



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

# MÉMOIRE DE MASTER

SCIENCES DE LA MATIERE  
CHIMIE  
CHIMIE DES MATERIAUX

Réf. : ...

---

Présenté et soutenu par :  
**Benbrika amor el farouk et Rabie omar**

Le :

## Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de type $ABO_3$ par la méthode sol gel.

---

### Jury :

Dr	Boukraa Issam	MCB	Université de Biskra	Président
Dr	Madoui Nadia	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Dr	Chadli Ilham	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

# REMERCIEMENTS

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de chimie de l'université **Mohamed Khider de Biskra**.

Nos remerciements très chaleureusement notre encadreur **MADOUI Nadia** qui a ménagé effort pour que ce mémoire puisse voir le jour. Nous lui exprimons gratitude de nous avoir dirigé, encouragé et surtout aidé afin de réaliser ce travail. Nous tenons également à remercier les membres du jury Dr. **BOUKRAA Issam**, Dr. **CHADLI Ilham** d'avoir bien voulu juger notre travail.

Nos remerciements les doctorants **MAZOUZI Djamel Eddine** et Melle **BENBRIKA Chaima**, qui ont réussi malgré ses multiples activités et missions, arrivent à résoudre les difficultés que nous avons rencontrées et avec tant de calme.

Nos remerciements vont aussi, à tous les techniciens de laboratoire de chimie à l'université de Biskra pour leur l'aide.

Nos remerciements tous les enseignants de nos cursus universitaire qui ont contribué à nos études.

## *Sommaire*

Liste des figures

Liste de tableaux

Abréviations

Introduction générale..... 01

Références bibliographiques..... 02

### **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES OXYDES**

#### **MIXTES**

**I.1. Généralités sur les oxydes a structure Pérovskite..... 04**

    I.1.1. Introduction..... 04

    I.1.2. Structure pérovskite idéale..... 04

**I.2. Condition de stabilité de la structure pérovskite..... 05**

    I.2.1. Condition d'électro neutralité..... 05

    I.2.2. Condition géométrique..... 06

    I.2.3. Condition stœchiométrique..... 07

**I.3. Types des Pérovskites..... 07**

    I.3.1. Pérovskite tétragonale..... 07

    I.3.2. Pérovskite rhomboédrique..... 07

    I.3.3. Pérovskite Orthorhombique..... 08

    I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique..... 08

    I.3.5. Polymorphisme..... 08

**I.4.Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite..... 09**

**I.5.Défauts dans la structure pérovskite..... 09**

    I.5.1.Description des défauts dans les cristaux..... 09

    I.5.2.Défauts ponctuels..... 09

    I.5.3.Association des défauts ponctuels..... 12

        I.5.3.1.Défaut de Schottky..... 12

        I.5.3.2.Défauts de Frenkel..... 12

        I.5.3.3.Amas de défauts..... 13

    I.5.4 . Représentations des défauts ponctuels..... 13

    I.5.5. Mécanisme de la diffusion des défauts..... 13

**I.6. L'oxyde mixte  $\text{LaCrO}_3$ ..... 14**

**Références bibliographiques..... 15**

**CHAPITRE II : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation**

<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>18</b>
<b>II.2. Les méthodes de synthèse</b> .....	<b>18</b>
II.2.1. La méthode sol-gel.....	18
II.2.1.1. Généralités.....	18
II.2.1.2. Principe du procédé sol gel.....	20
II.2.1.3. Terminologie.....	22
<b>II.3. Méthodes de caractérisations</b> .....	<b>22</b>
II.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	22
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>25</b>

**CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$** **( $0 \leq x \leq 0.3$ )**

<b>III.1. Introduction</b> .....	<b>27</b>
<b>III.2. Préparation des oxydes <math>\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3</math></b> .....	<b>27</b>
III.2.1. Produits de départ.....	27
III.2.2. Méthode de synthèse.....	28
<b>III.3. Caractérisation des poudres de <math>\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3</math> (<math>0 \leq x \leq 0.3</math>)</b> .....	<b>36</b>
III.3.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR).....	36
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>41</b>
<b>Conclusion Générale</b> .....	<b>42</b>



## *Liste des figures*

### **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>Figure I.1:</b> Structure cubique idéal de la pérovskite $ABO_3$	<b>05</b>
<b>Figure I.2:</b> Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.	<b>10</b>
<b>Figure I.3:</b> Défauts ponctuels dans la pérovskite $La_{1-x}M_xCrO_{3-\delta}$	<b>11</b>
<b>Figure I.4:</b> image d'un défaut de Schottky	<b>12</b>
<b>Figure I.5:</b> image d'un défaut de Fränkel	<b>13</b>

### **CHAPITRE II : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisation**

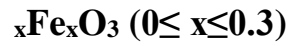
<b>Figure II.1:</b> Description schématique du processus de polymérisation sol-gel	<b>19</b>
<b>Figure II.2:</b> Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel	<b>20</b>
<b>Figure II.3:</b> Le Procédé Sol Gel.	<b>21</b>
<b>Figure II.4:</b> spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S	<b>24</b>

### **CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de $La_{0.9}Na_{0.1}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ ( $0 \leq x \leq 0.3$ )**

<b>Figure III.1:</b> Organigramme de synthèse des oxydes $La_{0.9}Na_{0.1}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ par la méthode sol-gel.	<b>30</b>
<b>Figure III.2:</b> Les différentes étapes de préparation de l'oxyde $La_{0.9}Na_{0.1}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ .	<b>36</b>
<b>Figure III.3:</b> Les spectres infrarouges de $La_{0.9}Na_{0.1}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ .	<b>38</b>
<b>Figure III.4:</b> Spectre IR de $La_{0.9}Na_{0.1}Cr_{1-x}Fe_xO_3$ ( $0 \leq x \leq 0.3$ ).	<b>39</b>

## *Liste des tableaux*

### **CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.3$ )**



<b>Tableau III.1:</b> Caractéristiques des produits de départs.	<b>28</b>
<b>Tableau III.2:</b> Quantités des produits de départs pour élaborer 2g d'oxyde.	<b>29</b>
<b>Tableau III.3:</b> Volumes de l'eau distillée	<b>29</b>

## *Abréviation*

<b>ABO<sub>3</sub></b>	Oxyde de type pérovskites
<b>AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Oxyde de type spinelles
<b>A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	Oxyde de type pyrochlores
<b>IR</b>	Spectroscopie Infra Rouge
<b>KBr</b>	Bromure de potassium

## *Introduction générale*

Beaucoup de domaines de l'industrie chimique moderne sont basés sur les oxydes métalliques mixtes dont les oxydes de type pérovskite en raison de leur grande stabilité, leur excellente activité d'oxydation, leur prix le moins cher. Ils ont diverses applications en raison de leurs propriétés électroniques, catalytiques, optiques et magnétiques. Les oxydes de type Pérovskite ont la formule générale  $ABO_3$  où A peut-être un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, B peut être un métal de transition. Les ions métalliques au site A et/ou B peuvent être partiellement substitués par d'autres ions métalliques [1].

Les propriétés des oxydes type pérovskite  $ABO_3$  reliée à la nature des ions A et B et de leur état de valence. En générale, les ions du site A sont catalytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.) [2].

Dans nos travaux et à travers des études antérieures sur la synthèse et la caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte  $LaCrO_3$ .

Notre étude est divisée en trois chapitres comme suit :

- Le premier chapitre est une mise au point un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes de type pérovskite et généralité sur les propriétés d'oxyde  $LaCrO_3$ .
- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales : méthode de préparation, techniques de caractérisation physico-chimiques des matériaux utilisées.
- Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des oxydes  $La_{0.9}Na_{0.1}Cr_{1-x}Fe_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ), leurs caractérisations physico-chimiques.

Enfin, notre travail se termine par une conclusion générale englobant les principaux résultats obtenus et les perspectives.

## Références bibliographiques

- [1] **A.Benaicha**, (2018), synthèse et propriétés des oxydes  $\text{La Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [2] **A.Haliouche**, (2015), Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes  $\text{La Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ , mémoire de magister, Université Mohamed Khider-Biskra.

*CHAPITRE I*

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR**  
**LES OXYDES MIXTES**

## I.1. Généralités sur les oxydes a structure Pérovskite

### I.1.1. Introduction

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 [1].

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles : [1]

- **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, par exemple :  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$
- **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 formées des cations  $A^{2+}$  et  $B^{3+}$  cas de  $(Co_3O_4)$  et des spinelles formées 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 +3 et B au degré d'oxydation +4, 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.

### I.1.2. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $ABO_3$  [2]. Dans le cas idéal, cette structure est cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  [1], où B est placé au centre du cube entouré de huit ions de A qui sont situés au sommet du cube et six ions  $O^{2-}$ , formant un octaèdre, occupent les centres des faces [3]. Selon la **Figure I.1** avec :

**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, Zr, Nb, Ta, ...), **O** est l'ion oxygène.

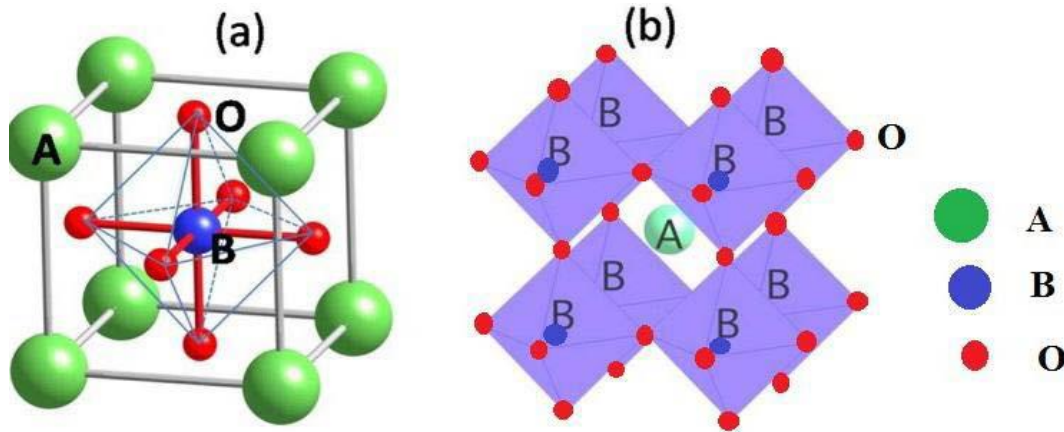


Figure I.1: Structure cubique idéal de la pérovskite  $ABO_3$

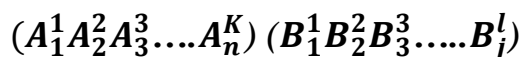
Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes  $BO_6$ . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel  $BO_6$  [4].

## I.2. Condition de stabilité de la structure pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale  $(A_1A_2A_3\dots A_n) (B_1B_2B_3\dots B_m) O_3$ , dont la plus simple est  $ABO_3$ , possède la structure pérovskite, il doit satisfaire trois types de conditions :

### I.2.1. Condition d'électro neutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant : [5]



Où k et l'indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

$$\sum_{i=1}^K X_{Ai}n_{Ai} + \sum_{j=1}^l X_{Bj}n_{Bj} = 6$$



Avec :

$X_{Ai}$  : La fraction de moles au cation **Ai**.

$X_{Bj}$  : La fraction de moles au cation **Bj**.

$n_{Ai}$  : Nombre de valence de cation **Ai**.

$n_{Bj}$  : Nombre de valence de cation **Bj**.

### I.2.2. Condition géométrique

Des déformations ont pu être parfois observées dans la structure de type pérovskite en effet la nature de cette structure dépend de la taille respective des cations A et de l'anion. Par exemple, lorsque le rayon ionique du gros cation est inférieur à celui de l'anion, la structure se déforme afin de diminuer la coordination de ce cation et par la même, stabiliser une phase déformée [6]. Donc la stabilité de la pérovskite déformée dépend d'un facteur de tolérance attribué à Goldschmidt :

$$t = \frac{\overline{R}_A + R_O}{\sqrt{2}(\overline{R}_B + R_O)}$$

Avec :

$$\overline{R}_A = \sum_{i=1}^k X_{Ai} \cdot R_{Ai} : \text{moyenne des rayons des ions A}$$

$$\overline{R}_B = \sum_{j=1}^L X_{Bj} \cdot R_{Bj} : \text{moyenne des rayons des ions B}$$

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions  $O^{2-}$  pour former une structure stable.

Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité, en plus lorsque  $t > 1$  la phase ferroélectrique sera stable par contre si  $t < 1$  la phase anti ferroélectrique devient la plus stable [7]. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de [0.6-0.7] Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

### I.2.3. Condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{Ai} = 1 \text{ avec } 0 \leq X_{Ai} \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^l X_{Bj} = 1 \text{ avec } 0 \leq X_{Bj} \leq 1$$

## I.3. Types des Pérovskites

### I.3.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est le probablement  $\text{BaTiO}_3$  ferroélectrique à la température ambiante avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas, les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ).

Le Baryum est coordonné, par quatre oxygène à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autre à  $2.88 \text{ \AA}$ . Dans l'iso type  $\text{PbTiO}_3$ , les polyèdres  $\text{TiO}_6$  sont plus tordus que dans  $\text{BaTiO}_3$ , cela peut être lié à la puissance plus grande de la polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [8].

### I.3.2. 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 unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques  $\alpha \sim 90^\circ$  ou  $\alpha \sim 60^\circ$ . Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha \sim 60^\circ$ . Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$ .

$\text{LaCoO}_3$  a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [9] se transformant à une autre phase rhomboédrique ( $R3c$  à  $R3$ ), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de  $937^\circ\text{C}$ .

une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace  $R3$  est maintenu mais l'angle change abruptement de  $60.4$  à  $60.0^\circ$ .

### I.3.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure  $\text{GdFeO}_3$  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 :  $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$  et  $c \sim 2a'$  [10].

Dans cette structure les octaèdres de  $\text{FeO}_6$  sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre  $\text{GdO}_{12}$  est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8+4).

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont  $\text{NaUO}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$  et un grand nombre de composés de lanthanide de type  $\text{LnCrO}_3$ ,  $\text{LnGaO}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{LnRhO}_3$ ...etc [11].

### I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ( $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiScO}_3$ ) monocliniques ou ( $\text{AgCuF}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$ , etc.), tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type  $\text{GdFeO}_3$  ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec  $a \sim b \sim a'$  et  $\beta \sim 90^\circ$  [1].

### I.3.5. Polymorphisme

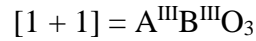
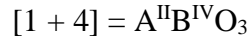
Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

**Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ 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 [1].

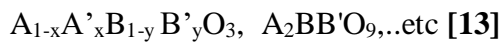
## I.4.Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite

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 [12].

Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type :  $A_{1-x} A'_x B O_3$ ,  $AB_{1-x} B'_x O_3$ ,



D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres que  $ABO_3$  peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés [1].

## I.5.Défauts dans la structure pérovskite

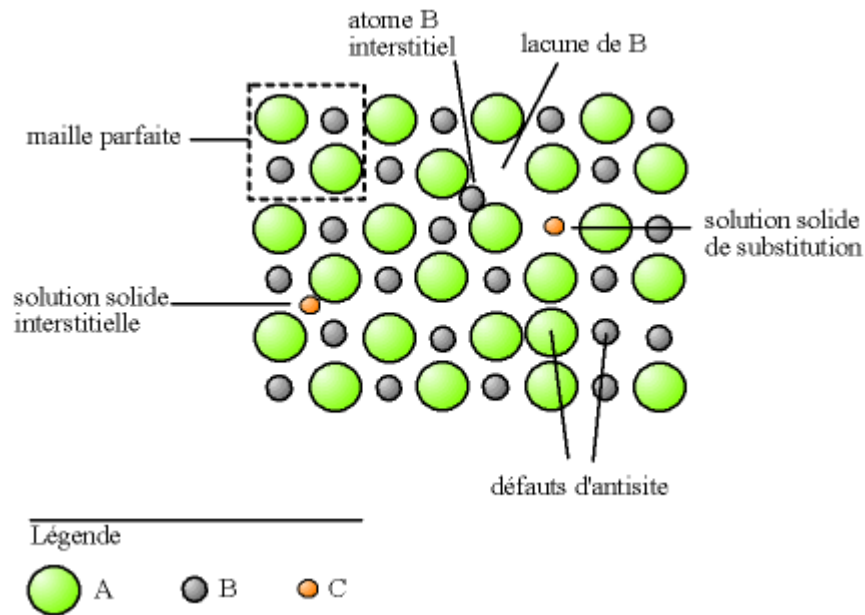
Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A où de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. [12] Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire.

### I.5.1.Description des défauts dans les cristaux

En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés [14].

### I.5.2.Défauts ponctuels

Ce sont des défauts qui concernent un atome; ce dernier occupe un volume fini, mais ce volume est très faible devant le volume total du cristal, il peut donc être considéré comme un point de dimension zéro. . Les défauts ponctuels (**Figure I.2**) sont les impuretés chimiques, les sites vacants du réseau (lacune) et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (atome interstitiel [15]).



**Figure I.2 :** Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB. [15]

\***Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.

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

\***Substitution** : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de 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'anti-site, c'est à dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

La distribution cationique au sein des oxydes mixtes des métaux de transition à structure spinelle entraîne la variation des propriétés physiques, telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement catalytique de ces matériaux.

La distribution cationique est aussi influencée par les méthodes de préparation et les conditions de traitement thermiques. Si on considère par exemple la terre rare La et le cation Ca, on peut voir l'oxyde à valence comme une solution solide entre les composés  $\text{LaMnO}_3$  et  $\text{CaMnO}_3$ . Si on introduit les valences de ces composés, leur formule s'écrivent alors  $\text{La}^{3+} \text{Mn}^{3+} \text{O}_3^{2-}$  et  $\text{Ca}^{2+} \text{Mn}^{4+} \text{O}_3^{2-}$ . La structure cubique idéale des pérovskites n'est stable que si le rayon ionique  $r_A$  et  $r_B$  sont respectivement supérieurs à  $0.9$  et à  $0.51A^\circ$ . Cette structure peut être modifiée par substitution partiel de A' par  $(A_{1-x} A'_x \text{BO}_3)$  ou de B  $(A B_{1-x} B_x \text{O}_3)$ , A et B sont des cations bivalents, le réseau peut se déformer en hexagonale, orthorhombique, rhomboédrique [16].

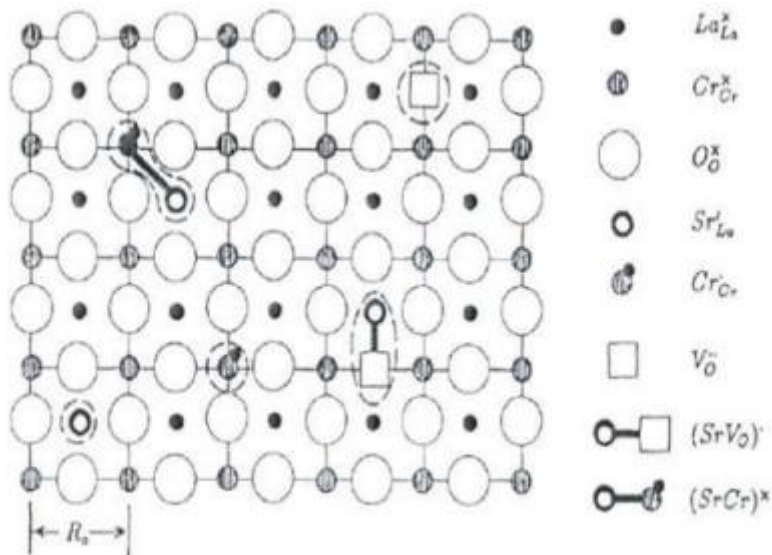
En utilisant un autre exemple spécifique :  $\text{La}_{1-x} \text{MxCrO}_{3-\delta}$  ( $M=\text{Sr}/\text{Ca}$ ) dans cette partie la théorie des défauts est étendue à l'oxydes pérovskite  $\text{ABO}_3$  [17] a recommandé que les défauts dans l'oxydes  $\text{La}_{1-x} \text{MxCrO}_{3-\delta}$  soient imposés par cinq espèces différentes comme c'est montré sur la ( **Figure I.3** )

Sr la : substitution ( $\text{Sr}^{2+}$  dans le site  $\text{La}^{3+}$  ) ; La La : site  $\text{La}^{3+}$

Cr cr : oxydation ( $\text{Cr}^{4+}$  dans le site  $\text{Cr}^{3+}$  ) ; CrCr : site  $\text{Cr}^{3+}$

Sr Vo : association entre Sr La et Vo ; Oo : site  $\text{O}^{2-}$

(Sr Cr)x : association entre Sr La et Cr Cr ; Vo : oxygène lacunaire



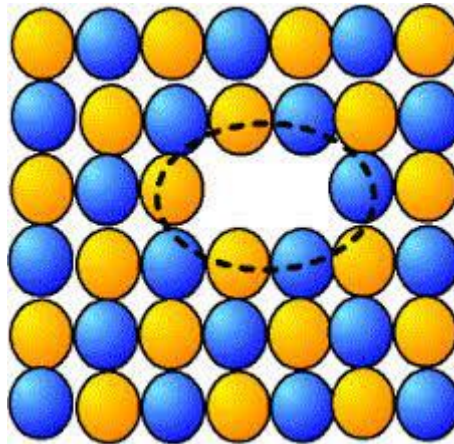
**Figure I.3:** Défauts ponctuels dans la pérovskite  $\text{La}_{1-x} \text{MxCrO}_{3-\delta}$  [18].

Avec l'augmentation de ( $\delta$ ) ou de la concentration d'oxygène vacant, la perméabilité de l'oxygène et l'expansion du réseau deviennent importants. Ces deux phénomènes ont des influences sur les applications de la technologie SOFC telles que la perte d'énergie. l'oxygène non stœchiométrique dans  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  ne peut pas être décrit par le modèle de la solution idéal mais un modèle qui tient compte de l'effet d'interaction entre les espèces ou défaut [19].

### I.5.3.Association des défauts ponctuels

#### I.5.3.1.Défaut de Schottky

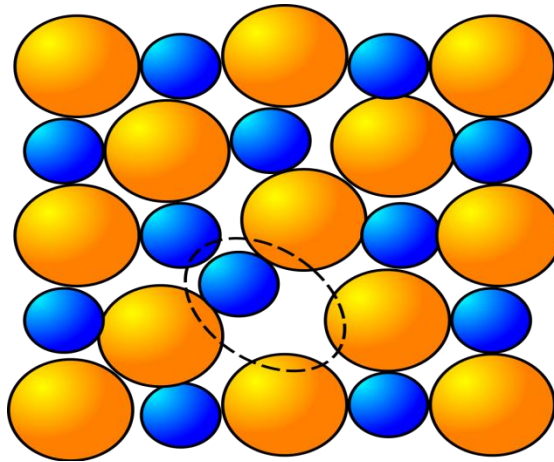
représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques La **Figure I.4**



**Figure I.4:** image d'un défaut de Schottky [14]

#### I.5.3.2.Défauts 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 [20]. La **Figure I.5**



**Figure I.5 :** image d'un défaut de Fränkel [14]

### I.5.3.3. Amas de défauts

Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle « amas » ou « complexes » [15].

### I.5.4 . Représentations des défauts ponctuels

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de Kröger et Vink : La notation décrit :

- La nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion) ;
- La position de l'espèce (en insertion dans tel site cristallographique, en interstitiel) ;
- La charge relative du défaut. Un défaut ponctuel se note donc  $x_c y$  avec :
- X la nature chimique, « V » pour une lacune, « e » pour un électron libre ;
- Y la position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit « i » pour interstitiel
- c la charge relative, une apostrophe « ' » pour une charge relative négative, un point « . » pour une charge relative positive, rien ou une croix « x » pour une charge neutre [13].

### I.5.5. Mécanisme de la diffusion des défauts

Les atomes sont tout le temps en train de s'agiter sur place. Lorsque la température devient importante, les atomes bougent suffisamment pour pouvoir sortir de leur logement et se déplacent, ce phénomène est appelé diffusion. [21]



\***Mécanisme lacunaire** : Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.

\***Mécanisme interstitiel** : Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle. Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect [14]

## I.6. L'oxyde mixte $\text{LaCrO}_3$

La chromite de lanthane,  $\text{LaCrO}_3$  est un matériau typique de pérovskite avec la formule générale de  $\text{ABO}_3$ . La structure pérovskite idéale,  $\text{ABO}_3$ , a une symétrie cubique et peut être décrite comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{BO}_3$  partageant les coins avec des angles BOB de  $180^\circ$  ; dont la plupart présentent une certaine distorsion. Il présente des propriétés physiques uniques, telles qu'une haute résistance mécanique, résistance, point de fusion élevé ( $2400^\circ\text{C}$ ), bonne conductivité électronique, un coefficient de dilatation thermique élevé, stabilité physique et chimique dans les atmosphères oxydantes et réductrices, et la capacité de résister à des températures plus élevées et à une activité électro-catalytique, ce qui les rend utiles à haute température applications telles que les connecteurs inter dans les piles à combustible à oxyde solide [22].

La chromite de lanthane a également été synthétisée par diverses techniques bien connues telles que la méthode sol-gel<sup>9</sup>, la méthode de synthèse hydrothermale<sup>13</sup>, la méthode de combustion sur gel de citrate<sup>2</sup> et la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide.<sup>14</sup> Parmi ces techniques de synthèse disponibles, la voie d'auto-combustion est une voie relativement simple, rapide et méthode efficace. Auto la réaction de combustion est une réaction d'oxydoréduction entre le carburant et le nitrate métallique qui affiche le rapport unitaire de la valence oxydante du nitrate métallique à la valence réductrice du carburant [2].

## Références bibliographiques

- [1] **K.Adaika**, (2015) ,Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la  $Cr_{1-x}Cu_xO_3$ , Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [2] **A. Hizebry**, (2007), «Propagation De Fissures Dans Les Céramiques Piézoélectriques De Type Pzt: Effet De Dopage Au Potassium Et Au Niobium». Thèse Doctorat En Génie Des Matériaux,Lyon (France).
- [3] **F.Bouremmad**, (2010), Les manganites de type perovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques, Thèse de Doctorat, université de Constantine.
- [4] **Y. XU**,(1991) *Ferroelectric Materials and Their applications*, North Holland, *Elsevier Science*, p. 392..
- [5] **M. E.Lines , A. M.Glass**, (2001). *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford university press.
- [6] **Z.Necira**, (2005). Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT (Doctoral dissertation, Biskra, Université de Mohamed Kheider. Faculté des sciences et science de l'ingénieur).
- [7] **N.Bettahar , F.Hamzaoui** ,(2001).Cristallographie cours et exercice, Edition Elbayan, Alger, P 185.
- [8] **E.J.Baran , P.J.Aymonino**, (1968), *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 ,11.
- [9] **P.M.Racah ,J.B.Goodenough**, (1967) , *Phys.Rev.* 155 , 932.
- [10] **S.Geller , E.A.Wood**, (1956), *Acta Crystallogr.* 9 , 563.
- [11] **V.M. Goldschmidt**, (1926), *matemot Naturuid, Klass*, N°2.
- [12] **O.Mdller , R.Roy**, (1974), *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York.
- [13] **R.Kamel**, (2008), « Synthèse, Caractérisation Et Propriétés Catalytiques Des Oxydes  $La_{1-x}MXCrO_3$  (M=Sr Et Ce) ». Thèse Doctorat, Université Mentouri Canstantine.

- [14] **M.Rezaiguia**, (2018), «Etude Des Propriétés Structurales Electroniques Et Magnétiques De Pérovskites  $PrxO_3$  (X=Cr, Mn, Fe, V) » Doctorat Lmd Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem.
- [15] **F.Bouremmad**, (2010), « Les Manganites De Type Perovskite : Synthèse, Structure Cristalline Et Propriétés Electriques Et Catalytiques» Thèse Doctorat Université Mentouri – Constantine .
- [16] **J. M. D. Coey, M. Viret**, (1997), Mixed-Valence Manganites Martech, Florida State University, Tallahassee, Fl 32306, Usa.
- [17] **S.ling**, (1994)S.Ling, J.Phys.Chem.Solid, P1445.
- [18] **A.Guemache**, (2017), «Synthèse Et Propriétés Electrochimique Du Système  $La_{1-x}MxAlO_3$  M :(Sr,Ca) ».Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra.
- [19] **J. Mizusaki, S .Yamauchi, K. Fueki ,A .Ishikawa**, (1984), Solid State Ionics 12,P119.
- [20] **F.A. Kröger ,H.J. Vink**, (1956), Solid State Physics, Ed. F. Seitz Et D. Turn Bell, 307, Academic Press.
- [21] **O.Ben Mya**, (2015), «Synthèse Et Caractérisation De La Pérovskite  $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$  ». Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [22] **P. Duran, J. Tartaj, F. Chapel, C. Mourne**, (2004), J. Eur. Ceram. Soc. 24 ,2619–2629
- [23] **P.Kumar , R.Kumar , P.Singh** , (2013), «Structural and Electrical Characterizations of Lanthanum Chromite: Effect of Synthesis Routes » Banaras Hindu University Varanasi, 221 005 , UP.

# *CHAPITRE II*

## METHODES DE SYNTHESSES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

## II.1. Introduction

En général, les propriétés des oxydes mixtes dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes ont été utilisées pour les obtenir, nous explicitons dans ce chapitre la méthode que nous avons utilisée pour la synthèse et les techniques de caractérisation [1].

## II.2. Les méthodes de synthèse

Dans la préparation des oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore, etc.), différentes méthodes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques sont utilisées. Les propriétés de ces oxydes dépendent du mode et des conditions de préparation, ainsi que de la température de synthèse. Le but est également d'augmenter leurs surfaces spécifiques par effet géométrique, ce qui leur confère une plus grande activité catalytique. Différents procédés de synthèse d'oxydes mixtes sont connus: par voie solide, ou par voie liquide comme la méthode sol-gel, la coprécipitation, la combustion, la microémulsion, l'hydrolyse à la flamme, etc [2].

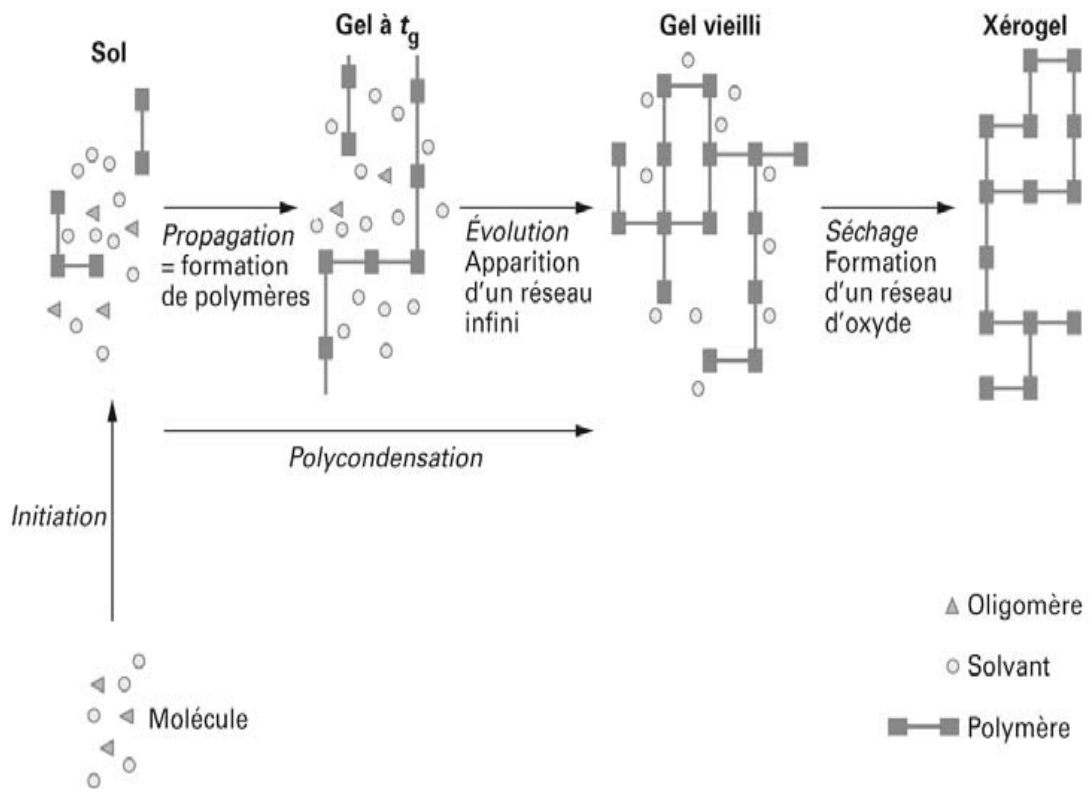
### II.2.1. La méthode sol-gel

#### II.2.1.1. Généralités

Le mot sol-gel se compose de "sol" qui signifie une suspension de particules colloïdales dans un liquide; les particules ont généralement un diamètre de 1 à 100 nm et le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est piégé dans le réseau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. Cette technique consiste à obtenir des précurseurs organiques permettant d'obtenir des oxydes après calcination. Pour ce processus, le mélange pour la création d'un solide est effectué au niveau atomique, les éléments métalliques des substances souhaitées sont présents dans la stoechiométrie appropriée [3].

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un

liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Le temps qu'il faut pour que le «sol» devienne «gel» est appelé temps de gel (ou point de gel) [4]

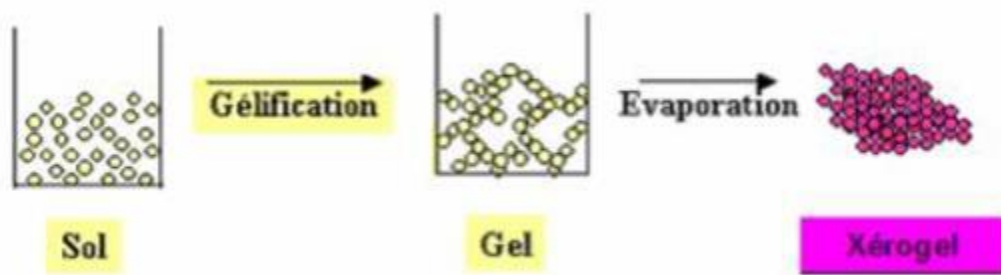


**Figure II.1** : Description schématique du processus de polymérisation sol-gel

### II.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 ou aérogel par le séchage.



**Figure II.2** : Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel [5].

Afin d'obtenir une poudre cristallisée, le xérogel doit passer au traitement thermique [6,7].

Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

- Le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.

- Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage).
- Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures.

Les précurseurs utilisés dans le procédé sol gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale  $M(OR)_n$  où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle ( $-C_nH_{2n+1}$ ) [8]. ou à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse.

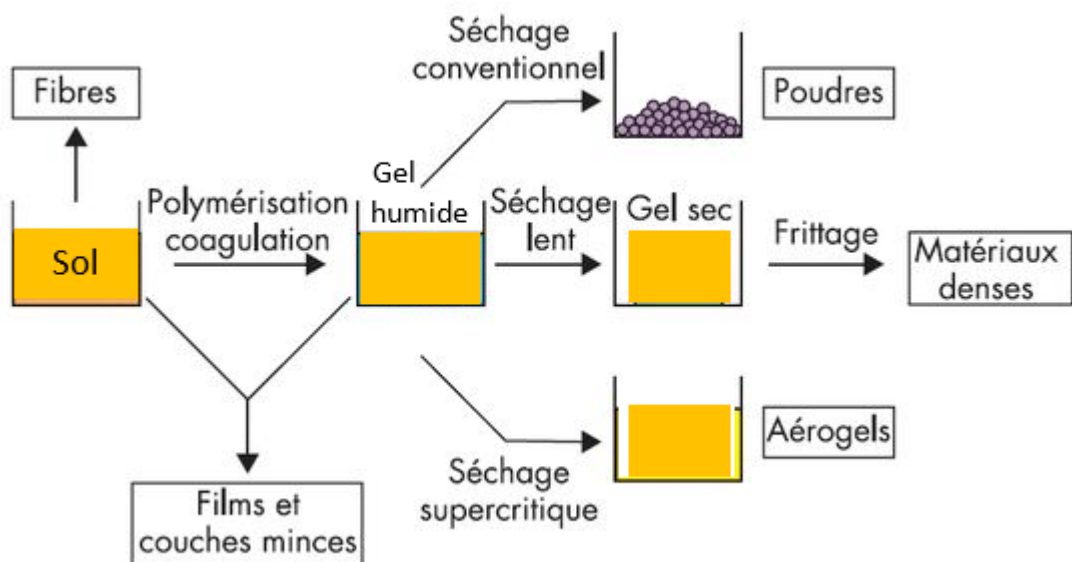


Figure II.3 : Le Procédé Sol Gel.



### II.2.1.3. Terminologie

Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861 [9].

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 (mouvement brownien, 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 [10].
- Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [11].

## II.3. Méthodes de caractérisations

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

### II.3.1. Spectroscopie infrarouge

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 :

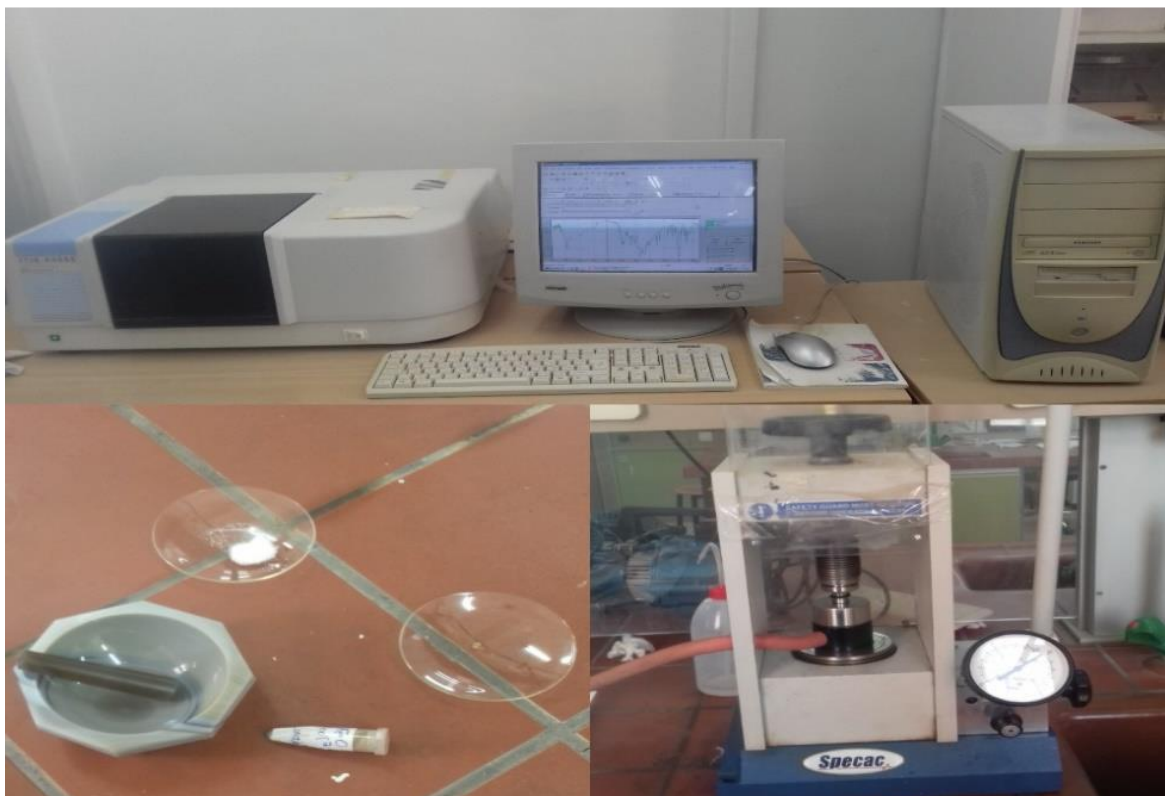
- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

- Quantitatives: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

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<sup>2</sup> (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°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- Shimadzu 8400s (Figure II. 8), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>. 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).



**Figure II.4:** spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S

## Références bibliographiques

- [1] **F.Bouremmad**, (2010), Les manganites de type perovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques, Thèse de Doctorat, université de Constantine.
- [2] **M.Lebid**, (2012), Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$ .Thèse de doctorat, Université Mohamed khider –Biskra.
- [3] **R.Djenhi, F.Chouikh**, (2007), Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddelsheden-Popper  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  en vue de les utiliser comme electrocatalyseur. Mémoire de Magister, Université de Jijel.
- [4] <https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gelblog/rescoll1.pdf> .
- [5] **C.Viazzi**, (2007), thèse de l'Université de Toulouse, 24-25.
- [6] **D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi**, (1998), Solid State Ionics 109 ,239 - 245.
- [7] **Z.Cranjak Orel, I.Mušivec**, (1999), Nanostructured Materials, Vol.12 , 399 – 404.
- [8] **A.Hammouche**, (1989), Thèse de Doctorat, Grenoble France.
- [9] **K.Adaika**, (2015), Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la  $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [10] **C.Boudaren**, (2002) , Thèse de Doctorat, Constantine Algérie.
- [11] **M.Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson**, (1995), Applied Catalysis B:Environmental, 325-337.

## ***CHAPITRE III***

**Synthèse et caractérisation de  
 $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )**

### III.1. Introduction

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la Coprécipitation, le séchage par atomisation et le sol gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [1]. Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique, la méthode sol-gel a été retenue [2].

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physicochimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux.

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode sol-gel pour élaborer les poudres du matériau  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ), Ces poudres sont caractérisées en utilisant IR .

### III.2. Préparation des oxydes $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

La méthode sol gel a été utilisée pour préparer les oxydes  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ), elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de notre échantillon, car possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

#### III.2.1. Produits de départ

Les matériaux de départ sont des lanthanum (III) nitrate hexahydrate, nitrate de sodium, chromium (III) nitrate nonahydrate et de fer (III) nonahydraté :  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Na}(\text{NO}_3)]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}]$ . L'agent complexant est un acide carboxylique (acide citrique monohydrate  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Tableau III.1: Caractéristiques des produits de départ.

Produits commercialisés	Masse molaire (g/mol)	Pureté(%)	Fournisseur
La (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O	433.01	44.0	Biochem chemopharm
Na(NO <sub>3</sub> )	84.99	99.0	Panreac
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	400.15	99.0	Biochem chemopharm
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	404.00	98.0	Biochem chemopharm
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ,H <sub>2</sub> O	210.14	100.0	VWR CHEMICALS

### III.2.2. Méthode de synthèse

En respectant la condition  $n_{\text{acide citrique}} = n_{\text{La}^{+3}} + n_{\text{Na}^{+1}} + n_{\text{Cr}^{+3}} + n_{\text{Fe}^{+3}}$ , on dissout chaque quantité m(g) de nitrates métalliques : [La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,6H<sub>2</sub>O], [Na(NO<sub>3</sub>)], [Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,9H<sub>2</sub>O], [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,9H<sub>2</sub>O] et d'acide citrique dans des volumes d'eau distillé. On mélange les solutions des nitrates en un seul bécher, et on met ce mélange dans un bain marie à 80°C, avec agitation continue. Ensuite on ajoute l'acide citrique dissout dans l'eau distillé, gout à gout avec la burette.

La température de mélange entre 80°C-90°C relatif à celle de la vaporisation du solvant afin d'obtenir un gel. Afin d'éliminer le solvant résiduel, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, pour obtenir une poudre fine amorphe. Ce broyage ne prend pas plus de 30 minutes, grâce à la taille très fine des grains de ces poudres.

Finalement les poudres obtenues ont été calcinée à T=750°C pendant 6 heures, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min, pour former la phase d'oxyde pérovskite [3,4].

Tableau.III.2: Quantités des produits de départ pour élaborer 2g d'oxyde.

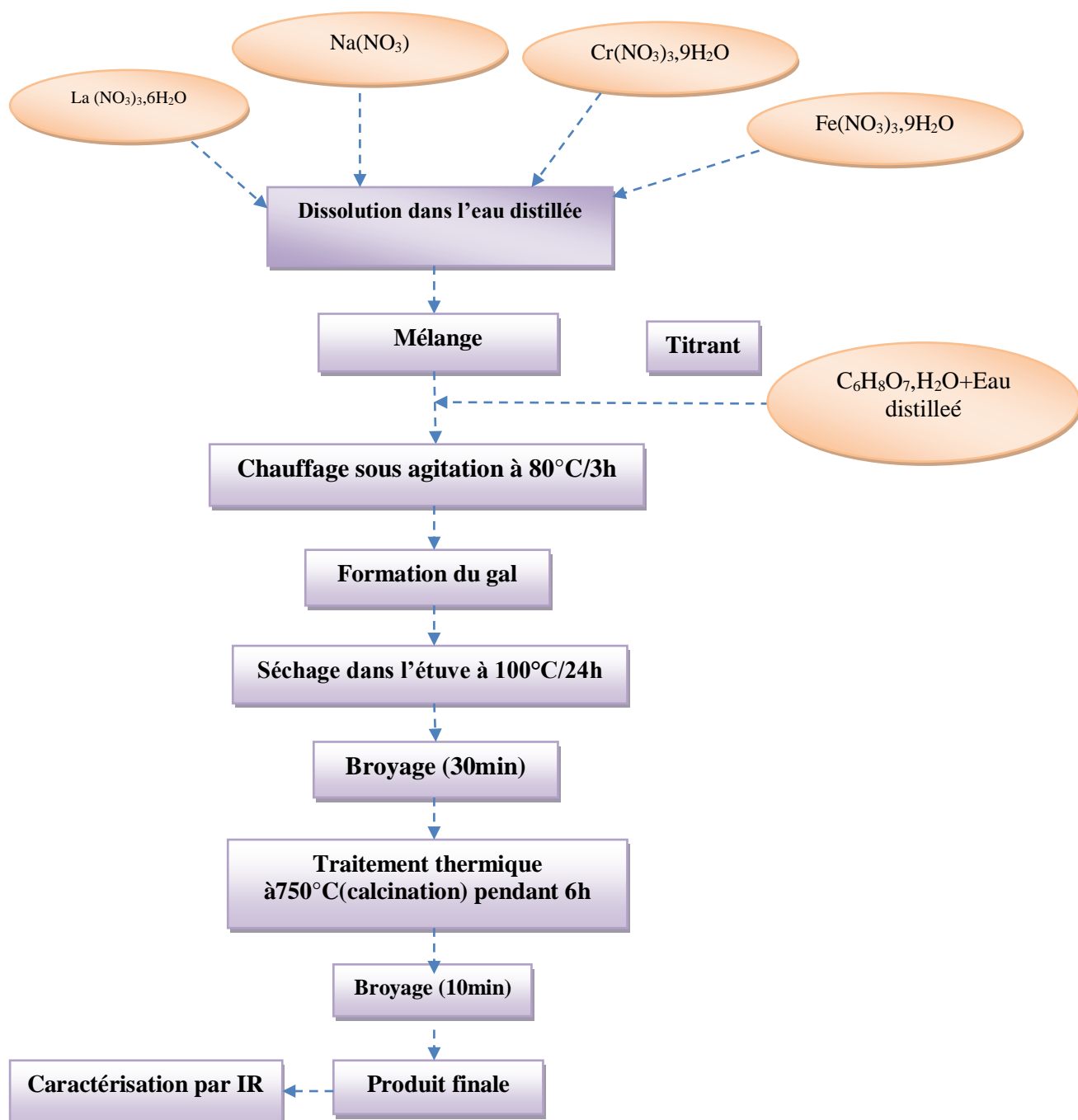
dopage	Oxydes	m La (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O (g)	m Na(NO <sub>3</sub> ) (g)	m Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O (g)	m Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O (g)	m C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ,H <sub>2</sub> O (g)
X=0	$\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{CrO}_3$	3.4288	0.0747	3.5207	/	3.6978
X=0.1	$\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	3.4231	0.0746	3.1633	0.3548	3.6916
X=0.2	$\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	3.4173	0.0745	2.8071	0.7085	3.6854
X=0.3	$\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	3.4115	0.0744	2.4520	1.0610	3.6792

Tableau.III.3 : Volumes de l'eau distillée

	Oxydes	Volumes de l'eau distillée en (mL)				
		La (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O	Na(NO <sub>3</sub> )	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ,H <sub>2</sub> O
X=0	$\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{CrO}_3$	17.14	0.37	17.60	/	18.48
X=0.1	$\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	17.11	0.37	15.81	1.77	18.45
X=0.2	$\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	17.10	0.3725	14.03	3.54	18.42
X=0.3	$\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	17.05	0.37	12.26	5.30	18.40



L'organigramme suivant présente les différentes étapes d'élaboration de notre matériau :



**Figure III.1:** Organigramme de synthèse des oxydes  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) par la méthode sol-gel.

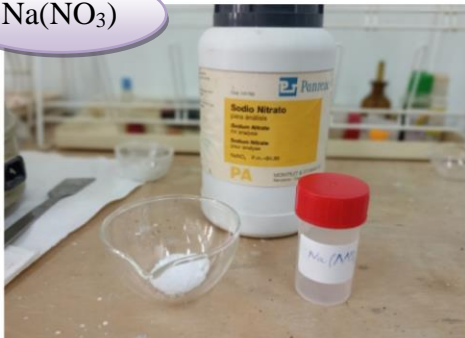
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



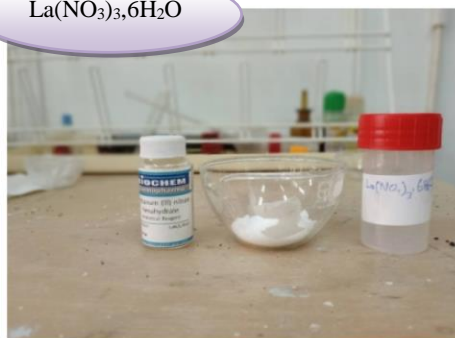
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



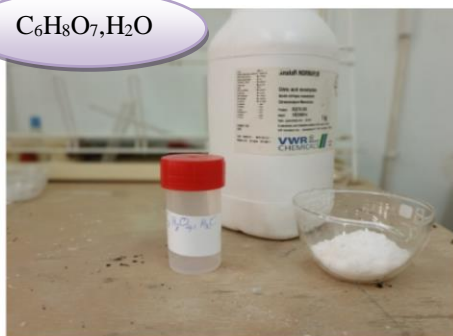
$\text{Na}(\text{NO}_3)$



$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

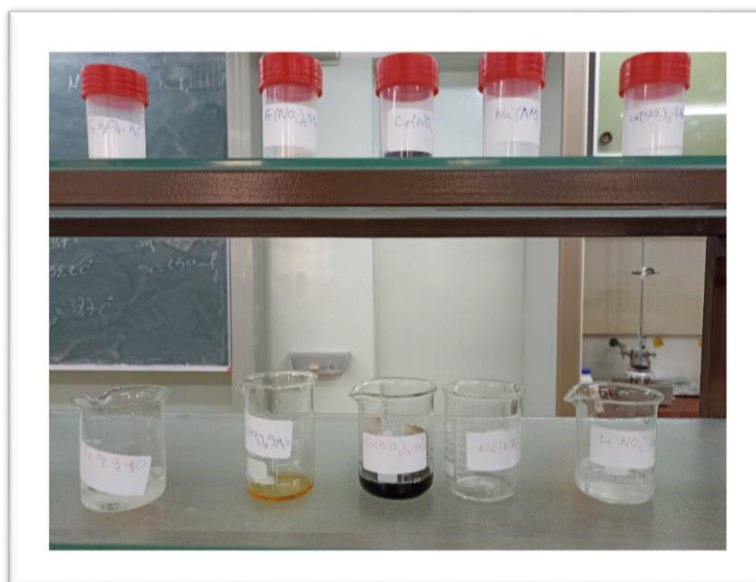


1

Produits de départ



2 La pesée des masses

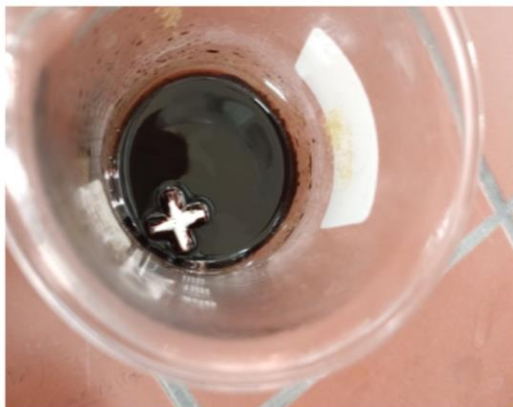


3 Dissolution des précurseurs



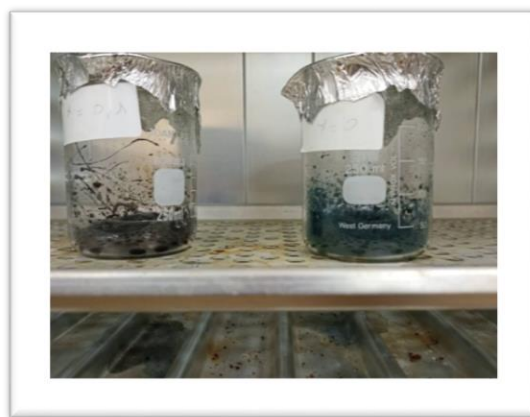
4

Le mélange et chauffage à 80°C

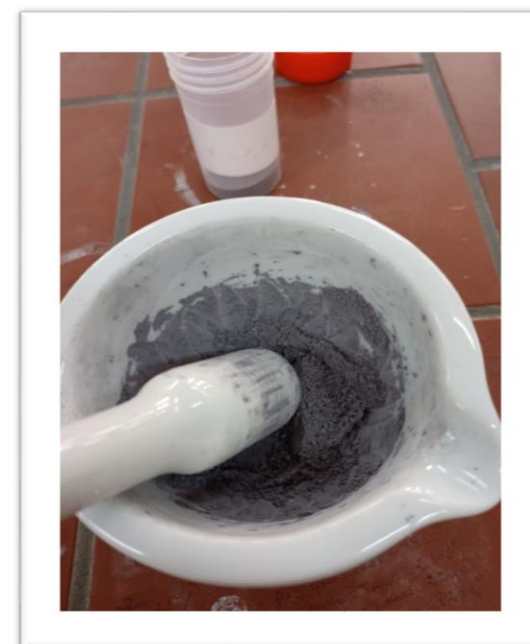


5

Formation du gel



6 Séchage dans l'étuve à 100°C/24h



7 Broyage 30 min





8 Calcination à  $750^{\circ}\text{C}/6\text{h}$



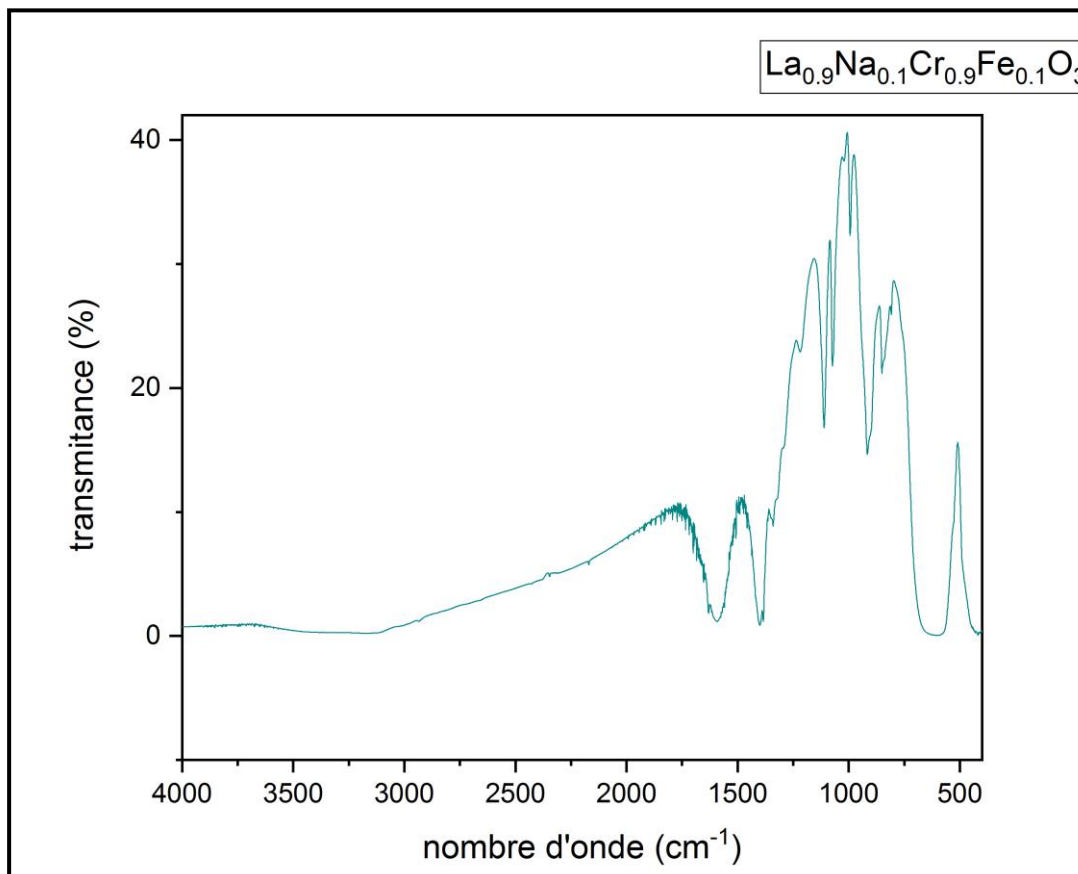
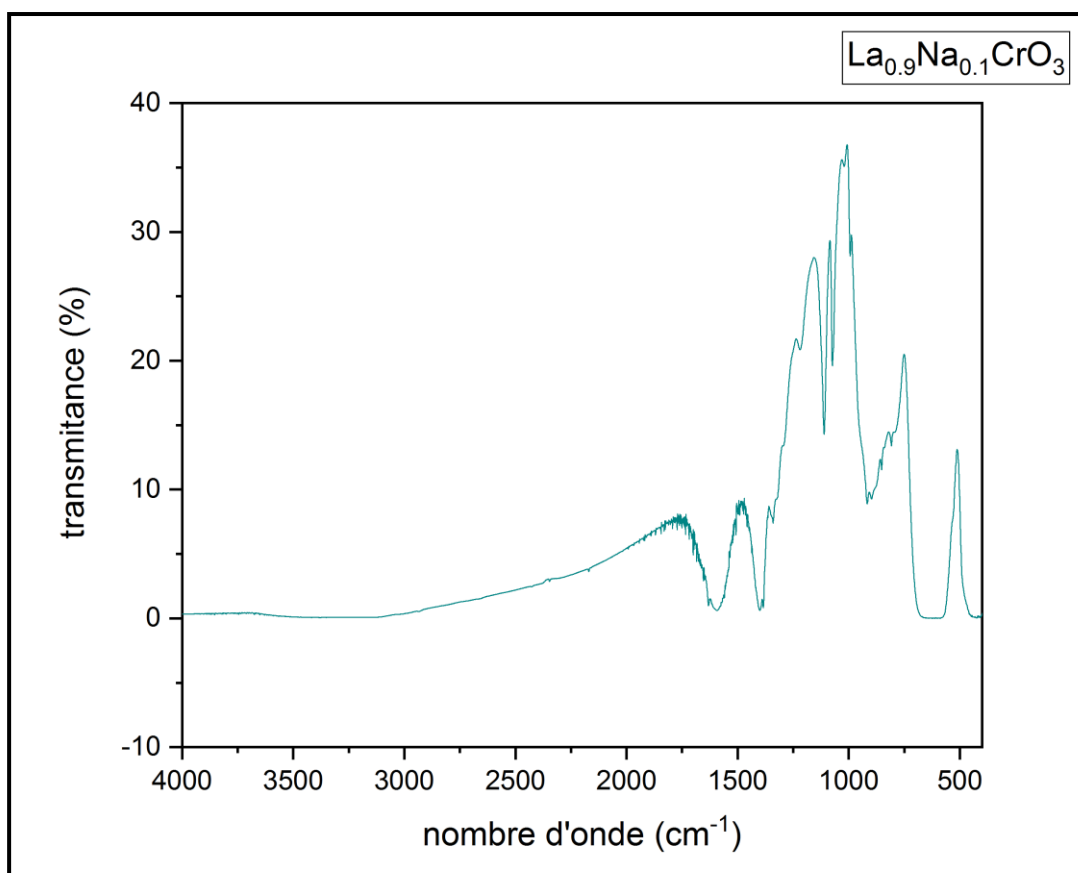
**Figure III.2:** Les différentes étapes de préparation de l'oxyde  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ).

### III.3. Caractérisation des poudres de $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

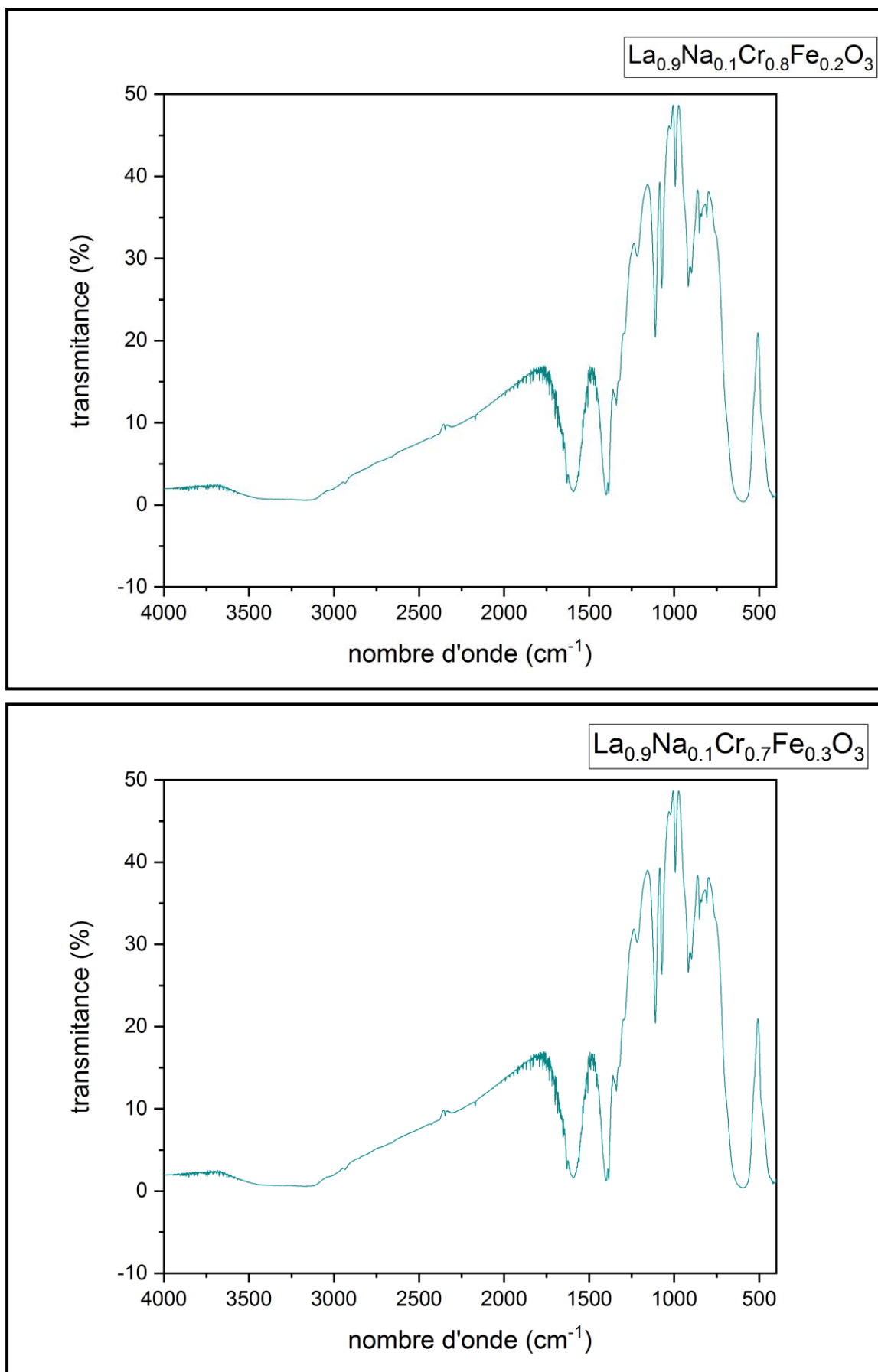
#### III.3.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges en transmission relatives à l'oxyde  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourier (FT-IR 8400s Shimadzu). Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg de l'échantillon pour 200 mg de KBr).

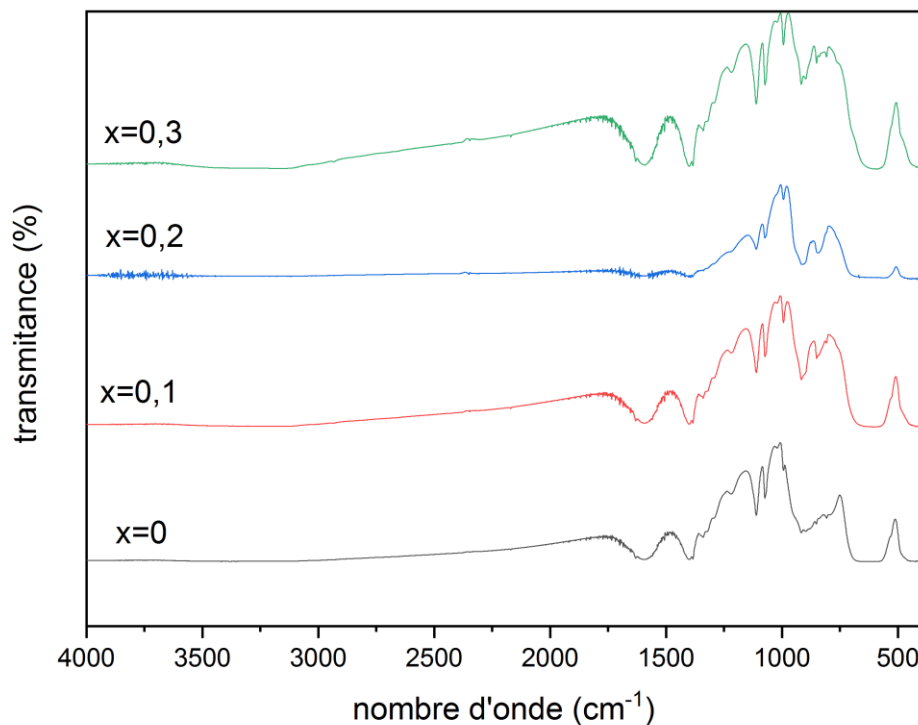
Les spectres infrarouges des composés après calcination sont représentés sur les figures suivantes :







**Figure III.3:** Les spectres infrarouges de  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ).



**Figure III.4:** Spectre IR de  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

Les spectres infrarouges de  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  présente une large bande caractéristique à  $3440\text{cm}^{-1}$ , cette bande est attribuée la vibration d'élongation du groupement d'hydroxyle (OH) du solvant (eau) ou attribuée à (OH) d'agent complexant (acide citrique) [5]. Des bandes à environ  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de valence de liaison (C=O) de l'acide carboxyle, on observe aussi les bandes d'absorption localisée à  $1380$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$  montre la présence du groupe nitrate [6-7], ce qui signifie l'existence des groupes ( $\text{NO}_3^-$ ) dans la structure de gel au cours de la gélification de la solution mixte formée par les nitrates et l'acide citrique, et des bandes apparaissent à  $1420\text{ cm}^{-1}$  qui peuvent être interprétée par la vibration d'étirement de la bande métal-oxygène La-O et des bandes à environ  $1330\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de déformation de (OH). Pour le spectre du dopage  $X=0$ , il y a deux pics d'absorption autour de  $424\text{ cm}^{-1}$  et  $618\text{ cm}^{-1}$  qui peut être interprétée par la vibration d'étirement de la bande métal-oxygène (Cr-O) et à la déformation O-Cr-O, respectivement [8].

On observe clairement le décalage du nombre d'onde vers des valeurs inférieures à l'échelle de  $3\sim 5\text{cm}^{-1}$  avec l'augmentation du taux de dopage (0, 0.1, 0.2, 0.3) de 618 jusqu'à  $600\text{cm}^{-1}$ , cette vibration est attribuée à la vibration de valence de l'élongation de la liaison O-B-O (B: Cr, Fe) du pérovskite.

## Références bibliographiques

- [1] **H.K. Park, Y.S.Han, D.K.Kim, C.H.Kim, J.Mater.** (1998) *Sci. Lett.* 17 785.
- [2] **S.Hayashi, K.Fukaya, H.Saito, J.Mater.** (1988) *Sci. Lett.* 7 457.
- [3] **M.Lebid, M.Omari, J.Arabian,** (2014), *for Science and Engineering* 39 (1), 147-152.
- [4] **S.Makhloufi, E.Omari, M.Omari,** (2019), *J.AustralianCeramic Society* 55 (1), 1-10.
- [5] **A.Baranauskas, D.Jasaitis, A.Kareiva** (2002) *Vibr Spectrosc* 28- 263-275
- [6] **Y. Zhenxing, Z Ji, L.Longtu, Z. Hongguo, G. Zhilun.** (2000) *J Magnet and Magn Mat* 208:55-6
- [7] **K.Hadjivanov, H.Knozinger, B.Tsyntsarskib, L.Dimitrov.** (1999) *Catal Lett* 62 :35-40
- [8] **M.Yazdanbakhsh, H.Tavakkoli, SM.Hosseini. S.Afr.** (2011) *J Chem* 64 :71-78

## **Conclusion générale**

Dans ce travail, notre contribution s'est portée sur la synthèse, la caractérisation structurale des oxydes pérovskite de formule  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{CrO}_3$  et l'étude de l'effet de la substitution de chrome par du Fer dans les oxydes  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ), obtenus par la méthode sol-gel a été réalisée.

✓ A cet effet, les échantillons préparés calcinés à températures  $T = 750^\circ\text{C}$ . Ont été caractérisés par technique FTIR. Les principaux résultats obtenus sont :

✓ Les spectres infrarouges relatifs à l'oxyde  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) réalisés indiquent des impuretés liées au groupement citrique, l'eau ainsi qu'aux nitrates. il y a deux pics d'absorption autour de  $424 \text{ cm}^{-1}$  et  $618 \text{ cm}^{-1}$  qui peut être interprétée par la vibration d'étirement de la bande métal-oxygène (Cr-O) et à la déformation O-Cr-O, respectivement pour toutes les compositions confirmant la formation de la structure pérovskite

## Résumé

Dans ce travail nous avons préparés des poudres d'oxyde  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ). Par la méthode de sol-gel car possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité en utilisant des sels de métal et l'acide citrique comme agent de complexation pour déterminer l'effet de la substitution de chrome par le Fer dans le sous réseau B et l'étude de l'effet du taux de substitution sur les propriétés structurales. La technique de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, la spectrométrie infrarouge (IR) pour déterminé les groupements fonctionnels ainsi que leurs modes de vibration. L'analyse par spectroscopie IR montre que les échantillons  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ), on observe deux pics d'absorption autour de  $424\text{cm}^{-1}$  et  $618\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribués à la vibration d'élongation O-Cr, et à la déformation O-Cr-O, respectivement sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre  $\text{MO}_6$  dans la pérovskite  $\text{ABO}_3$ .

**Mots clés:** Oxydes mixtes, pérovskite, procédé sol-gel, spectre infrarouge (IR)

## Abstract

In this work we prepared oxide powders  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ). By the sol-gel method because it has the property of chelating metals and forming a soluble and very stable complex. This method has the advantage of producing very fine powders of great homogeneity by using metal salts and citric acid as a complexing agent to determine the effect of the substitution of chromium by iron in the sub lattice B and the effect of the rate study of substitution on the structural properties. Characterization technique was used for this study such as infrared spectrometry (IR) to determine the functional groups as well as their modes of vibration. Analysis by IR spectroscopy shows that the samples  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ), two absorption peaks are observed around  $424\text{cm}^{-1}$  and  $618\text{cm}^{-1}$  which can be attributed to the vibration O-Cr elongation, and O-Cr-O strain, respectively, are related to the environment surrounding the  $\text{MO}_6$  octahedron in the  $\text{ABO}_3$  perovskite

**Key words:** mixed oxides, perovskite, sol-gel process. infrared spectrum (IR)

## ملخص

في هذا العمل قمنا بإعداد مساحيق أكسيد  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ). بواسطة طريقة صولجال لأنها تمتلك خاصية مخلبة المعادن وتشكيل مركب قابل للذوبان ومستقر للغاية تتميز هذه الطريقة بإنتاج مساحيق دقيقة جداً ذات تجانس كبير باستخدام الأملاح المعدنية وحمض الستريك كعامل معقد لتحديد تأثير استبدال الكروم بالحديد في الجزء السفلي B و دراسة تأثير معدل استبدال الخصائص الهيكلية. تم استخدام تقنيات توصيف مختلفة لهذه الدراسة مثل قياس الطيف بالأشعة تحت الحمراء (IR) لتحديد المجموعات الوظيفية وأنماط اهتزازها. يُظهر التحليل بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أن عينات  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) تظهر نطاق تردد أعلى عند  $618\text{cm}^{-1}$  ونطاق تردد أقل عند  $424\text{cm}^{-1}$  مرتبطان بالبيئة المحيطة بـ  $\text{MO}_6$  ثماني السطوح في  $\text{ABO}_3$  بيروفسكايت.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد مختلطة، البيروفسكايت، تقنية صولجال، طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)