combustible

L'intérêt grandissant pour le respect de l'environnement et la vision des stocks limités des énergies fossiles nous poussent à rechercher d'autres sources de production d'énergie et à perfectionner celles déjà existantes comme l'énergie créée par les piles à combustible.

Elles ont un grand potentiel pour devenir la technologie propre la plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur.

I.3.2.1. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

I.3.2.1.1. Principe de fonctionnement

La fonction principale de l'électrolyte de la pile à combustible à oxyde solide est de permettre le passage des ions entre la cathode et l'anode. Par conséquent et de manière générale, l'électrolyte d'une pile à combustible devra être un conducteur ionique d'un des éléments présents dans le combustible ou l'oxydant. En d'autres mots, l'espèce conductrice au sein de l'électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide devra découler des réactions électrochimiques issues soit de l'hydrogène soit de l'oxygène. La génération actuelle de piles peut être classée en deux types :

- celles basées sur les électrolytes conducteurs en proton H^+ et celles basées sur les électrolytes conducteurs en anions oxygène O^{-2} [18].

Le rôle d'une pile SOFC est de convertir l'énergie chimique de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique. Le principe de fonctionnement est schématisé sur (**Figure I.9**)

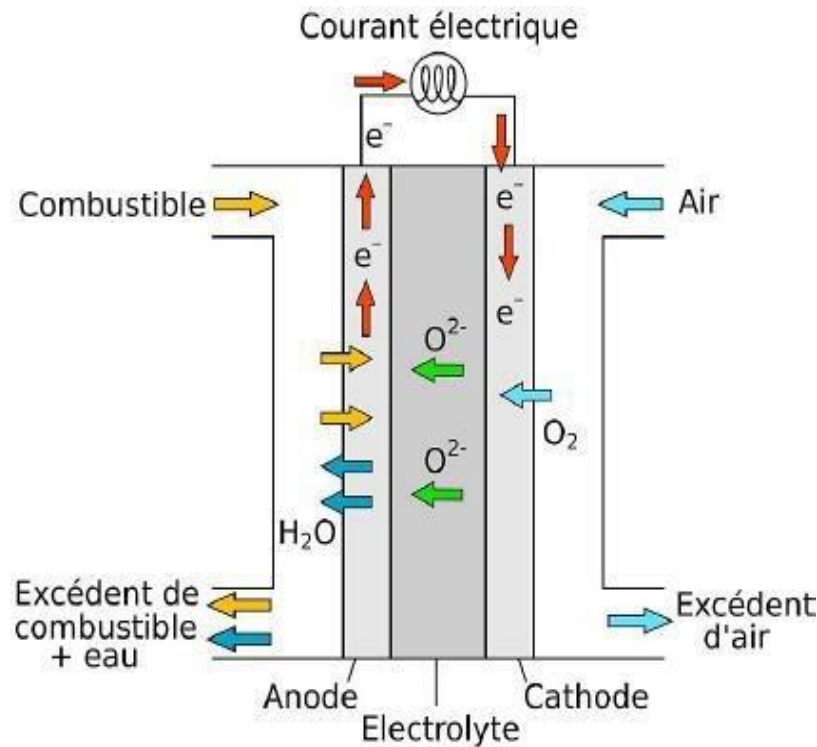
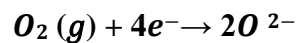
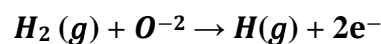


Figure I.9 : Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC.

Pour ce type de pile, l'hydrogène et l'oxygène sont séparés dans deux compartiments différents anodique et cathodique respectivement. L'oxygène provenant du compartiment cathodique est réduit en ions O^- à la cathode suivant la réaction suivante :



Afin de fermer le circuit, les ions O^{2-} vont se recombiner avec le dihydrogène gazeux provenant du compartiment anodique produisant ainsi de l'eau et permettant également la circulation des électrons [19].



Les Référence :

- [1] A. BENAICHA. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2018).
- [2] K. ADAIKA. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2015).
- [3] R. Kamel. Thèse doctorat, université Mentouri de Canstantine, (2008)
- [4] L. DJOUDI. Thèse doctorat. Université Mohamed Khider de Biskra, (2016).
- [5] L. S. Cavalcante, V. S. Marques, J. C. Sczancoski, M. T. Escote, M. R. Joya, J. A. Varela, M.R. M. C. Santos, P. S. Pizani and E. Longo, Chemical Engineering 143 299-307(2008).
- [6] V.M. Goldschmidt, matemet Naturuid, Klass , N°2 , 1926.
- [7] V.M. Goldschmidt. Geochemische verteilungsgesetze der elemente.Tome V 3 , 7-8, 1928.
- [8] .L.Pauling. The nature of chemical bonds. New York: Cornell University Press, 267, 1967.
- [9] E. J. Baran, P. J. Amnion, An .Asoc. Quim. Argent, Vol 56, 11, 1968.
- [10] R. Zhang. B, Jiang and W, CAO. elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain .0.67PB(Mg $1/3$ Nb $2/3$)O 3 -0.33PbTiO 3 single crystals. Journal of applid Physic, Vol 90, No 7, 3471-3475, 2001.
- [11] S. Geller, E.A. Wood, Acta Crystallography, Vol 9, 563, 1956
- [12] A. Haliouche ; Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes LaCo 0.9 Fe 0.1 O 3 ; thèse de magister. Université de Mohamed Kheider Biskra, 2015.
- [13] R. hasseni «Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte», Thèse de master, Université Mentouri Biskra 2014.
- [14] J.O.M. Bockris, J. McHardy, J. Electrochem. Soc, Vol 120, 61, 1973.
- [15] Y Quéré, edition Marketing, Physique des matériaux, Paris (1988) 145.
- [16] LSmart, E Moore, Edition Masson, Introduction à la chimie du solide, Paris (1997) 147- 148.
- [17] I. CHADLI. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2017).
- [18] R. BENAKCHA. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2017).
- [19] B Thibault. Thèse doctorat, université Rennes 1, (2014).

Chapitre II :
Méthode expérimentales de synthèse
et de caractérisation

II.1.Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (Spinelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, comme la voie sol-gel, l'hydrolyse de flamme, la méthode de Co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide, l'état humide.

Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuse du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue [1].

Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories :

- La synthèse par la méthode solide
- La synthèse par la méthode humide

II.2.Méthode expérimentales de synthèse

II.2.1.Synthèse à l'état solide (céramique)

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [2].

- La lenteur des réactions à l'état solide, le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique.
- Elle met en jeu de haute température qui nécessite des grandes quantités d'énergie,
- hétérogénéité de composition du produit final.

II.2.2. Synthèse à l'état humide

La synthèse par voie humide est très développée ces dernières années. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

- Le mélange de précurseur à décomposer,
- L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination.

Parmi les procédés les plus courants citons la synthèse par la co-précipitation et la synthèse sol-gel.

II.2.2.1. Méthode Sol-Gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite « aux citrates », l'une des petites molécules organiques les plus courantes utilisées dans chimie sol-gel et l'acide citrique, l'acide citrique faible triprotique acide avec trois fractions carboxyliques capables de dissocier tout en étant facilement disponible bon marché c'est aussi un agent chélatant efficace dans un cadre typique de synthèse, des sels métalliques (par exemple des nitrates) sont mélangés à l'acide citrique et la solution résultante chauffée pour former une solution visqueuse ou un gel. Certains rapports décrivent l'ajout de bases comme l'ammoniac ou l'éthylène diamine pour modifier le pH, améliorer la liaison de cation ou citrate, la homogénéité et la stabilité de la solution de citrate métallique peut dépendre fortement du pH. Le réglage du pH semble être particulièrement important dans des systèmes avec plusieurs métaux différents afin d'optimiser la formation d'espèces stables de citrate et empêche la précipitation des hydroxydes individuels [3].

Les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde. Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques [4].

II.2.2.1.1. Description du procédé

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps [5,6]. La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Et peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

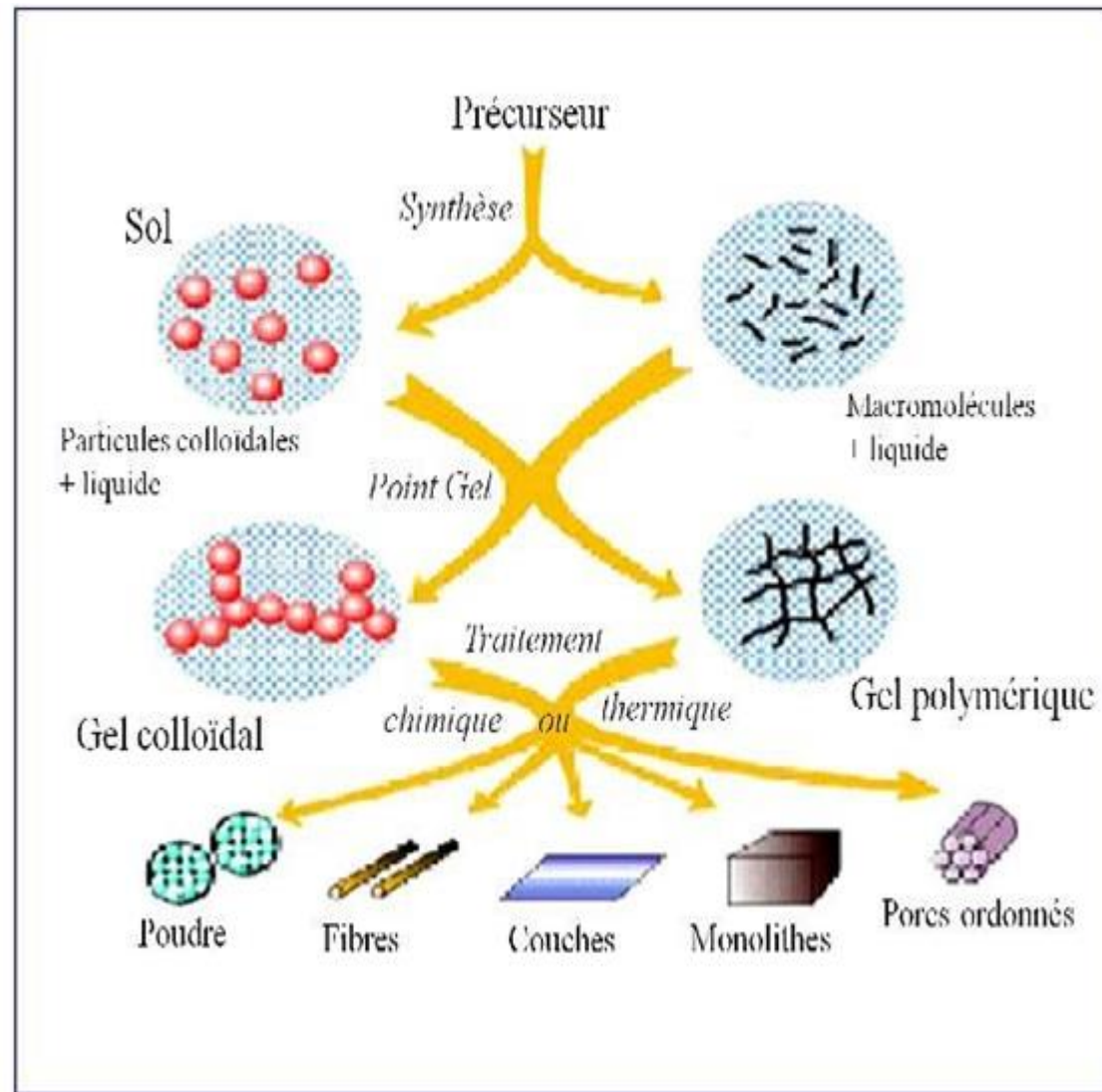


Figure II. 1: Les divers matériaux dérivés du procédé sol- gel.

Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation

Les procédés [7] de synthèse par voie sol-gel sont classés en deux catégories : la voie Polymère et la voie alcoxyd.

a) Matières premières :

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 μ m), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec les quels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

b) Mélange, Broyage :

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stoechiométriques prévues par l'équation de réaction.

c) Calcination :

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours du quel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

II.2.2.1.2. Principe du procédé sol-gel

La préparation des matériaux par voie sol-gel au laboratoire doit passer par les étapes suivantes (**figure II.2**) :

- Formation d'un sol : mise en solution des précurseurs de base.
- Gélification.
- Formation d'un xérogel par le séchage.

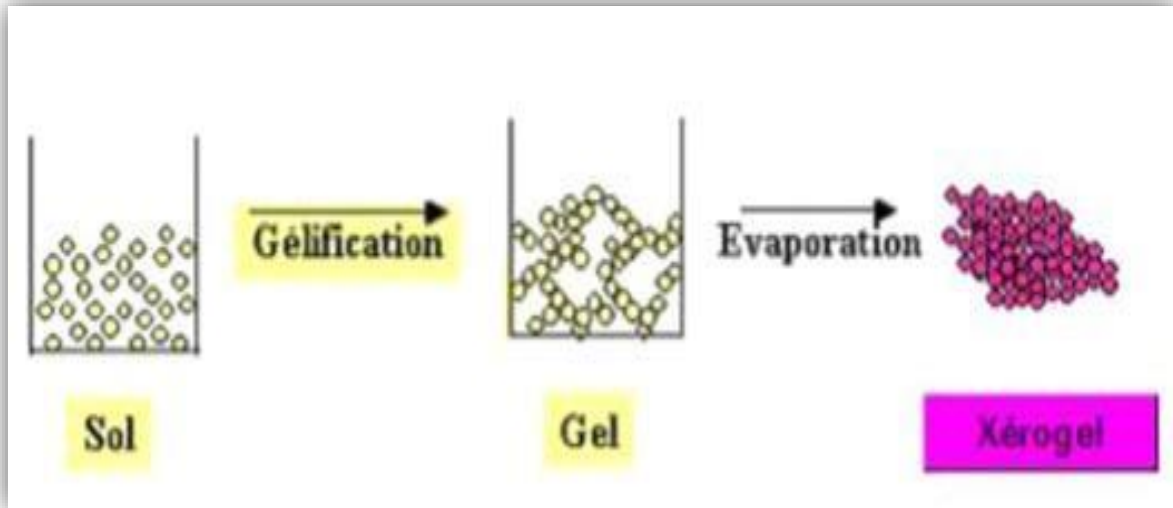


Figure II.2 : Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel .

II.2.2.1.3. Terminologie et définitions

Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861.

- **Un sol** est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides, plus denses que le liquide, restent dispersées, leur taille doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (interaction de Van der Waals) restent supérieures aux forces de gravitation.
- **Un gel** est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique.

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

- **Les xérogels** : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [8].
- **Les aérogels** : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [9].

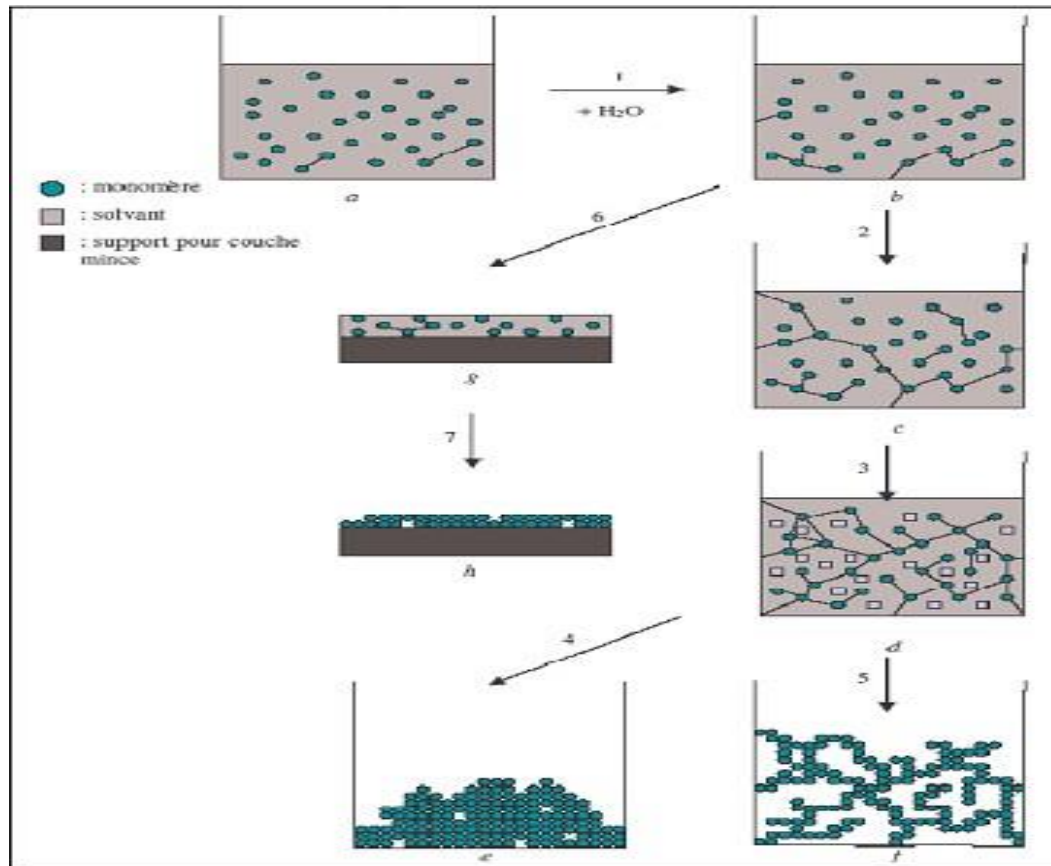


Figure II.3 : Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [10].

- ✚ Il permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO_3 .

- ✚ Il permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.

- ✚ Il permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse [11].

II.2.2.1.4 Influence de l'eau

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide, et d'un ordre zéro (donc indépendante) sous catalyse basique [12].

D'autres études ont confirmé que la concentration en eau a effectivement un effet sur la cinétique du procédé sol-gel, sous catalyse acide. Le temps de gel diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite [13].

II.2.2. La Co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [14].

Cette méthode est la plus ancienne dans les techniques de préparation des oxydes (pérovskites) par voie chimique. La co-précipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau.

Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Une fois séché, le précipité amorphe est ensuite calciné jusqu'à l'obtention de la phase pérovskite. Cette méthode permet l'obtention de cristaux très fins.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la co-précipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules [10].

Les paramètres suivants ont une grande importance :

- Contrôle du pH.
- Temps d'agitation.
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
- Contrôle de la température ambiante [10].

II.3. Méthodes de caractérisations

II.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- **Quantitatives**: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

II.3.1.1. Appareillage et principe

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à $150^\circ C$, car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier FTIR- Shimadgu 8400s (Figure II. 4), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules) [15].



Figure II. 4: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FT-IR

II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par des rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Par ailleurs, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Elle se décline sous différents principes et techniques [16].

II.3.2.1. Appareillage et principe

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-AXE type D8 utilisant la Radiation $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ d'une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons accélérés Par une ddp de 35kV. La source d'électrons est un filament de Tungstène. Un Monochromateur arrière permet d'éliminer les radiations $K\beta$ du Cuivre ainsi que les Rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon .Le calibrage est effectué Avec une plaque de quartz poly cristallin. Les longueurs d'onde utilisées sont : $\lambda K\alpha_1=1,54056 \text{ \AA}$; $\lambda K\alpha_2=1,54439 \text{ \AA}$ L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux En son centre.

L'enregistrement est réalisé en montage cristallin. Les longueurs d'onde utilisées sont : $\lambda K\alpha_1=1,54056 \text{ \AA}$; $\lambda K\alpha_2=1,54439 \text{ \AA}$ L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux En son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé [θ - 2θ].L'ensemble du Dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac-AT [17].



Figure II .5 : diffractomètre de type : - BRUKER –D8.

Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence (θ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc (2θ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($28^\circ < 2\theta < 10^\circ$). Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I=f(2\theta)$.

II.3.2.2. Analyse par diffraction des ray

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- 1. La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- 2. La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- 3. L'intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [18].

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (**Joint Committee For Powder Diffraction Standards**)

II.3.2.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites

La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2-100 nm, considérant que les cristallites en une forme sphérique. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les pérovskites. De plus, elle est simple et rapide à mettre en œuvre.

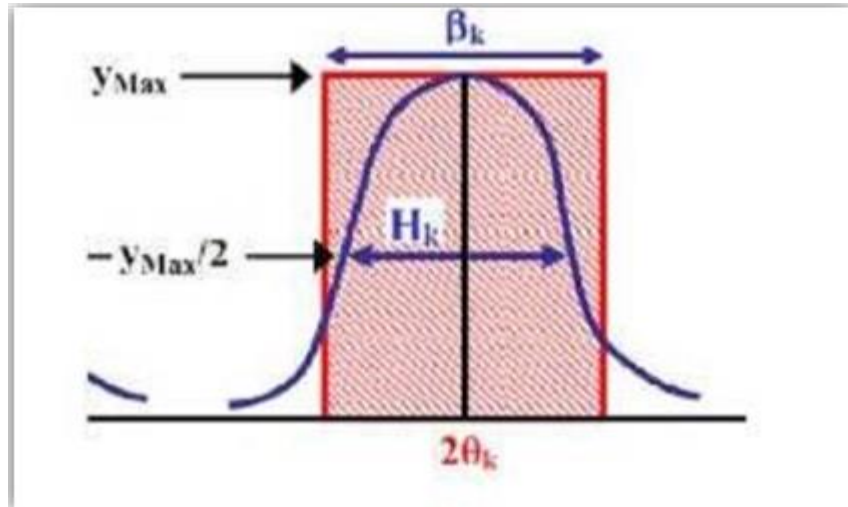


Figure II. 6 : représentation schématique d'une raie de diffraction

Le profil d'une raie de diffraction est caractérisé par différentes grandeurs:

- Largeur angulaire à mi-hauteur H_K .
- la largeur intégrale β_k définie comme la largeur du rectangle de même hauteur y_{\max} et de même surface S que le pic : $\beta_k = S/y_{\max}$ avec $S = \int 2\theta y(2\theta) d(2\theta)$
- Le paramètre de forme ϕ de la raie est défini par : $\phi = H_K / \beta_k$.

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées, la formule de Scherrer s'écrit [19].

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{H_K \cos\theta}$$

- D_{hkl} : Taille des cristallites en (nm).
- H : largeur de mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) en (radian).
- λ : longueur d'onde du rayonnement en Å (1.54 Å).
- θ : Angle de Bragg en (°).

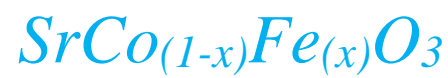
Les Références

- [1] Yazid.Bouznit, Synthèse et caractérisation de perovskites à base de lanthane, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel, 2007.
- [2] L. Smart et E. Moore Introduction à la chimie du Solide, Masson Paris (1997).
- [3] A. E. Danks, a S. R. Hallb and Z. Schnepf* a The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis . journal ©The Royal Society of Chemistry, 2016, 3, 91--112
- [4] Boukechira. D et Boufroua. N «Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Nickel de type : Pérovskite », Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel, 2005
- [5] J. Ebelmen, "Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether", Ann. Chim. Phys., Sér. 3, 57, 1846, 319-355.
- [6] W. Geffcken, E. Berger, Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser, Deutsches Reichspatent 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (1939).. Jaschinski, W. Langbein, Nano letters, Vol 1, No 6, 309, 2001.
- [7] C. Viazzi, thèse de l'Université de Toulouse 2007, 24-25.
- [8] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica E, Vol 13, 403, 2002.
- [9] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Nano letters, Vol 1, No 6, 309, 2001.
- [10] B.V. Tilak, R.S.Y. Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry », Ed Plenum press New York, 1982.
- [11] P. Miquel « Réduction catalytique de NOx par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base de pérovskite », Université de Lille 1, 2009.
- [12] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris 1992.
- [13] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, New York 1990.
- [14] M. Muhamed, Y. Zhang, S. Andersson, Applied Catalysis B : Environnemental, Vol 6, 325-337,
- [15] OUANIS ABDELALI, MERAGHNI MESSAOUD .Mémoire Mestre : Elaboration et caractérisation d'une électrode bi fonctionnelle À base d'une pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$. 2/6/2015 université d'el oued

Les Références

- [16] Méthode Spectrométriques d'analyse et de caractérisation Diffraction X, pp 7-8, Ax Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [17] R . Ouhes, Eléments de Radiocristallographie (1984)
- [18] E. E. Having a, «The temperature dependence of dielectric constants », J. Phys. Chem. Solids, 18) 1961(253- 255)
- [19] Ø. Borg; E. Blekkan, et al., Topics in Catalysis 2007. 45: (1), 39 43.

Chapitre III :
Synthèse et techniques de
caractérisation de l'oxyde



III.1. Introduction

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la co-précipitation, et le procédé sol-gel.

Ce chapitre est consacré à la synthèse par voie solgel «citrate» des poudres de composition $Sr_{(1-x)}Fe_{(x)}O_3$ d'où ($x=0,0.2$) en étudiant l'effet du rapport molaire ($R_C = \text{acide citrique} / \text{nitrate métallique} = A.C/NM = 1-3$) sur la morphologie des poudres $SrCoO_3$, $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. La synthèse par voie solgel a été utilisée car elle donne des poudres de taille très fine, de bonne homogénéité et, de bonne surface spécifique.

✚ La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse de la poudre $SrCo_{(1-x)}Fe_{(x)}O_3$ Par voie solgel.

✚ La seconde partie, décrit les différentes techniques de caractérisation tels que :

- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX).
- L'analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Enfin, nous discuterons les différents résultats d'analyses effectuées.

III.2. Synthèse de l'oxyde $Sr_{(1-x)}Fe_{(x)}O_3$ Par voie sol-gel

III.2.1. Méthode de synthèse

Les poudres de $Sr_{(1-x)}Fe_{(x)}O_3$ sont synthétisées par la méthode sol-gel citrate d'où l'acide citrique hexahydraté ($C_6H_8O_7 \cdot 6H_2O$) est utilisé comme agent de complexation, car il possède une bonne efficacité de synthèse pour notre échantillon, de bonnes propriétés chélateur des métaux et surtout il forme un complexe soluble et très stable. L'avantage de cette méthode est de former des poudres très fines de grandes homogénéités.

- **Les produits de départ** :(nitrates de Strontium : $[(NO_3)_2]$, nitrates de cobalthexahydraté : $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ et nitrates de Fer nonahydraté : $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$) (**figure III.1**). Les nitrates métalliques sont mis en solution dans l'eau distillée. Les quantités choisies des sels précurseurs pour 0.01 mole de solide sont résumées dans le **tableau III.2**.



Figure III.1. Poudres de départ.

Tableau III.1 : Liste des réactifs, puretés et producteur.

Précurseur	Degré de pureté	Masse molaire (g/mol)	Producteur
$Sr(NO_3)_2$	99,5%	211,64	Biochemchemopharma
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99,0%	404	Biochemchemopharma
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99,0 %	290,8	Biochemchemopharma
$C_6H_8O_7 \cdot 6H_2O$	99,5%	420,28	Biochemchemopharma

Tableau III.2 : Quantités des nitrates de métaux pour 0.01 moles d'oxyde.

Oxydes	$m(NO_3)_2$	$m(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$m(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$mC_6H_8O_7 \cdot H_2O$	RC =
$SrCoO_3$	2,1164g	2,908g	0	4,203g	$1 \cdot 2/2=1$
	2,1164g	2,908g	0	8,406g	$2 \cdot 2/2=2$
	2,1164g	2,908g	0	12,609g	$3 \cdot 2/2=3$
$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	2,1164g	2,3264g	0,48372g	4,203g	$1 \cdot 2/2=1$
	2,1164g	2,3264g	0,48372g	8,406g	$2 \cdot 2/2=2$
	2,1164g	2,3264g	0,48372g	12,609g	$3 \cdot 2/2=3$

Tableau III.3 : Volumes d'eau distillé ajouté séparément pour des sels précurseurs De nitrates pour chaque oxyde

Oxyde	V d'eau distillé $Sr(NO_3)_2$	V d'eau distillé $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	V d'eau distillé $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	V d'eau distillé $C_6H_8O_7 \cdot 6H_2O$
$SrCoO_3$	10.582ml	14,551ml	0	42.028ml
	10.582ml	14,551ml	0	63.042ml
$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	10.582ml	11.6405ml	4.04ml	42.028ml
	10.582ml	11.6405ml	4.04ml	63.042ml

Les solutions correspondantes sont ensuite mélangées, puis la solution est mise sous agitation thermique 75-85°C dans les proportions stoechiométriques puis on y ajoute une quantité connue d'agent de gélification [$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$], jusqu'à l'obtention, après deux heures environ, d'un gel qui est ensuite séché en étuve pendant 24 heures à 110°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, puis calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à différentes températures de calcination (850°C, 950°C) afin d'obtenir la poudre cristallisée. La (figure III.2) résumée procédé.

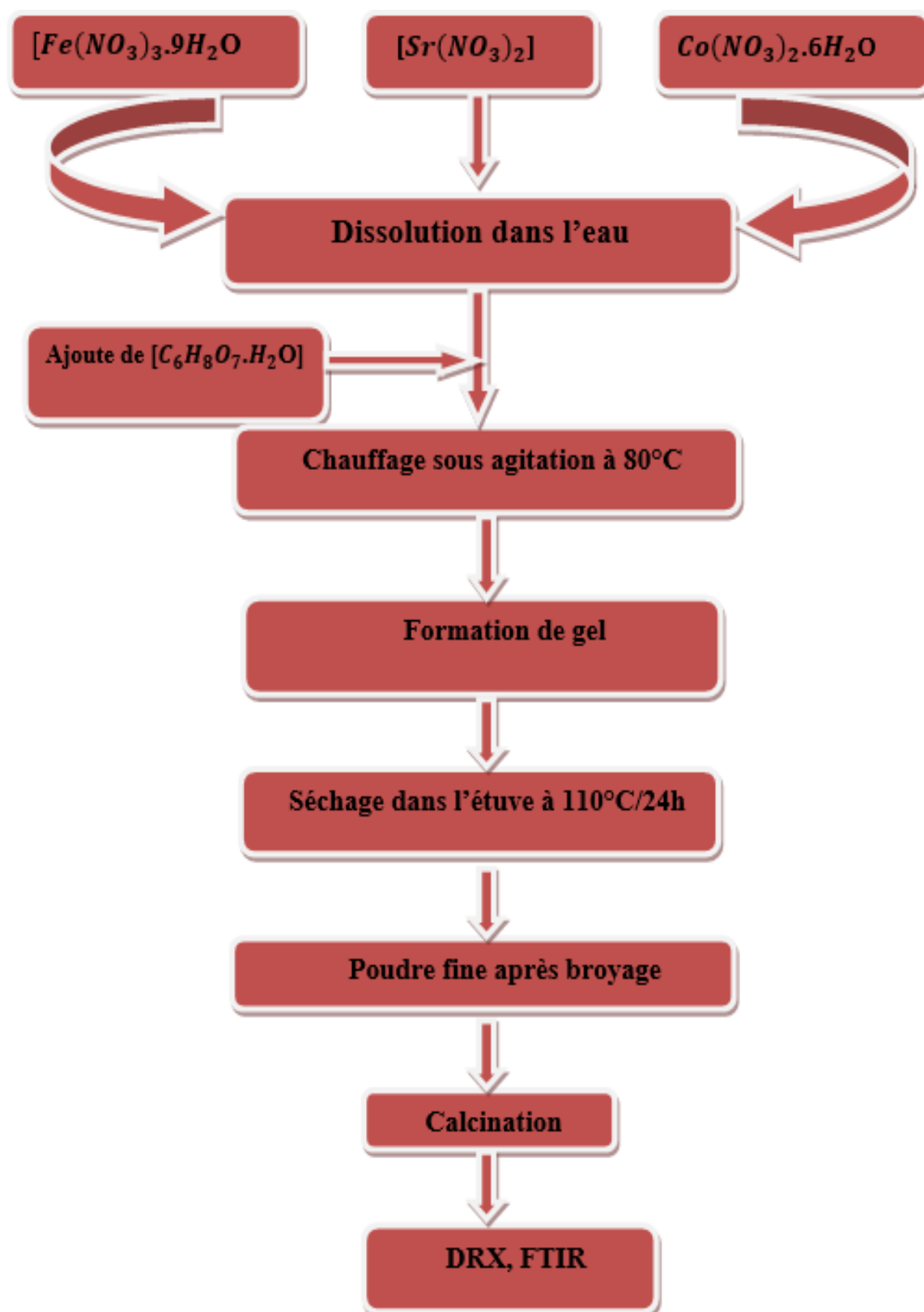


Figure III.2 : Organigramme de synthèse des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ Par La méthode Sol-gel.

III.2.1.a. Synthèse de l'oxyde SrCo(synthèse 1)

Notre première étape est la dissolution des 3 composés dans l'eau distillée absolu afin d'obtenir 3 mélanges différents énumérés ci-dessous :

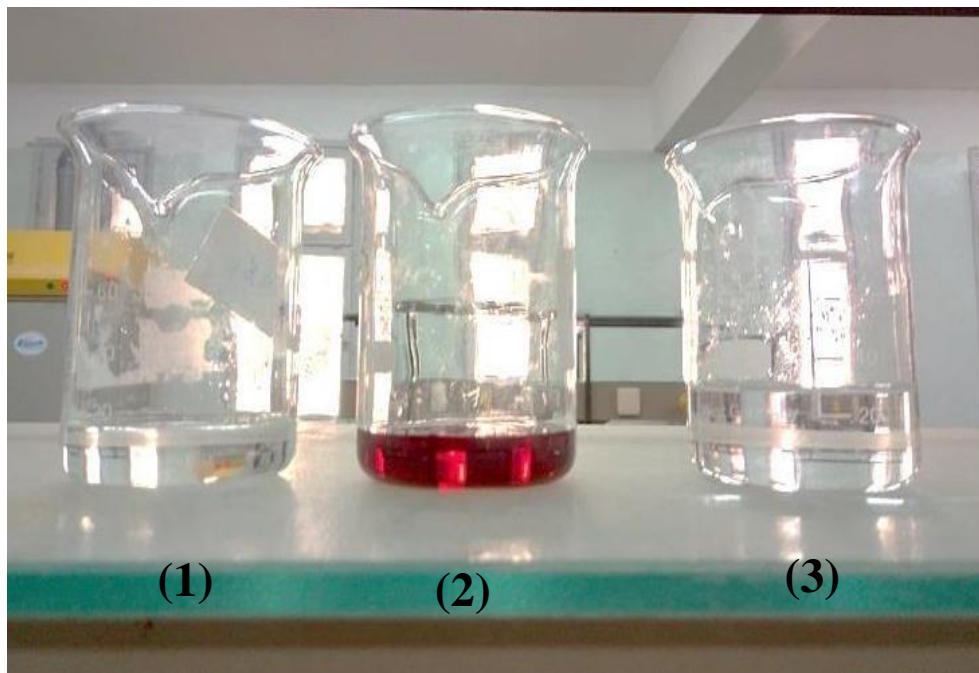
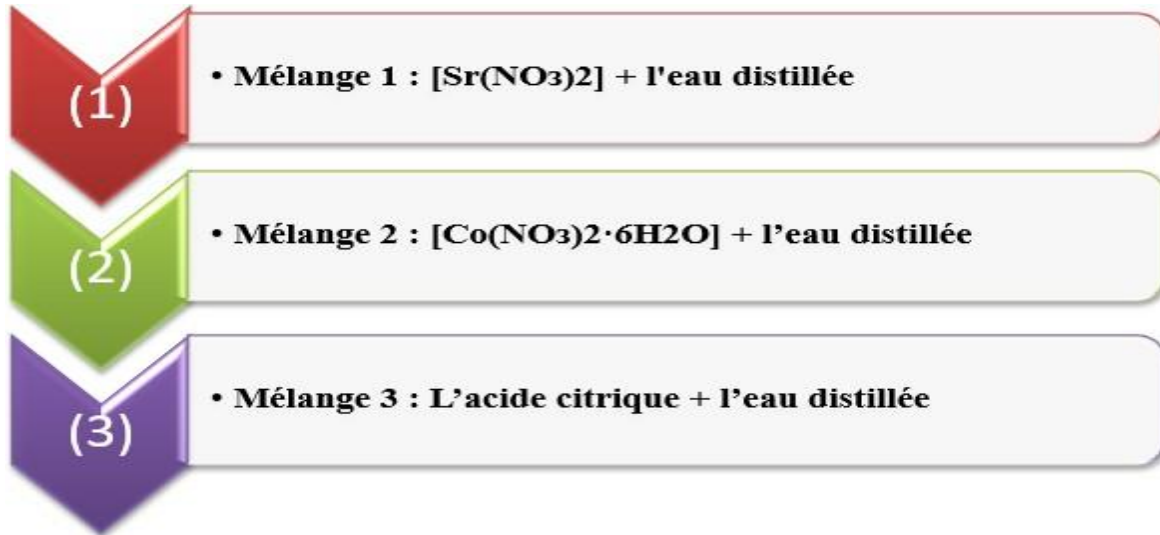


Figure III.3: Les mélanges de synthèse 1.

Après on ajoute la solution de l'acide citrique au mélange (1+2) et on met le tout dans un bain marie sous agitation à température constante $75\text{ }^\circ\text{C}$ (figure III.4)



Figure III.4 : Réaction de formation du gel.

Après quatre heures on obtient un gel (**figure III.5**). Le séchage de ce dernier dans l'étuve pendant 24 h, à température de vaporisation du solvant **110 C°**, donne un xérogel (**figure III.6**). Le broyage du xérogel donne une fine poudre amorphe (**figure III.7**).



Figure III.5 : Formation du gel.



Figure III.6 : Le xérogel



Figure III.7 : Poudre amorphe.



Figure III.8 : Poudres obtenus après la calcination à 950°C

III.2.1.b. Synthèse de l'oxyde $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ (synthèse 2)

Différentes poudres précurseurs citrates de cobaltite de strontium dopés au fer $x=0.2$, ($R=A.C/NM=2-3$) ont été préparées par la méthode Solgel et calcinés températures 850°C. La première étape est la dissolution des composés dans l'eau afin d'obtenir des mélanges Différents (Figure III.9) :

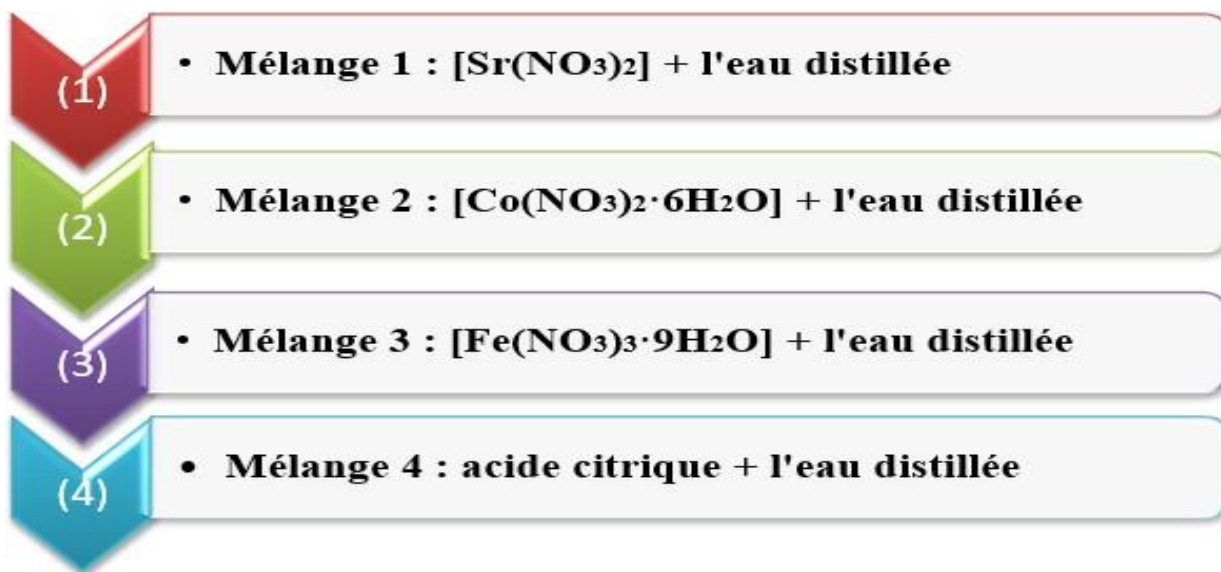
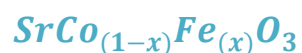


Figure III.9 : Les mélanges de synthèse 2.

On ajoute la solution d'acide citrique (mélange 4) goutte à goutte au mélange (1+2+3), La solution obtenue est mise sous agitation thermique $80^\circ C$ pendant 3heures, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (Gel). Le gel est placé dans l'étuve à $110^\circ C$ Pendant 24h. Le précurseur obtenu ensuite broyé et calciné sous air pendant 6h à températures ($850^\circ C$). (Figure III.10)

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde

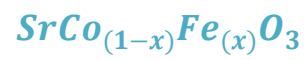
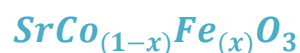


Figure III.10 : Synthèse par la méthode sol-gel.



III.3.Méthodes de caractérisation des poudres $\text{Sr Co}_{(1-x)} \text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$

III.3.1. La diffraction du rayon X

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type D8 Advance Bruker, au sein du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements K_α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) et elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40 KV avec une intensité de 40 mA. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 seconde sur un domaine angulaire compris entre 10° - 90° .

III.3.2. L'infrarouge

L'appareil utilisé est spectromètre à transformée de FTIR-8400S de type SGMADZU dans le domaine de longueurs d'onde compris entre $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Pour analyser l'échantillon, on mélange une quantité de 0.001 g de poudre à analyser et 0.2 g de KBr. Sous pression on forme une pastille translucide, ensuite on fait l'analyse à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier.

III.4. Discussion des résultats

III.4.1. Analyse des spectres DRX

III.4.1.1. Effet de la concentration de l'acide citrique sur le volume de maille

L'interprétation des spectres de l'analyse des poudres par diffraction des rayons X effectuées pour des échantillons correspondant à la concentration de l'acide citrique ou aux rapports ($R=A.C/NM=1\text{-}3$) des poudres SrCoO_3 calcinés à 950°C et $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ calcinés à 850°C sont présentés ci-dessous :

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde

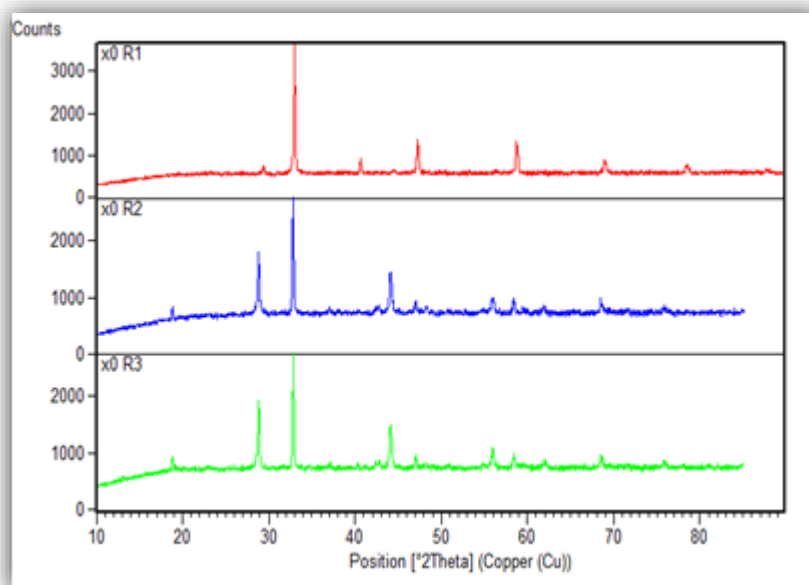
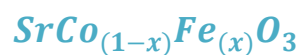


Figure III.10 : Diffractogrammes des poudres SrCoO₃ calcinés à 950°C correspondant aux rapports (R=A.C/NM=1- 3)

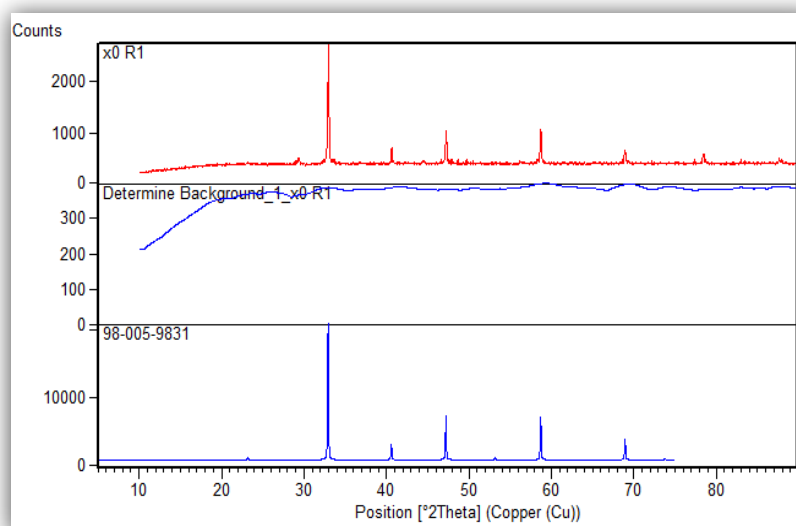


Figure.III.11 : Comparaison de Diffractogramme des poudres SrCoO₃ calcinés à 950°C correspondant aux rapports (R=A.C/NM=1) avec la base de donné (PDF : 98-005-9831).

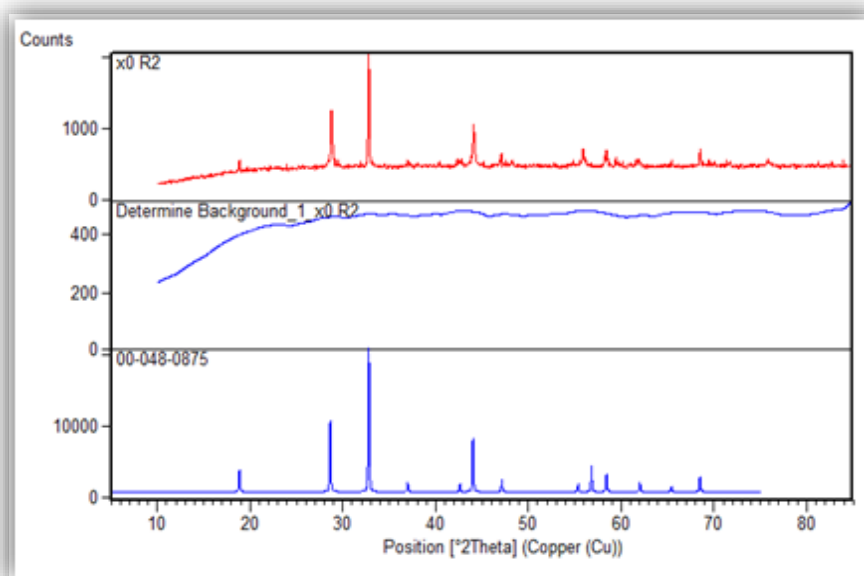
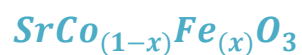


Figure.III.12. Comparaison de Diffractogramme des poudres SrCoO_3 calcinés à 950°C Correspondant aux rapports ($R=A.C/NM=2$) avec la base de donné (PDF : 00-048-0875)

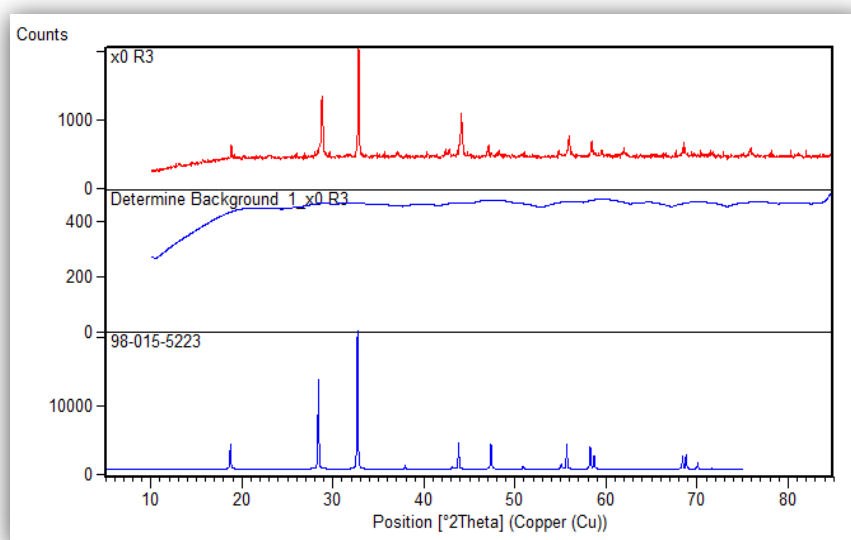


Figure.III.13 : Comparaison de Diffractogramme des poudres SrCoO_3 calcinés   950°C correspondant aux rapports ($R=A.C/NM=3$) avec la base de donné (PDF : 98-015-5223).

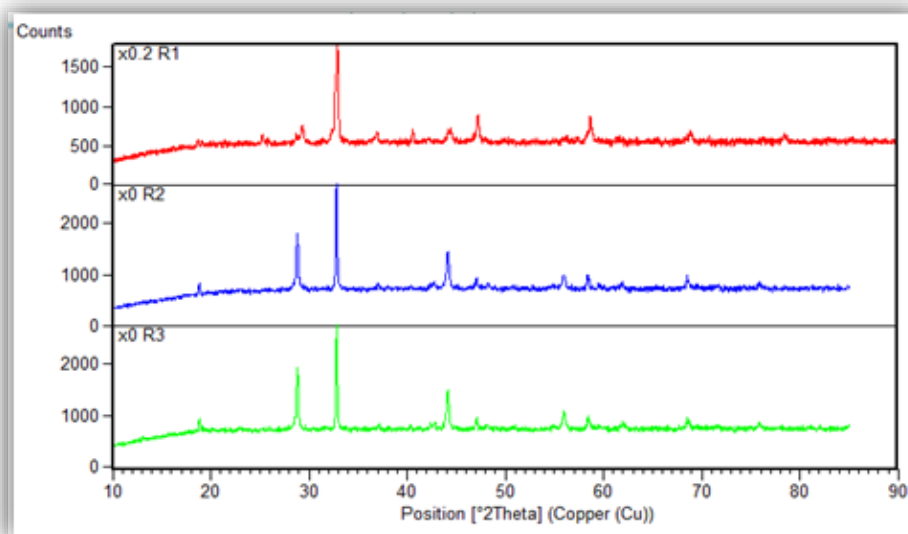
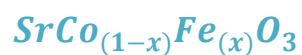


Figure.III.14 : Diffractogrammes des poudres $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ calcinés à 850°C correspondant aux rapports ($R=A.C/NM=1-3$)

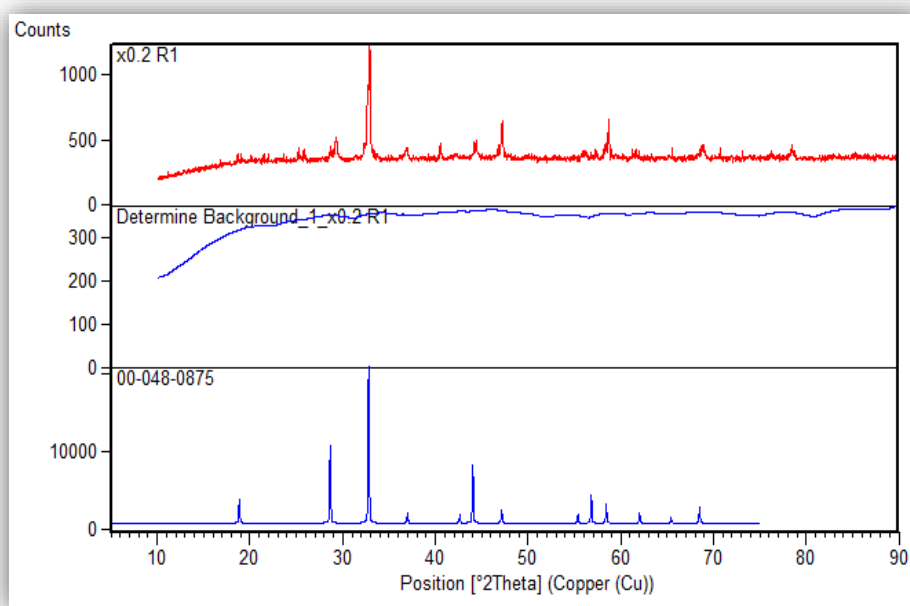


Figure.III.15 : Comparaison de Diffractogramme des poudres $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ calcinés à 850°C correspondant aux rapports ($R=A.C/NM=1$) avec la base de donné (PDF : 00-048-0875).

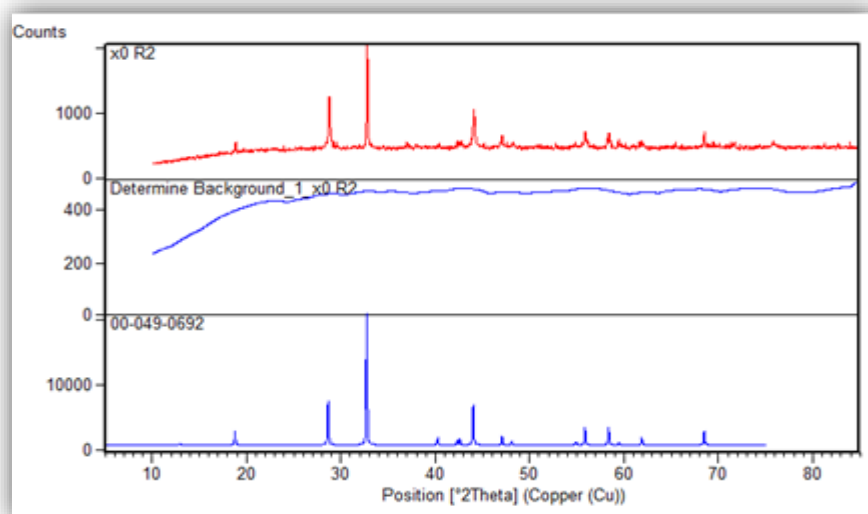
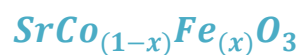


Figure.III.16 : Comparaison de Diffractogramme des poudres SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ calcinés à 850°C correspondant aux rapports (R=A.C/NM=2) avec la base de donné (PDF : 00-049- 0692).

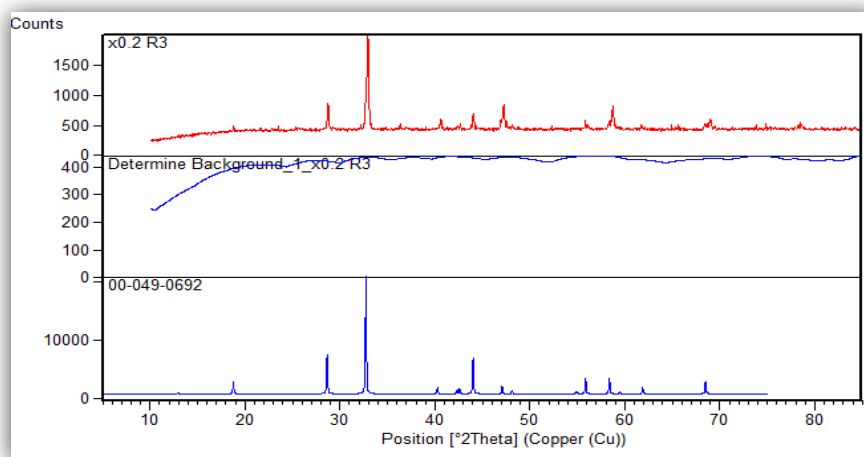
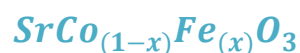


Figure.III.17 : Comparaison de Diffractogramme des poudres SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ calcinés à 850°C correspondant aux rapports (R=A.C/NM=3) avec la base de donné (PDF : 00-049- 0692).

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde



On constate sur les diffractogrammes ci-dessus, que l'on obtient la phase pérovskite de $SrCoO_3$ et $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ en présence des deux phases parasites $SrCO_3$ et Co_3O_4 . On constate également que l'augmentation du rapport molaire de l'acide citrique de $R_1=1$ à $R_3=3$ diminue l'intensité des pics des deux phases parasites et augmentent l'intensité des pics des deux phases pures $SrCoO_3$ et $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. Ces résultats sont confirmés par les résultats des analyses IR. (Figures III.19, III.20).

L'affinement des paramètres de la maille avec le logiciel *Celrefe 3* nous a permis de déterminer les paramètres de maille et le volume de la maille pour chaque rapport (R_1 , R_2 et R_3), ces paramètres sont présentés ci-dessous (Tableaux III.4 et III.5).

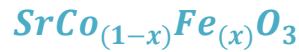
Tableau III.4 : Variation des paramètres de la maille de l'oxyde $SrCoO_3$.

Echantillon $x=0$ à $950^\circ C$	Système cristallin	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å) ³
R1=1	Cubique	3.8516	3.8516	3.8516	57.138
R2=2	Hexagonal	9.4899	9.4899	12.3650	963.588
R3=3	Hexagonal	5.4750	5.4750	4.2335	109.901

Tableau III.5 : Variation des paramètres de la maille de l'oxyde $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$.

Echantillon $x=0.2$ à $850^\circ C$	Système cristallin	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å) ³
R1=1	Hexagonal	5.4712	5.4712	4.2382	109.872
R2=2	Hexagonal	9.4521	9.4521	12.3602	956.347
R3=3	Hexagonal	9.4714	9.4714	12.3701	961.013

Ces deux tableaux (III.4 et III.5) montrent que tous les oxydes $SrCoO_3$ et $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ sont de structure hexagonale sauf l'oxyde $SrCoO_3$ à ($R_1=1$) qui est de structure cubique et ce changement de structure n'a pas de relation avec le changement du rapport molaire de l'acide citrique mais du fait des conditions de la synthèse de cet oxyde à $R_1=1$. D'un autre côté, on observe que le faible volume de maille est celui qui correspond au rapport ($R=1$).



III.4.1.2. Effet de la concentration de l'acide citrique sur la taille moyenne des Cristallites

Le calcul des tailles moyennes des cristallites des oxydes SrCoO_3 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ s'effectue en utilisant la relation de Debye Scherrer. Pour cela il a été nécessaire d'envisager les pics principaux des oxydes SrCoO_3 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (Figure III.18 et III.19). D'où les valeurs des tailles moyennes des cristallites sont représentées aux tableaux III.6 et III.7. Le calcul des tailles moyennes des cristallites des oxydes SrCoO_3 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, a été choisi dans le but de montrer l'influence de rapports molaires de l'acide citrique RC (1-3) sur la taille moyenne des cristallites.

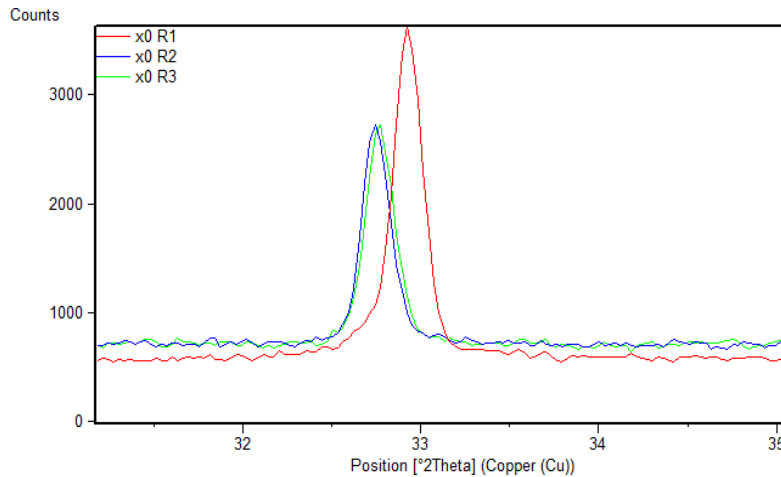


Figure III.18: Diffractogrammes des pics principaux des oxydes pérovskite SrCoO_3 .

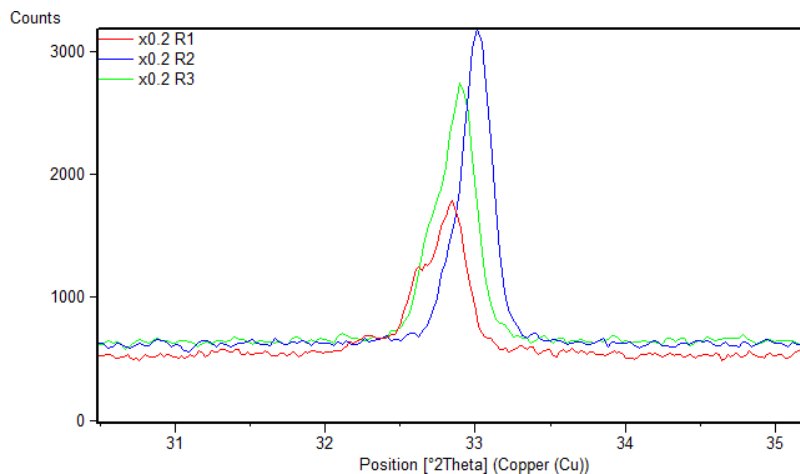


Figure III.19: Diffractogrammes des pics principaux des oxydes pérovskite $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde

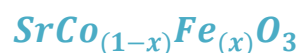


Tableau III.6 : Taille moyenne des cristallites de $SrCoO_3$ à $T=950^\circ C$.

Echantillon $x=0$ à $950^\circ C$	Position de la raie la plus intense $2\theta(^{\circ})$	$\cos\theta$	Largeur a mihauteur B (rad)	Taille moyenne des cristallites D (nm)
R1=1	32,9113	0,959039	$0.18^\circ=0,003141594$	<u>46,05578</u>
R2=2	32,7198	0,959511	$0.144^\circ=0,0025132752$	57,54141
R3=3	32,7516	0,959433	$0.144^\circ=0,0025132752$	57,54609

Tableau III.7 : Taille moyenne des cristallites de $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ à $T=850^\circ C$.

Echantillon $x=0.2$ à $850^\circ C$	Position de la raie la plus intense $2\theta(^{\circ})$	$\cos\theta$	Largeur a mihauteur B (rad)	Taille moyenne des cristallites D (nm)
R1=1	32,8639	0,959156	$0.144^\circ=0,0025132752$	57,56271
R2=2	33,025	0,958757	$0.1771^\circ=0,00309097943$	<u>46,82371</u>
R3=3	32,8991	0,959069	$0.144^\circ=0,0025132752$	57,56793

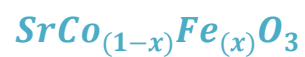
Les deux tableaux (III.6 et III.7) montrent l'évolution des positions des raies les plus intenses, la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

On remarque clairement que le rapport molaire de l'acide citrique **R1** donne la faible valeur de taille moyenne de cristallites 46,05578(nm) et le rapport molaire de l'acide citrique **R2** donne la faible valeur de taille moyenne de cristallites 46,82371(nm) pour les oxydes $SrCoO_3$ et $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ respectivement. Alors, le rapport molaire de l'acide citrique **RC** (1-3) influe sur la taille moyenne des cristallites.

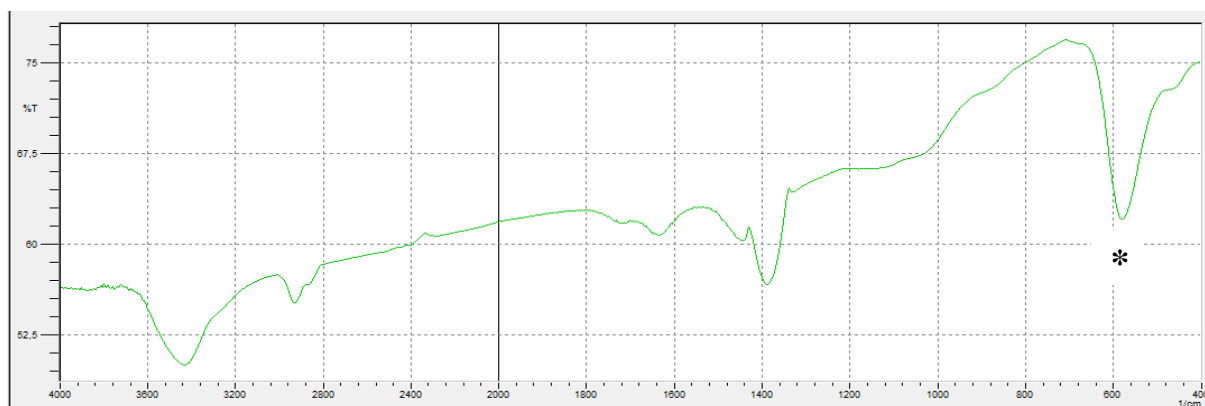
III.4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge IR effectuées pour les échantillons correspondant aux rapports ($R=A.C/NM=1-3$) des poudres $SrCoO_3$ calcinés à $950^\circ C$ et $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ calcinés à $850^\circ C$ sont présentés ci-dessous (figure III.19 et figure III.20):

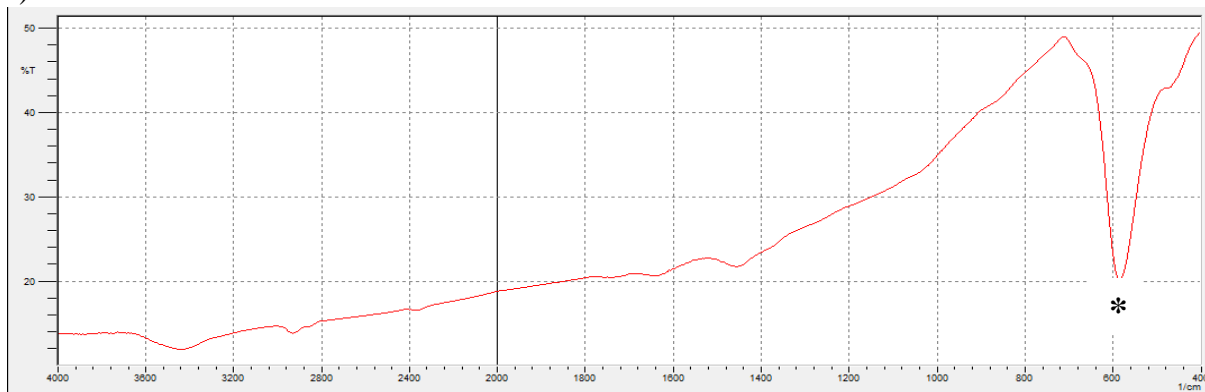
Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde



a)



b)



c)

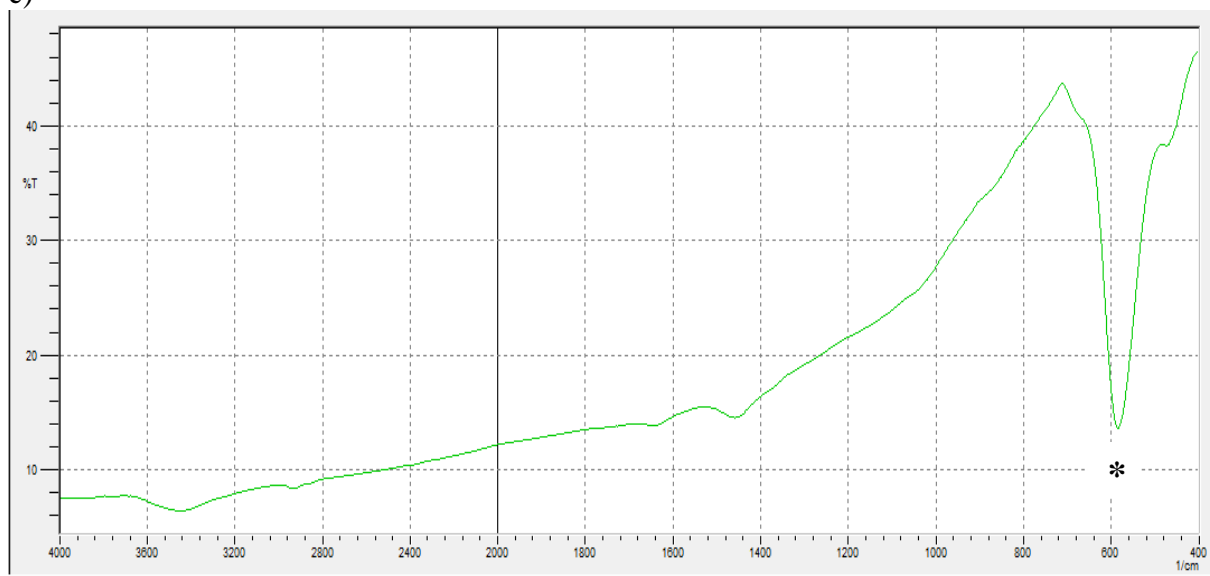
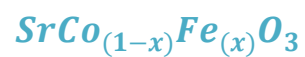


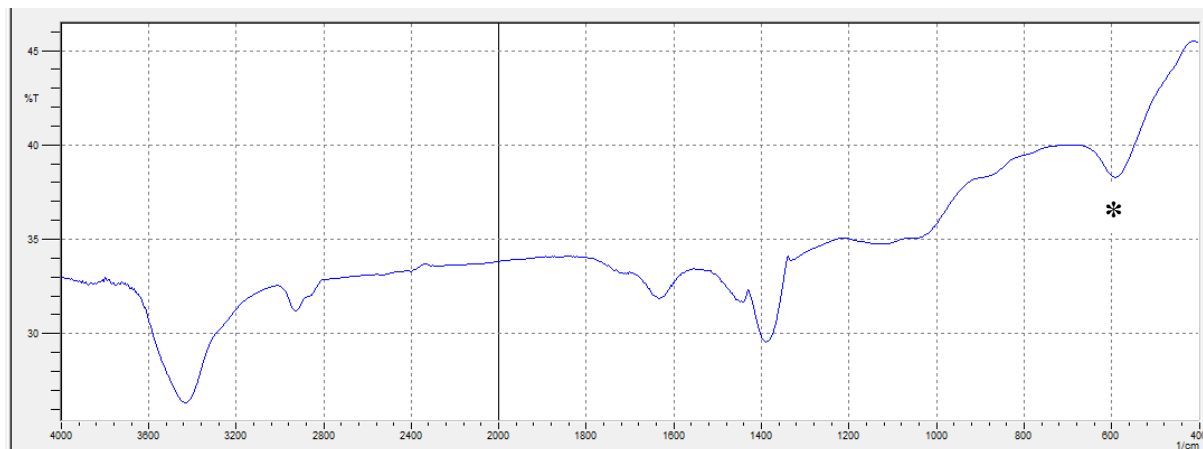
Figure III.19. Spectres infrarouge des poudres de l'oxyde SrCoO_3 à 950°C pour :

a) R1, b) R2, c) R3.

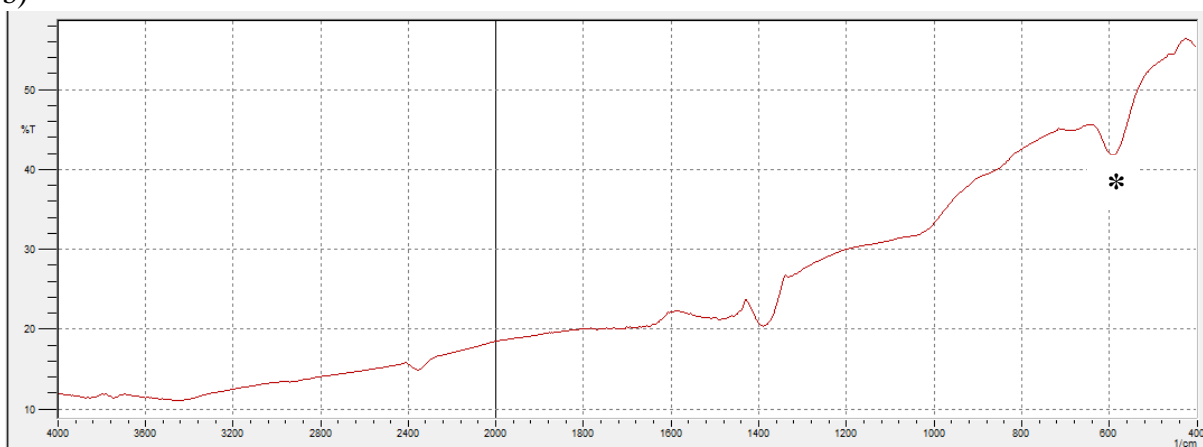
Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde



a)



b)



c)

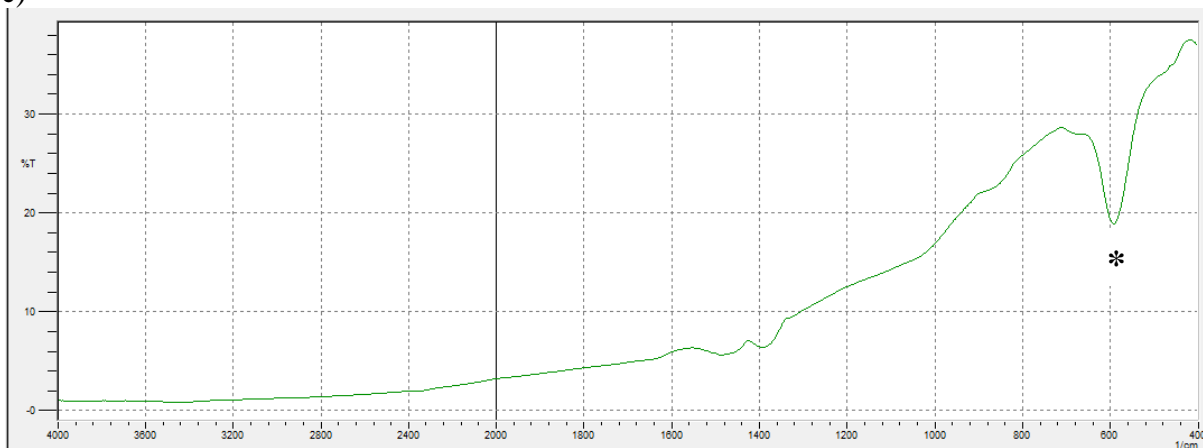
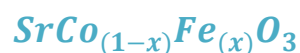


Figure III.20. Spectres infrarouge des poudres de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ calcinés à 850°C pour :

a) R1, b) R2, c) R3

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde



D'après ces figures on observe les principaux bandes d'absorptions caractéristiques de la structure pérovskite (*), avec des bandes d'absorption en plus des phases parasites situés entre (1200-3000) cm^{-1} . Ces bandes d'absorption supplémentaires se diminuent avec l'augmentation du rapport molaire de l'acide citrique de R1 à R3, et c'est une bénéfique de la variation de la concentration de l'acide citrique dans le mélange de la synthèse.

Tableau III.8 : Principaux bandes d'absorption IR pour $SrCoO_3$ et $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$

Composition	Bande principale (*)	
	Transmittance T%	$1/\lambda$ (cm^{-1})
a(x0)	62.11	585.99
b(x0)	20.5	585.99
c(x0)	13.93	585.99
a(x0.2)	38.45	593.61
b(x0.2)	41.94	593.61
c(x0.2)	18.99	593.61

D'après ce tableau, les deux bandes d'absorption situées au $585.99cm^{-1}$ et au $593.61 cm^{-1}$ sont caractéristiques de la vibration d'élongation M-O (Sr-O, Co-O, Fe-O) [1-3] dans les deux oxydes pérovskite $SrCoO_3$ et $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$.

On remarque aussi que, le rapport molaire R_C ne modifie pas la position des bandes d'absorption mais modifie la transmittance T% du fait de la diminution de cette dernière en augmentant le rapport molaire R_C .

Référence

Les Référence

[1] A. Leleckaite, A. Kareiva, Opt. Mater. 26, 123 (2004)

[2] B. Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications, VCH, Weinheim, (1995).

[3] C. Shivakumara, Solid State Commun. 139, 165 (2006)

conclusion

Conclusion Générale

L'objectif majeur de ce travail était de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $\text{SrCo}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ d' où ($x=0, 0.2$) par la méthode sol-gel dite (méthode citrates) en utilisant l'eau comme solvant et d'étudier l'effet de la concentration de l'acide citrique ou le rapport molaire entre l'acide citrique et les sels métalliques de nitrate sur la morphologie de ces oxydes.

Pour cette étude on a préparé six échantillons SrCoO_3 et $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ correspondant au rapport molaire (A.C/NM=1-3), calcinés à la température $T = 950^\circ\text{C}$ et 850°C respectivement pendant 6 h d'une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La caractérisation de ces poudres a été effectuée par l'analyse DRX et infrarouge.

L'interprétation des spectres DRX montre que ces poudres cristallisent dans le système hexagonal. L'augmentation du rapport molaire de l'acide citrique de $R_1=1$ à $R_3=3$ diminue l'intensité des pics des deux phases parasites et augmente l'intensité des pics des deux phases pures SrCoO_3 et $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$. Ces résultats sont confirmés par les résultats des analyses IR. L'oxyde SrCoO_3 cristallise à 950°C donnant le système cubique Pm-3m. Ce changement de structure n'a pas de relation avec le changement du rapport molaire de l'acide citrique mais du fait des conditions de la synthèse de cet oxyde à $R_1=1$.

Le calcul des tailles moyennes des cristallites des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (0.0.2) en utilisant la relation de Debye Scherrer justifie que le rapport molaire de l'acide citrique R_1 donne la faible valeur de taille moyenne de cristallites 46,05578(nm) et le rapport molaire de l'acide citrique R_2 donne la faible valeur de taille moyenne de cristallites 46,82371(nm) pour les oxydes SrCoO_3 et $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ respectivement. Alors, le rapport molaire de l'acide citrique RC (1-3) influe sur la taille moyenne des cristallites.

L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) montre que deux bandes intenses observées vers 585.99 et 593.61 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration d'élongation M-O (Sr-O, Co-O, Fe-O) dans les deux oxydes pérovskite SrCoO_3 et $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$. Ainsi que la diminution des intensités des bandes d'absorption supplémentaires avec l'augmentation du rapport molaire de l'acide citrique de R_1 à R_3 , et c'est une bénédiction de la variation de la concentration de l'acide citrique dans le mélange de la synthèse. Aussi, le rapport molaire R_C ne modifie pas la position des bandes d'absorption mais modifie la transmittance $T\%$ du fait de la diminution de cette dernière en augmentant le rapport molaire R_C .

Résumé

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a été axé sur la synthèse de l'oxyde $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0,0.2$) de structure pérovskite par la méthode sol gel, en variant la quantité de l'agent complexant qui est l'acide citrique donnant le rapport molaire AC/NM=(RC =1-3). La caractérisation de ces poudres a été effectuée par Diffraction des rayons x (DRX) et Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). D'après les résultats expérimentaux, la variation de la concentration de l'acide citrique dans les oxydes $SrCoO_3$ et $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ influe seulement sur la taille des cristallites ou la morphologie des poudres céramiques élaborées, et non pas sur la structure de réseau cristallin.

Mots clés : Pérovskite, Strontium, Cobalt, et Fer, Solgel, DRX, FT-IR

Abstract

The set of work presented in this paper has focused on the synthesis of the oxide $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2$) perovskite structure by the ground gel method, varying the amount of the complexant agent which is citric acid giving the molar ratio AC/NM= (RC =1-3). The characterization of these powders was performed by X-ray Diffraction (DRX) and Fourier Processing Infrared Spectroscopy (FT-IR). According to the experimental results, the variation in the concentration of citric acid in the $SrCoO_3$ $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ oxides only affects the size of the crystallites or the morphology of the elaborate ceramic powders, not the crystalline network structure.

Keywords: Perovskite, Strontium, Cobalt, and Iron, Solgel, DRX, FT-IR

المخلص

ركزت مجموعة العمل المعروضة في هذه المذكرة على تركيب أكسيد $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2$) بنية البيروفسكيت بواسطة طريقة محلول-هلام، وتختلف كمية العامل المركب الذي هو حمض الستريك الذي يعطي نسبة (RC =1-3). تم تنفيذ توصيف هذه المساحيق بواسطة الأشعة السينية (DRX) و الأشعة تحت الحمراء المعالجة الطيفية (FT-IR). وفقا للنتائج التجريبية، والاختلاف في تركيز حمض الستريك في الأكاسيد $SrCoO_3$ و $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ يؤثر فقط على حجم البلورات أو مورفولوجيا مساحيق السيراميك المتقنة، وليس على هيكل الشبكة البلورية.

الكلمات الرئيسية: بيروفسكيت، سترونتيوم، كوبالت، والحديد، محلول-هلام، FT-IR، DRX