



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

MÉMOIRE DE MASTER

Science de la matière
Chimie
Chimie des matériaux

Réf :

Présenté et soutenu par :

TORCHI Ilhem

Intitulé

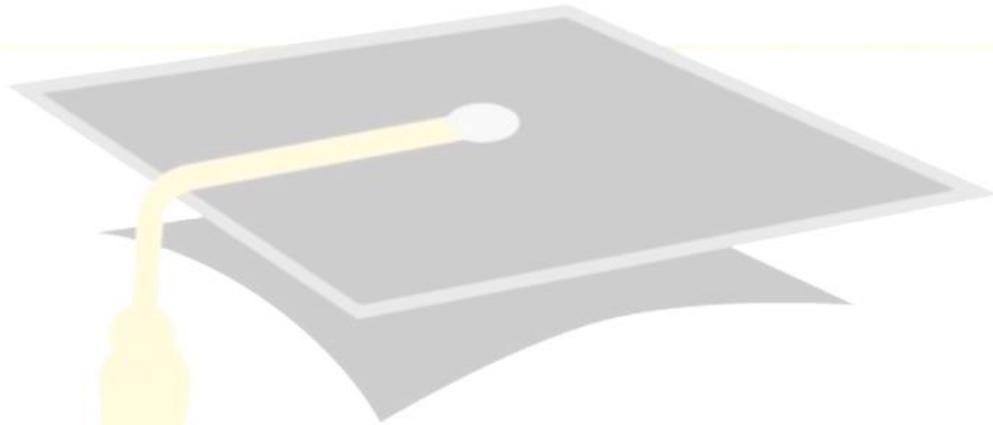
Étude des propriétés physico-chimique d'un matériau solide NdCoO_3

Par methode sol gel

Jury :

| | | | | |
|----|---------------|-------|----------------------|--------------|
| Dr | Abba Malika | M.C.A | Université de Biskra | Président |
| Dr | OMARI Elies | M.C.B | Université de Biskra | Rapporteur |
| Dr | Ouakkaf Amira | M.C.A | Université de Biskra | Examinatrice |

Année universitaire : **2022/2023**



Remerciement

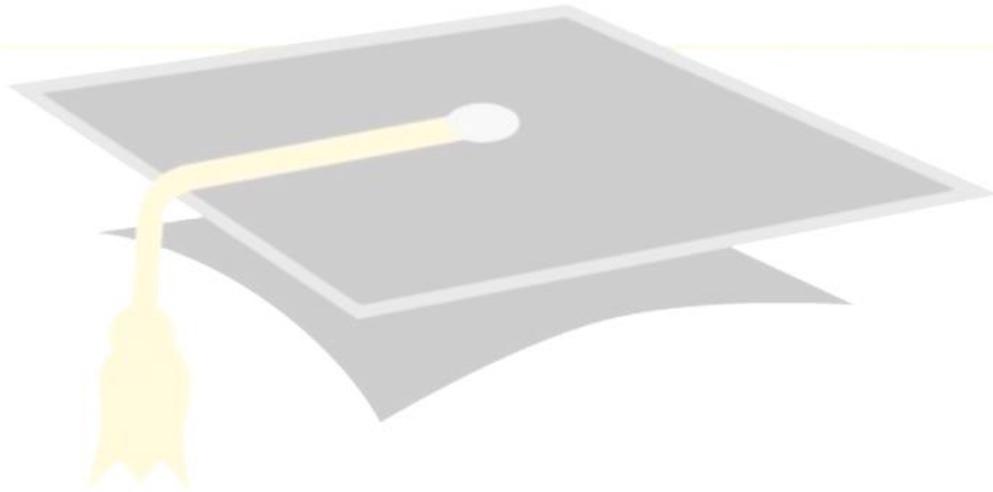
Au terme de cette étude, Je remercie Dieu, le tout Puissant, qui m'a donné la force et le courage pour poursuivre mes études.

*Mes remerciements les plus sincères à Monsieur **Omari elies** qui me fait l'honneur d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils.*

*Je remercie très chaleureusement Madame **Abba Malika** Président du jury et Madame **Houhou Salima** pour avoir accepté de participer et d'évaluer ce travail.*

Un grand merci à tous mes professeurs de Département Chimie des matériaux.

Merci.



Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents, mon père et ma mère

A mes chères sœurs et mes frères

À tous mes proches

*À tous mes chers amis et mes collègues de
l'université de Biskra.*



Sommaire

Sommaire

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|-----------------------------|----------|
| Introduction générale | 1 |
| Référence | 3 |

Chapitre I : Etude bibliographique

| | |
|---|-----------|
| I.1. Généralités sur les oxydes mixtes | 4 |
| I.1.1. Classification structural des oxydes..... | 4 |
| I.2. Généralités sur la Structure pérovskite..... | 4 |
| I.2.1. Introduction | 5 |
| I.2.2. Structure pérovskite idéale..... | 6 |
| I.2.3. Valence des cations A et B | 7 |
| I.2.4. Stabilité de la structure | 8 |
| I.3. Domaines d'applications des oxydes mixtes de type pérovskite | 9 |
| Référence | 10 |

Chapitre II : Méthodes de préparation et Techniques de caractérisation Physicochimique des oxydes

| | |
|--|----|
| II.1.Introduction | 13 |
| II .2. Méthodes de préparation des catalyseurs | 14 |
| II.2.1. La méthode céramique | 14 |
| II.2.2. Les méthodes de chimie douce | 14 |
| II.2.2.1. La méthode de Co-précipitation..... | 15 |

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| II.2.2.2. La méthode auto-Combustion | 16 |
| II.2.2.3. La méthode sol-gel | 16 |
| II.3. Techniques de caractérisations | 18 |
| II.3.1. Diffraction des rayons X- Méthode des poudres..... | 18 |
| II.3.1.1. Détermination de la taille moyenne des cristallites | 19 |
| II.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB | 20 |
| II.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible | 21 |
| II.3.1.Principe | 21 |
| Références | 23 |

Chapitre III : Résultats et Discussions

| | |
|--|-----------|
| III.1. Introduction | 24 |
| III.2. Préparation de l'oxyde NdCoO ₃ par voie sol-gel..... | 25 |
| III.2.1. Synthèse de l'oxyde NdCoO ₃ par la méthode citrate..... | 27 |
| III.3 Caractérisations structurales des poudres d'oxyde NdCoO ₃ | 31 |
| III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X..... | 31 |
| III.3.1.1 Evolution des paramètres de maille en fonction de température de calcination.... | 33 |
| III.3.2 Analyse microstructurale des oxydes (MEB)..... | 35 |
| III.3.3 Détermination de la bande interdite (E _g) | 37 |
| Références | 38 |
| Conclusion | 40 |

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

- Figure I.1** : Éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure pérovskite ABO_36
- Figure I.2**: structure cubique idéal de la pérovskite ABO_37

Chapitre II

- Figure II.1** : Principe des mesures de transmission UV-visible.....22

Chapitre III

- Figure III.1** : Les étapes de préparation des précurseurs.....29
- Figure III.2** : Les étapes de la synthèse de $NdCoO_3$30
- Figure III.3** : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde $NdCoO_3$ par la méthode citrat.....31
- Figure III.4** : Diffractogrammes de DRX de l'échantillon $NdCoO_3$ Calcines à 600 et 700 C° Pendant 6h.....33
- Figure III.5** : Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle 2θ34
- Figure III.6** : Images MEB de l'oxyde $NdCoO_3$ à différentes température de calcination.....36
- Figure III.7** : spectres de l'UV-vis de l'oxyde $NdCoO_3$ à différentes température de calcination.....38

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t8

Chapitre III

Tableau III.1 : Caractéristiques des produits de départs.....25

Tableau III.2 : Quantités des produits de départs pour élaborer 4g d'oxyde..... 26

Tableau III.3 : Volume de l'éthanol pour dissoudre les sels précurseurs de 4g d'oxyde.....26

Tableau III.4 : Taille moyenne des cristallites des échantillons.....33

Tableau III.5 : Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes compositions35

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et coût faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau [1].

Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux. Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskite démontrent la richesse de cette famille. En effet, il existe de multiples combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations utilisés, on peut avoir des combinaisons I-V comme KNbO_3 , II-IV comme SrCoO_3 ou bien III-III comme LaCoO_3 . D'autres combinaisons sont encore possibles en remplaçant l'oxygène par un autre anion comme S ou F. Bon nombre de ces phases ABO_3 acceptent des sous stoechiométries plus ou moins importantes qui se traduisent par des lacunes sur les deux sites cationique mais aussi sur le site atomique. Cette caractéristique unique permet d'atteindre des états de valence mixtes qui confère aux phases pérovskites des propriétés physiques ou chimiques remarquables. Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [2].

Généralement, les ions du site A sont analytiquement 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.) [3-4].

INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, Co-précipitation, la technique hydrothermale et la sol-gel [4].

Les pérovskites à base de lanthanide LnMO_3 présentent de fortes activités catalytiques dans divers champs d'applications et une stabilité thermique élevée tout en montrant des température de fusion élevée, une excellente stabilité contre la réduction et l'oxydation atmosphère, grande conductivité électrique sont considérés comme de catalyseurs potentiels en substitution aux métaux nobles tels que le platine et le palladium. De telles propriétés les rendent plus intéressantes en particulier comme électrode ou matériau d'interconnexion des oxydes solides de piles à combustion (SOFC), aussi bien que pour d'autres applications catalytiques exigeant des matériaux fortement réfractaires (traitement à hautes températures des gaz d'échappement, des électrodes de fours, etc.) [5-7]. A partir de ces références, les études intenses de base de Neodymium et cobalt ont surtout porté sur les propriétés structurales (défauts chimiques) et les propriétés électriques. Dans ce cadre, la préparation et l'étude des caractérisations d'oxydes NdCoO_3 nous a semblé très intéressantes.

L'objectif de ce travail est de synthétiser de nouveaux oxydes mixtes dans le but de les étudier l'influence de la température de calcination sur les propriétés physicochimiques de l'oxyde pérovskite NdCoO_3

Notre travail est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes de type pérovskite: la structure, les propriétés physico-chimique, ainsi que les applications de ces oxydes de type pérovskite.
- Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes de préparation et de caractérisation physico-chimique utilisés pour ces oxydes.
- Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de l'oxyde NdCoO_3 par voie sol-gel et à la caractérisation essentielle menée par l'analyse structurale par des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) puis par analyse UV-vis.

INTRODUCTION GENERALE

Références

- [1] Ponce, S., Pena, M. A., & Fierro, J. L. G. (2000). Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 24(3-4), 193-205.
- [2] Pena, M. A., & Fierro, J. L. G. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical reviews*, 101(7), 1981-2018.
- [3] Saracco, G., Scibilia, G., Iannibello, A., & Baldi, G. (1996). Methane combustion on Mg-doped LaCrO_3 perovskite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 8(2), 229-244.
- [4]. Song, K. S., Cui, H. X., Kim, S. D., & Kang, S. K. (1999). Catalytic combustion of CH_4 and CO on $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ perovskites. *Catalysis Today*, 47(1-4), 155-160.
- [5] Kursun, C., Gogebakan, M., Uludag, E., Bozgeyik, M. S., & Uludag, F. S. (2018). Structural, electrical and magnetic properties of Nd-A-CoO₃ (A= Sr, Ca) Perovskite Powders by Mechanical Alloying. *Scientific Reports*, 8(1), 13083
- [6] Kim, B. J., Fabbri, E., Abbott, D. F., Cheng, X., Clark, A. H., Nachttegaal, M., & Schmidt, T. J. (2019). Functional role of Fe-doping in Co-based perovskite oxide catalysts for oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 141(13), 5231-5240.
- [7] George, S., & Viswanathan, B. (1983). Catalytic oxidation of carbon monoxide on LnCoO_3 perovskite oxides. *Journal of colloid and interface science*, 95(2), 322-326.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

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 cristallographiques, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

I.1.1. Classification structural des oxydes

- **Les pérovskites** : des oxydes de formule ABO_3 ou A est un gros cation et B est un Petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ [1].
- **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ ou 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.
- **Les spinelles** : des oxydes de formules AB_2O_4 ou A et B sont généralement des Éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formes des Cations A^{+2} et B^{+3} cas de $(MgAl_2O_4)$ et des spinelles formés des cations A^{2+} et B^{2+} ($MnAl_2O_4$) [2].

I.2. Généralités sur la Structure pérovskite

I.2.1. Introduction

En général, les oxydes de type pérovskite contiennent deux cations différents, entouré par des anions d'oxygène[3]. Le cation le plus grand qui peut être alcalins, alcalino-terreux, ou

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

de terre rare il est symétrique et dodécaédrique, tandis que le cation le plus petit peut être un ion de métal de transition, est six coordonnées [4].

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites (ABO_3) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques. La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure.

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. On retrouve ainsi des propriétés telles que : la ferroélectricité ($BaTiO_3$), l'antiferroélectricité ($PbZrO_3$), le magnétisme ($LaMnO_3$, $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$), le ferromagnétisme ($YTiO_3$), l'antiferromagnétisme ($LaTiO_3$), la supraconductivité ($SrTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$), etc. De plus, leurs faibles différences structurales et leurs propriétés extrêmement variées pourraient, en les associant par épitaxie, leur donner un champ d'applications potentiellement plus large que celui des semi conducteurs classiques [5,6].

Atom de site A
 Atom de site B

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | IA | | | | | | | | | | | | | | | | | 0 |
| 1 | H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| 2 | Li | Be | | | | | | | | | | | | | | | | Ne |
| 3 | Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | | Ar |
| 4 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 5 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 6 | Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 7 | Fr | Ra | Ac | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | |
| | | | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | |

Figure I.1 : Éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure pérovskite ABO_3 [7].

I.2.2. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes présentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination **12** (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination **6** (ex : Ti, Sn, 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.2**) :

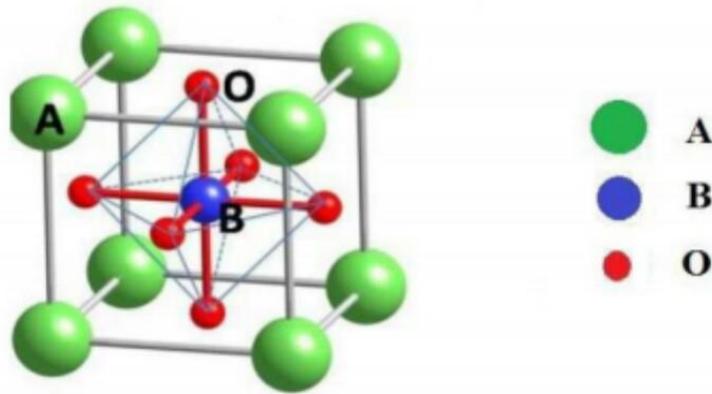


Figure I.2: structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3

- **Les pérovskites simples** : Ce sont les structure ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$ ).
- **Les pérovskites complexes** : Ce sont les structure ABO_3 dont l'un des sites A et B est occupé par différents types de cation ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{0,5}Ta_{0,5}O_3$, $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$)[8].

I.2.3. Valence des cations A et B

Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique 2p, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations A et B doit être de +6 pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste fixe. L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes : $A^{1+}B^{5+}O^{2-}_3$, $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$, $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$.

Il faut noter que cette représentation de 6 électrons localisés sur les atomes d'oxygènes et 6 trous sur les cations est très simplifiée, en effet les charges sont plutôt divisées sur l'ensemble de la structure et redistribuée dans le système.

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 ion-covalentes, V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité, dit facteur de tolérance t , qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion O par la relation suivante :

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

Peu de composés possèdent la structure idéale pérovskite cubique car les conditions requises sont assez restrictives. Le rayon r_A du site A doit être proche de celui de l'oxygène, $r_O = 0,140$ nm, et le rayon ionique r_B du site B doit être égal à $(\sqrt{2}-1)r_O$

Ce facteur représente l'écart à la symétrie idéale, c'est à dire le déséquilibre entre la longueur des liaisons $\langle A-O \rangle$ et $\langle B-O \rangle$ au sein de la structure pérovskite. Lorsque t est égal à 1, la structure est cubique. Si il est peu différent de 1, une distorsion rhomboédrique $R3c$ peut apparaître. Elle correspond à une rotation des octaèdres BO_6 autour de la direction $[9]$. Si t s'écarte encore plus de 1 ($0,86 < t < 0,9$), le polyèdre autour des ions A est déformé, les angles B-O-B prennent alors une valeur inférieure à 180° et la symétrie devient orthorhombique (Pbnm). Lorsque $t < 0,86$, les octaèdres sont remplacés par des pyramides, le cation de transition B est alors en coordinence plan carré formant ainsi des couches de type fluorine. Pour $t > 1$, c'est la structure hexagonale qui apparaît.

Tableau I.1 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .

| Valeur de t | Symétrie observée |
|---------------|----------------------------------|
| $t < 0.85$ | Passage de pérovskite à fluorine |

| | |
|------------------|----------------|
| $0.85 < t < 0.9$ | Orthorhombique |
| $0.9 < t < 1$ | Rhomboédrique |
| $t = 1$ | Cubique |
| $1 < t < 1.06$ | Hexagonale |

I.3. Domaines d'applications des oxydes mixtes de type pérovskite

Les pérovskites ont été largement étudiées durant ces dernières années, à la vue de leurs propriétés intrinsèques. Ces structures ont trouvé de multiples applications industrielles. Certains systèmes représentent une classe importante de matériaux céramiques du fait de leurs propriétés électroniques (di-, ferro-, piezo- ou pyro-électriques). Leurs propriétés catalytiques permettent également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [10,11]. Par exemple, les poudres fines de pérovskite à base de nickel et / ou à base de cobalt ont un grand potentiel comme électrocatalyseur dans les piles alcalines [12], ou comme membranes perméables à l'oxygène [13]. Dans le domaine de catalyse hétérogène, qui est au centre de ce travail, les pérovskites ont déjà montré de grandes aptitudes pour les réactions d'oxydation notamment les réactions d'oxydation des hydrocarbures comme le méthane [14-16], ou bien le reformage à sec du méthane [17, 18], l'oxydation du méthanol[19], mais aussi pour l'élimination des polluants des gaz d'échappement automobile [20]. Ces structures sont donc d'excellents catalyseurs pour les réactions d'intérêt environnemental comme les éliminations de CO et NOx[21-23] ainsi que dans l'oxydation des composés organiques volatils (COVs)[24].

Références

- [1] Gaouaoua, A. Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte de type $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Master, Université Mohamed Khider-Biskra (2019).
- [2] Bedjaoui, H. Synthèse et caractérisation Physico-chimique d'oxyde mixte de type pérovskite. Master, Université Mohamed Khider-Biskra (2022)
- [3] CHADLI, Ilham. Synthèse et caractérisation des sels précurseurs par la méthode sol gel. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra. 2017
- [4] FIERRO, J. L. G. Propriétés and Applications of Pérovskite-Type Oxides LG Tejuca. 1993.
- [5] Smyth, D. M. (1985). Defects and order in pérovskite-related oxides. *Annual Review of Materials Science*, 15(1), 329-357.
- [6] TSUDA, Nobuo, NASU, Keiichiro, FUJIMORI, Atsushi, et al. Introduction to Electronic States in Oxides and an Overview of Transport Properties. *Electronic Conduction in Oxides*, 2000, p. 5-55.
- [7] RABIE, A. R. A. R., et al. Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF_3 ($X = \text{Mg}, \text{Zn}$) par la méthode FP-LAPW. 2018. Thèse de doctorat.
- [8] N, Bettahar, F, Hamzaoui, Cristallographie cours et exercice, Edition Elbayan, Alger, (2001). P185.
- [9] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic conduction in oxides*. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [10] L. G. Tejuca, J.L.G. Fierro, *Adv. Catal*, 36 (1989) 237
- [11] R.J.H. Voorhoeve, *Perovskite Oxidation-Reduction Catalysts*, in: J.J. Burton, R.L. Garten (Eds.), *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, New York, (1977) 129.
- [12] S. Muller, K. Striebel, O. Haas, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1661.

- [13] U. Balachandran, J.T. Dusek, S.M. Sweeney, R.B. Poeppel, R.L. Mieville, P.S. Miaya, M.S. Kleefisch, S. Pei, T.P. Kobylinski, C.A. Udovich, A.C. Bose, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 74 (1995) 71
- [14] Ponce, S., Pena, M. A., & Fierro, J. L. G. (2000). Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 24(3-4), 193-205.
- [15] Ferri, D., & Forni, L. (1998). Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16(2), 119-126.
- [16] Slagtern, Å. & Olsbye, U. (1994). Partial oxidation of methane to synthesis gas using La-MO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 110(1), 99-108
- [17] Guo, J., Lou, H., Zhu, Y., & Zheng, X. (2003). La-based perovskite precursors preparation and its catalytic activity for CO₂ reforming of CH₄. *Materials Letters*, 57(28), 4450-4455.
- [18] Provendier, H., Petit, C., Estournes, C., & Kiennemann, A. (1998). Dry reforming of methane. Interest of La-Ni-Fe solid solutions compared to LaNiO₃ and LaFeO₃. *Studies in surface science and catalysis*, 119, 741-746.
- [19] J. Choisnet, N. Adadzheva, P. Stefanov, D. Klisurski; J. M. Bassat, V. Rives, L. Minchev. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 90 (1994) 1987.
- [20] Royer, S., Ayrault, C., Carnevillier, C., Epron, F., Marecot, P., & Duprez, D. (2006). Enthalpy recovery of gases issued from H₂ production processes: Activity and stability of oxide and noble metal catalysts in oxidation reaction under highly severe conditions. *Catalysis Today*, 117(4), 543-548.
- [21] Giannakas, A. E., Ladavos, A. K., & Pomonis, P. J. (2004). Preparation, characterization and investigation of catalytic activity for NO+ CO reaction of LaMnO₃ and LaFeO₃ perovskites prepared via microemulsion method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(3), 147-158.
- [22] Leontiou, A. A., Ladavos, A. K., Armatas, G. S., Trikalitis, P. N., & Pomonis, P. J. (2004). Kinetics investigation of NO+ CO reaction on La-Sr-Mn-O perovskite-type mixed oxides. *Applied Catalysis A: General*, 263(2), 227-239.
- .

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

[23] Dacquin, J. P., Lancelot, C., Dujardin, C., Da Costa, P., Djega-Mariadassou, G., Beaunier, P., ... & Granger, P. (2009). Influence of preparation methods of LaCoO₃ on the catalytic performances in the decomposition of N₂O. *AppliedCatalysisB:Environmental*, 91(3-4), 596-604.

[24] Lintz, H. G., &Wittstock, K. (1996). Catalytic combustion of solventcontaining air on base metalcatalysts. *Catalysistoday*, 29(1-4), 457-461.

CHAPITRE II

**METHODES DE PREPARATION ET
TECHNIQUES DE CARACTERISATION
PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES**

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES

II.1.Introduction

Le présent chapitre vise à exposer l'ensemble des protocoles expérimentaux utilisés pour la synthèse des catalyseurs étudiés. De plus, les techniques de caractérisations sont également décrites, avec d'abord une présentation théorique puis le détail des conditions utilisées lors de l'analyse des oxydes.

L'objectif de notre étude est de développer des catalyseurs actifs remplissant les critères définis dans le premier chapitre. Les oxydes à base de neodymium et de cobalt a été choisie pour leur grande stabilité et leur résistance à haute température. Afin d'optimiser la méthode de préparation, nous avons étudié l'influence de température de calcination sur la formation de la structure neodymium cobaltite et la réductibilité du catalyseur obtenu .Le choix d'une méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention de catalyseurs présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de phases de compositions variables, des systèmes présentant des interactions métal–support plus ou moins importantes et par conséquent une activité et une stabilité catalytique différentes. On distingue deux grandes approches de la synthèse des matériaux : la méthode céramique et les méthodes de chimie douce.

Afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de nos oxydes nous les avons caractérisés par mesures diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), Uv-visible spectroscopie

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES

II .2. Méthodes de préparation des catalyseurs

II.2.1. La méthode céramique

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle reste utilisée, pour les préparations industrielles [1] du fait de sa simplicité et de son large domaine d'application. Elle consiste à broyer une quantité stoechiométrique de composés solides, en général des oxydes ou des carbonates métalliques, puis à calciner le produit obtenu à la température de cristallisation. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyage et de traitements thermiques seront nombreuses. Le faible coût des matières premières ainsi que la simplicité de cette méthode sont ses deux principaux avantages. Cependant, le grand coût énergétique, l'hétérogénéité ainsi que les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent l'utilisation de cette méthode.

II.2.2. Les méthodes de chimie douce

Diverses modifications de la technique céramique ont été employées pour surmonter certaines de ces limites. L'une d'elles se rapporte à une diminution de la longueur de trajet de diffusion. En utilisant la méthode de chimie douce et d'autres techniques, il est possible de réduire la taille des particules à quelques centaines d'angström et effectuer ainsi un mélange intime des réactifs.

La synthèse par voie liquide est très développée dans les laboratoires. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

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

Les procédés les plus courants sont la synthèse sol-gel, la synthèse par co-précipitation, la synthèse par décomposition d'hydroxydes et la synthèse hydrothermale. Plusieurs auteurs ont publié des études sur les diverses méthodes chimiques pour la production de céramiques. Ces méthodes, contrairement à celles qui utilisent le mélange mécanique, facilitent le mélange

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES

intime des précurseurs d'oxyde métallique au niveau moléculaire aboutissant aux matériaux précurseurs homogènes.

Afin d'obtenir des céramiques nanométriques à température relativement basse, diverses techniques de synthèse chimique des nanoparticules avec une morphologie appropriée ont été proposées et développées au cours des dernières décennies. Habituellement, les techniques commencent à partir de la préparation d'une solution de précurseur, dans laquelle les ions sont bien mélangés à l'échelle moléculaire. Des combinaisons de précurseurs solides sont ensuite formées soit par co-précipitation[2], soit par traitement hydro thermique[3,4], procédé sol-gel [5,6]. Les précurseurs sont chauffés pour provoquer une réaction chimique et une décomposition pour produire la phase d'oxyde souhaité à composants multiples. La nature de l'oxyde et en particulier, sa morphologie dépendra essentiellement de la morphologie à l'état solide en développement au cours du processus entier de synthèse. Un autre groupe de techniques de synthèse vise à former un seul intermédiaire solide amorphe qui est homogène à l'échelle atomique, directement à partir du précurseur liquide. Les chercheurs ont modifié ces méthodes dans les aspects de la chimie de la réaction et de contrôle de processus ou en bénéficiant les avantages des uns et des autres. Toutefois, les méthodes énumérées ci-dessus sont les plus couramment utilisés.

II.2.2.1 La méthode de co-précipitation

La co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stoechiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que: un hydroxyde (NaOH, KOH) [7], l'acide oxalique[8] ou encore l'ammoniaque [9] Le précipité obtenu, filtré puis lavé, est le précurseur du

Catalyseur. Ce dernier, après calcination, est converti en oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active. Préparation et caractérisation des catalyseurs

II.2.2.2. La méthode auto-Combustion

Cette méthode utilise les propriétés explosives d'un additif mélangé aux précurseurs de pérovskite [10]. Un mélange des nitrates métalliques voulus est utilisé comme oxydants et

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES

l'urée ou l'acide citrique sont souvent utilisés comme combustible. L'ajout de glycine comme combustible est aussi utilisée dans la synthèse par auto-combustion pour obtenir des céramiques. Après séchage et calcination à 500 °C, les pérovskites obtenues présentent des surfaces spécifiques comprises entre 20 et 38 m²g⁻¹. Les propriétés physiques des composés ont été comparées à celles de solides similaires obtenus par d'autres méthodes (céramique, coprécipitation et séchage à froid). Seule la méthode de séchage à froid permet d'obtenir des surfaces spécifiques similaires. Selon le rapport combustible / précurseur, des surfaces spécifiques pouvant atteindre 20 m²g⁻¹[11,12] peuvent être obtenues. L'ajout d'un sel, NaCl, KCl... permet de diminuer aussi bien la taille des agglomérats formés lors de la combustion que la taille moyenne des cristallites obtenues [13]. Les cristaux obtenus présentent généralement des tailles de cristallites comprises entre 10 et 20 nm, et des surfaces spécifiques élevées (> 15 m² g⁻¹).

II.2.2.3. La 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. 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}) ou des nitrates [14].

Les paramètres influençant la synthèse sol-gel sont :

1. la nature du métal (coordination, charge)
2. la nature du solvant
3. la nature de l'atmosphère réactionnelle
4. la température de réaction
5. le temps de réaction.

La méthode sol-gel a émergé pour devenir un moyen important de préparation d'oxydes inorganiques ces dernières années. C'est une méthode chimique humide et un processus se déroulant en plusieurs étapes, impliquant à la fois des processus chimiques et physiques, telles

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES

Que l'hydrolyse, la polymérisation, le séchage et la densification. Le nom « sol-gel » est donné au processus en raison de l'augmentation caractéristique (distinctive) de la viscosité qui survient à un moment donné dans la séquence des étapes. Une augmentation soudaine de la viscosité est la caractéristique commune au procédé sol-gel, indiquant le début de la formation du gel. Dans le procédé sol-gel, la synthèse des oxydes inorganiques est réalisée à partir de précurseurs inorganiques ou organométalliques (généralement les alcoolates métalliques). Les caractéristiques importantes des techniques sol-gel par rapport à la méthode céramique traditionnelle sont une meilleure homogénéité, une haute pureté, une basse température de traitement, une distribution de phase plus uniforme dans les systèmes multi-composants, une meilleure taille et contrôle morphologique, la possibilité de préparer de nouveaux matériaux cristallins et non cristallins. La méthode sol-gel est largement utilisée dans la technologie de la céramique. Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel sont comme suit :Hydrolyse. Le processus d'hydrolyse peut démarrer avec un mélange d'alcoolates métalliques et de l'eau dans un solvant (généralement de l'alcool) à une température ambiante ou légèrement élevée. Des catalyseurs acides ou de basiques sont ajoutés pour accélérer la réaction de polymérisation. Cette étape consiste à la condensation des molécules adjacentes où H_2O et ROH sont éliminés et les liaisons d'oxydes métalliques sont formés. Les réseaux polymériques atteignent les dimensions colloïdales à l'état liquide (sol).

Gélification : Dans cette étape, les réseaux polymères se lient pour former un réseau tridimensionnel dans le liquide. Le système devient un peu rigide, caractéristique d'un gel.

Le solvant ainsi que l'eau et l'alcool restent à l'intérieur des pores du gel. L'agrégation des plus petites unités de polymères en réseau principal se poursuit progressivement avec le vieillissement du gel.

Séchage : Ici, l'eau et l'alcool sont éliminés à une température modérée (inférieure à $200^{\circ}C$), laissant un oxyde métallique hydroxylé avec un contenu résiduel organique. Si l'objectif est de préparer une grande surface de poudre d'aérogel avec une faible densité apparente, le solvant est éliminé de façon supercritique.

Déshydratation : Cette étape est effectuée entre 400 et $800^{\circ}C$ pour chasser les résidus organiques et l'eau chimiquement liée, produisant un oxyde métallique vitreux ayant jusqu'à 20% - 30% de microporosité.

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES

La densification : Des températures supérieures à 1000°C sont utilisées pour former le produit dense d'oxyde. Les diverses étapes de la technique sol-gel décrit ci-dessus peuvent être ou non strictement suivies dans la pratique. Ainsi, de nombreux oxydes métalliques complexes sont préparés par une version modifiée de la voie sol-gel sans réellement préparer les alcoolates métalliques. Par exemple, une solution de sel de métal de transition est convertie en un gel par l'addition d'un réactif organique approprié. Dans le cas de cuprate supra conducteurs, une proportion équimolaire d'acide citrique est ajoutée à la solution des nitrates des métaux, suivie de l'éthylène diamine jusqu'à ce que la solution atteigne un pH de 6-6,5. Le sol bleu est concentré pour obtenir le gel. Le xérogel est obtenu par chauffage à environ 150°C. Le xérogel est décomposé à une température appropriée pour obtenir le cuprate.

Pour le travail présent nous avons décidé d'utiliser cette méthode pour la préparation de nos solides catalytiques.

Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire de sorte que les matériaux à plusieurs composants pourront être formés à une température beaucoup plus basse qu'en conditions normales. La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produit purs et bien cristallisés. L'eau est le solvant le plus largement étudié, spécifiquement en raison de la place de la synthèse hydrothermale dans les phénomènes géologiques qui se produisent dans la croûte terrestre, dans ce cas, la chimie des ions en solution est considérablement modifiée car les propriétés de l'eau sont influencées par la température et la pression.

II.3. Techniques de caractérisations

II.3.1. Diffraction des rayons X- Méthode des poudres

La diffraction des rayons X par des échantillons poly-cristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou poly-cristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES

que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline.

Le diffractogramme de poudre constitue ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'utiliser pour son identification par une comparaison avec une base de données (fichier JCPDS-ICDD) dans laquelle sont répertoriées toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques. Un logiciel adapté permet l'identification semi-automatique à l'aide de programme de comparaison des positions et intensités a été utilisé.

Les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés à température ambiante, sur un diffractomètre à poudre automatique Bruker D8 équipé d'un système goniométrique ($\Theta/2\Theta$) et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie $K\beta$ de l'anticathode de cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). La tension est fixée à 40KV et le courant à 40mA. L'acquisition des données a été effectuée selon la technique de Bragg Brentano.

II.3.1.1. Détermination de la taille moyenne des cristallites

L'étude des diagrammes des diffractions des rayons X des poudres permet d'estimer les informations suivantes :

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies
- La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies
- La microstructure (la taille des cristallites) à partir de l'analyse de profil des raies

En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction.

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer [15] :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

K: Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi- hauteur)

D : est la taille moyenne des cristallites en (Å),

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

β : est la largeur à mi-hauteur en radian

II.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon.

Dans un microscope électronique à balayage standard, les électrons secondaires sont utilisés pour la rédaction des images. En effet, ces électrons sont très sensibles au milieu qui les entoure. Les images sont réalisées par la collecte des électrons secondaires par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. Le microscope est de marque VEGA 3 TESCAN et présente une résolution maximale de 100nm.

Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium. Dans le cas des échantillons non conducteur, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire. Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est due au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ;

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES

par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules.

De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux.

II.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

II.3.1.Principe

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations de faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Les radiations transmises sont alors Caractéristique du milieu [16].

Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité [17].

Le domaine spectral UV-visible s'étend environ de 800 à 100 nm, Il est divisé en trois parties:

- Le visible : 800 nm -400nm.
- L'UV-proche:400nm - 200 nm.
- L'UV-lointain:200nm - 100 nm [18].

La spectroscopie UV-Visible concerne les transitions des électrons de valence des ions entre les orbitales atomiques ou moléculaires. Les transitions électroniques peuvent être classées en plusieurs groupes selon la nature des sauts électronique :

- Les transitions d-d rencontrées dans le cas des ions des métaux de transition.
- Les transferts de charge qui impliquent un transfert d'électrons d'une orbitale occupée Localisée sur un donneur a une autre non occupée localisée sur un accepteur.
- Les transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$ qui concernent les sauts d'électrons π ou d'électrons n de doublets libres dans les orbitales moléculaires des molécules organiques [19].

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur d contenant une espèce absorbante.

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de lampe comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteur (figure II.1). Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm).

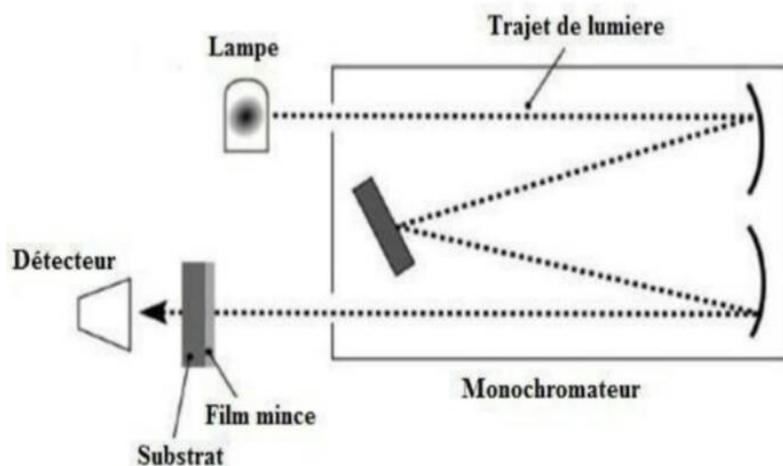


Figure II.1 : Principe des mesures de transmission UV-visible [16].

Références

- [1] Chandler, C. D., Roger, C., & Hampden-Smith, M. J. (1993). Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors. *Chemical reviews*, 93(3), 1205-1241.
- [2] Bolognini, M., Cavani, F., Scagliarini, D., Flego, C., Perego, C., & Saba, M. (2002). Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol. *Catalysis Today*, 75(1-4), 103-111.
- [3] A.JPerrota, *Mater.Res.Innovat*,33(1998) 2.
- [4] Zhang, Y. C., Xing, R., & Hu, X. Y. (2004). A green hydrothermal route to copper nanocrystallites. *Journal of crystal growth*, 273(1-2), 280-284
- [5] Le Van Mao, R., Le, T. S., Fairbairn, M., Muntasar, A., Xiao, S., & Denes, G. (1999). ZSM-5 zeolite with enhanced acidic properties. *Applied Catalysis A: General*, 185(1), 41-52
- [6] Bernier, J. C. (1989). Chemical processing for electronic ceramics: a challenge. *Materials Science and Engineering: A*, 109, 233-241.
- [7] Gallagher, P. K., Johnson Jr, D. W., Vogel, E. M., Wertheim, G. K., & Schnettler, F. J. (1977). Synthesis and structure of BaPtO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 21(4), 277-282.
- [8] Gallagher, P. K., & Johnson Jr, D. W. (1972). Kinetics of the formation of BaSnO₃ from barium carbonate and tin (IV) oxide or oxalate precursors. *Thermochimica Acta*, 4(3-5), 283-289.
- [9] Tanaka, Y., Takeguchi, T., Kikuchi, R., & Eguchi, K. (2005). Influence of preparation method and additive for Cu–Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels. *Applied Catalysis A: General*, 279(1-2), 59-66.
- [10] Wachowski, L. (1986). Influence of the method of preparation on the porous structure of perovskite oxides. *Surface and Coatings Technology*, 29(4), 303-311.
- [11] Fumo, D. A., Morelli, M. R., & Segadaes, A. M. (1996). Combustion synthesis of calcium aluminates. *Materials Research Bulletin*, 31(10), 1243-1255.
- [12] Wei, Z. X., Wei, L., Gong, L., Wang, Y., & Hu, C. W. (2010). Combustion synthesis and effect of LaMnO₃ and La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ on RDX thermal decomposition. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 554-559.
- [13] Chen, W., Hong, J., & Li, Y. (2009). Facile fabrication of perovskite single-crystalline LaMnO₃ nanocubes via a salt-assisted solution combustion process. *Journal of Alloys and Compounds*, 484(1-2), 846-850.
- [14] S. Makhoulfi, (2016). Thèse de doctorat, Université Biskra .

CHAPITRE II METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES

[15] Cullity, B. D., & Stock, S. R. (1978). Elements of X-Ray diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA Google Sch.

[16] Hocine, S. (2015). Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain. Thèse de doctorat, université 20 août 1955.

[17] Fardjallah, K. (2017). Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes à base de $\text{Sr}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Al})\text{O}_3$. Mémoire de Master. Université de Biskra.

[18] Ksouri, A, S. K. (2020). Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{BaBi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Mémoire de Master, Université de Biskra.

[19] Hachani, S, Bourezg, S. (2021). Caractérisation physicochimique d'oxydes mixtes. Mémoire de Master, Université de Biskra.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.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 préparation, 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, introduit ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

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

Dans ce chapitre, le travail vise l'étude de l'effet de température de calcination sur les caractéristiques structurales et optiques de la pérovskite $NdCoO_3$. À cet effet, les échantillons préparés par la méthode sol-gel et calcinés à deux températures différentes, à savoir 600 et 700 °C, ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-vis.

III.2. Préparation de l'oxyde $NdCoO_3$ par voie sol-gel

Pour la préparation des oxyde mixte de type pérovskite $NdCoO_3$ on a utilisé le procédé sol-gel, méthode citrate.

Les réactifs utilisés dans la synthèse ainsi leurs puretés et producteurs sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSIONS

Tableau III.1 : Caractéristiques des produits de départs.

| | Produits Commercialisés | Masse molaire (g/mol) | Fournisseur |
|---|--|-----------------------|-------------------|
|  | $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 438,34 | Alfa Aesar |
|  | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 291,03 | BIOCHEM |
|  | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | 192,14 | BIOCHEM |

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSIONS

Les quantités des réactifs et le volume de solvant pour préparer 4 g d'oxyde sont résumées dans le **tableau III.2** et **III.3**

Tableau III.2 : Quantités des produits de départ pour élaborer 4g d'oxyde.

| | Les masses en grammes | | |
|--------------------|--|---|--|
| Oxydes | Nd(NO ₃) ₃ ,6H ₂ O | Co (NO ₃) ₂ ,6H ₂ O | C ₆ H ₈ O ₇ |
| NdCoO ₃ | 6,980g | 4,634g | 6,119g |

Tableau III.3 : Volume de l'éthanol pour dissoudre les sels précurseurs de 4g d'oxyde.

| | Volume l'éthanol (ml) | | |
|--------------------|---|---|--|
| Oxydes | Nd (NO ₃) ₃ ,6H ₂ O | Co (NO ₃) ₂ ,6H ₂ O | C ₆ H ₈ O ₇ |
| NdCoO ₃ | 20 | 15 | 20 |

III.2.1. Synthèse de l'oxyde NdCoO₃ par la méthode citrate

Pour la préparation des nanoparticules **Nd CoO₃**, On procéda la méthode citrate. Dans un bécher on dissout des nitrates de Neodymium Nd(NO₃)₃,6H₂O dans l'acide nitrique dilué avec une agitation magnétique à température ambiante. Après une agitation continue pendant 20 min, on y ajoute la solution des nitrates de cobalt Co(NO₃)₂,6H₂O

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSIONS

qui ont été au préalable dissoute dans le solvant approprié l'éthanol. Une fois la solution est homogène, on y introduit l'acide citrique (agent chélatant) qui a été dissout dans l'eau l'éthanol. Lorsque les réactifs en solution sont complètement homogènes, le bécher est ensuite plongé dans un bain marie dont la température est maintenu à 65°C- 70°C sous agitation continue pour assurer la complexant des cations, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (gel) formé par évaporation de l'éthanol durant cinq heures environ. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant une 12h à une température de 90°C jusqu'à l'obtention d'un soufflet. Le soufflet obtenu est ensuite broyé soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée, calcinée dans un four à moufle porté à 600 ,700°C sous air pendant 6 heures avec une montée en température de 2°C/min .Les étapes de la synthèse deNdCoO₃, sont illustrées sur la **Figure III.1 et III.2.**

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

| Réactifs | Préparation des précurseurs |
|-----------------------|--|
| Nitrates de Neodymium |    <p>6,980 g dans 20 ml de l'éthanol</p> |
| Nitrates de cobalt |    <p>4, 634 g dans 15 ml de l'éthanol</p> |
| Acide citrique |    <p>6, 119 g dans 20 ml de l'éthanol</p> |

Figure III.1 : Les étapes de préparation des précurseurs

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

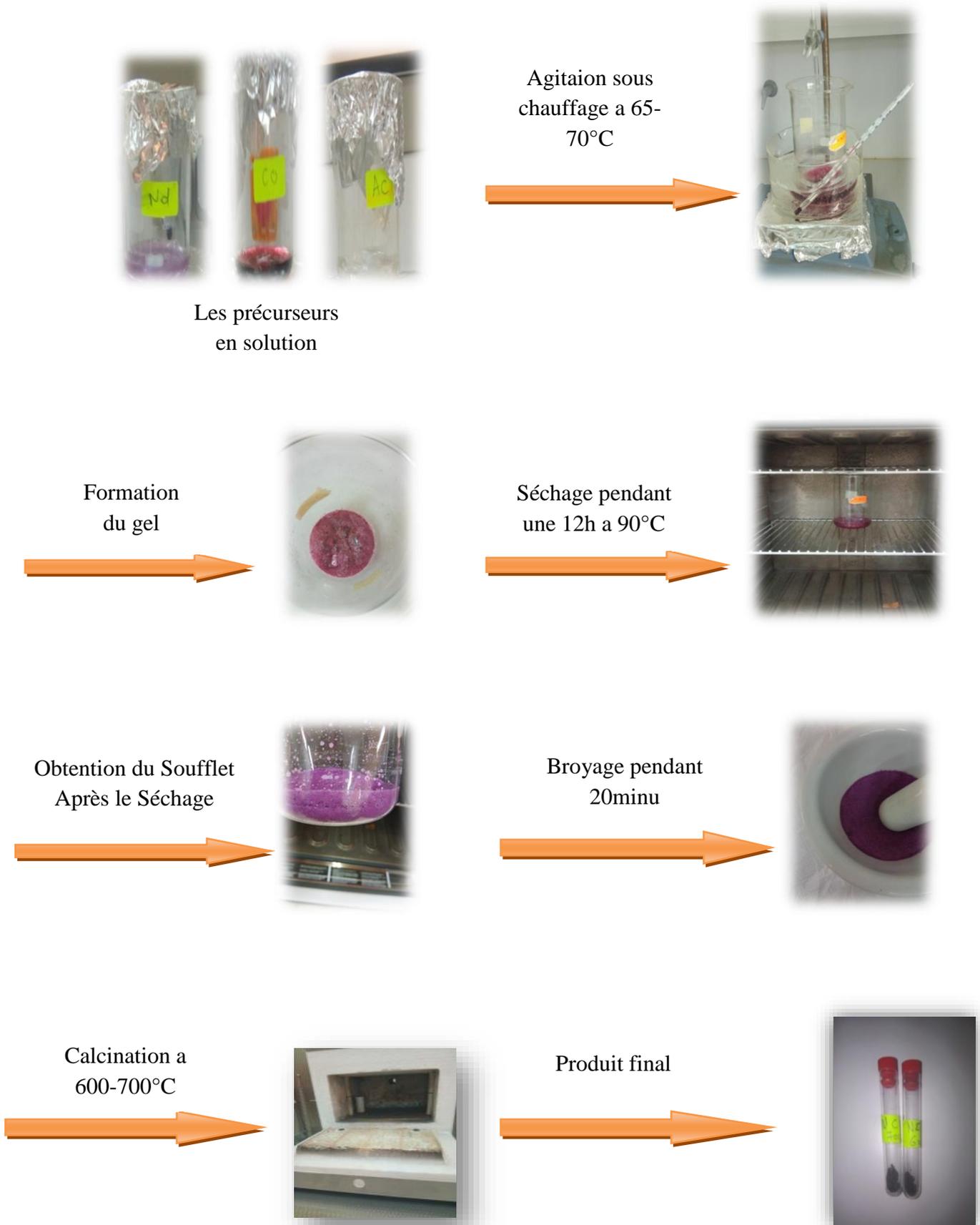


Figure III.2 : Les étapes de la synthèse de NdCoO₃

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'ensemble du processus utilise pour l'élaboration des poudres NdCoO_3 est représenté sur la Figure.III.3.

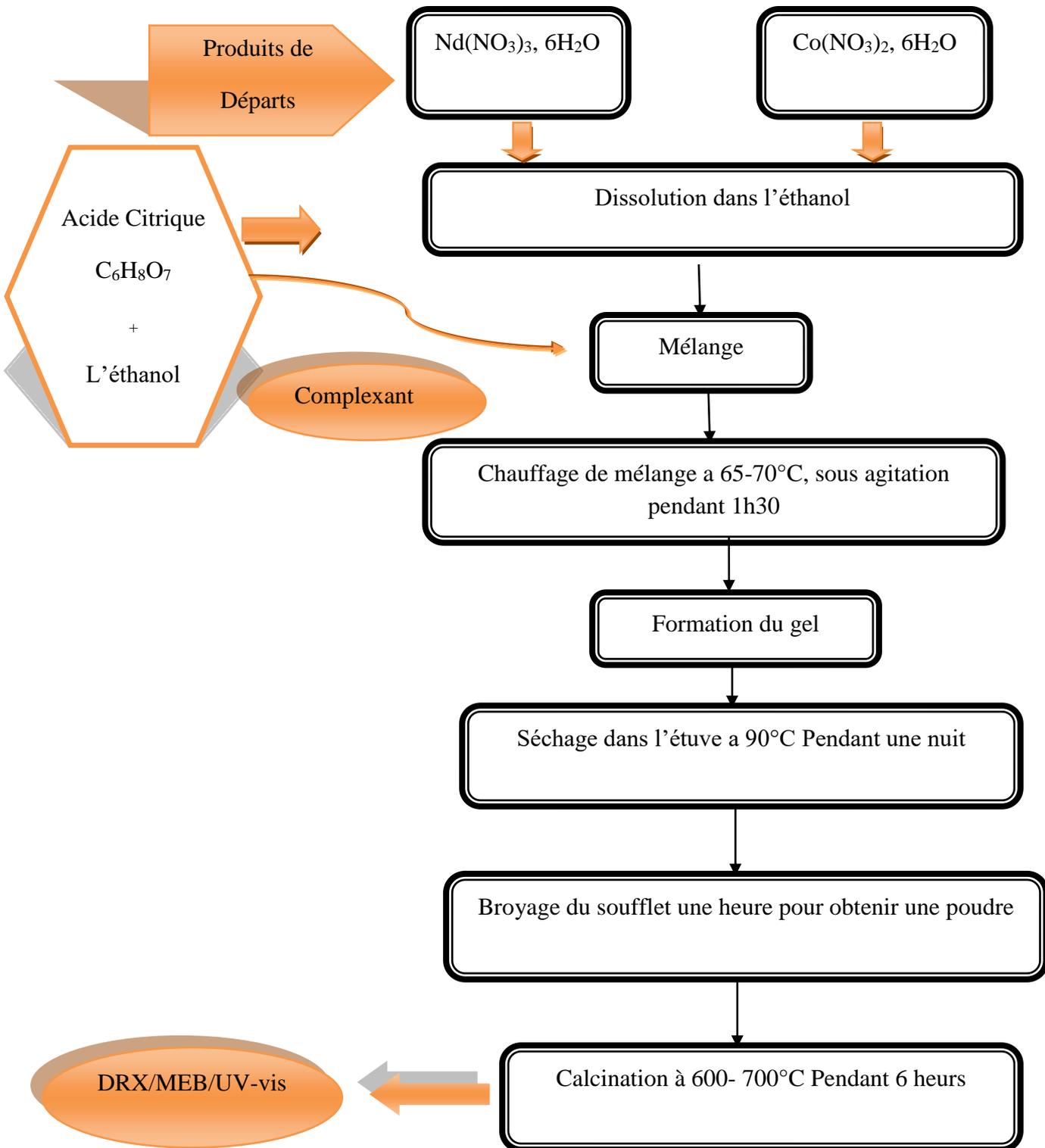


Figure III.3 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde NdCoO_3 par la méthode citrate

III.3 Caractérisations structurales des poudres d'oxyde NdCoO_3

III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X

L'ensemble des diffractogrammes relatifs aux poudres NdCoO_3 ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre en poudre D8-Advance de Bruker –AXS en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1,54056 Å. Les profils des raies ont été 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 secondes sur un domaine angulaire compris entre $20-80^\circ$ (2θ). Les diagrammes de poudre XRD de NdCoO_3 calcinés à différentes températures 600, 700°C sont présentés sur la **Figure III.4**.

Ils montrent la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure cubique (JCPDS:00-025-1064) pour les deux échantillons [1]. De plus on observe que l'intensité des pics de diffraction X est devenue plus élevée avec l'augmentation de la température de calcination. Indiquant une meilleure cristallinité. On constate une variation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction entre tous les échantillons. Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites ou les microdéformations dans le réseau. Dans notre cas, l'élargissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites. Le **tableau III.4** montre l'évolution de la position de la raie la plus intense de la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculées en utilisant la formule de Debye-Scherrer. La détermination de la largeur à mi-hauteur des raies a été réalisée par le logiciel « X'pert High Score plus ». Tous d'abord on observe que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de calcination. Ceci est probablement dû à la migration des grains qui provoque la coalescence des petits grains et la formation de gros grains des résultats similaires ont également été trouvés pour [2,3].

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

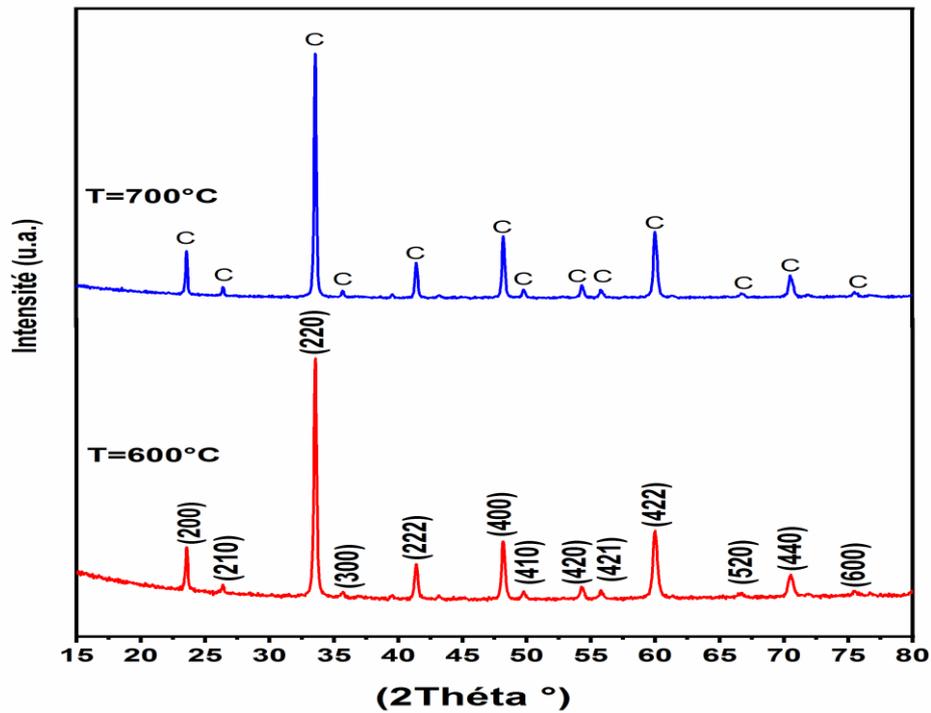


Figure III.4 : Diffractogrammes de DRX de l'échantillon NdCoO_3 Calcinés à 600 et 700 $^{\circ}\text{C}$ pendant 6 h.

Tableau III.4 : Taille moyenne des cristallites des échantillons.

| Catalysts | Position de la raie la plus intense 2θ ($^{\circ}$) | Largeur à mi- hauteur B (rad) | Taille moyenne des cristallites D (nm) |
|--------------------|--|-------------------------------|--|
| NCO_{600} | 33, 546 | 0, 204 | 40, 539 |
| NCO_{700} | 33, 561 | 0, 179 | 46, 332 |

III.3.1.1 Evolution des paramètres de maille en fonction de température de calcination

Pour évaluer plus précisément l'effet de la température de calcination sur l'état structural de NdCoO_3 , un zoom dans le domaine angulaire $[33.2^\circ-32.9^\circ]$ autour de pic (220) dans le Diagramme DRX est représenté sur la figure III.5. On observe un décalage progressif des raies du spectre X de l'échantillon calciné à 700°C vers les angles élevés par rapport à celui calciné à 600°C , indiquant une diminution des paramètres de maille. Ce résultat est similaire à celui reporté ultérieurement que le volume de la maille dépend de la distance atomique et la longueur de liaison. Ceci peut être interprété par une possible réduction de la longueur des liaisons Nd-O et Co-O en augmentant la température ce qui affecte la force de ces liaisons [4]. Les résultats précédents indiquent qu'une augmentation de la température de calcination peut améliorer le processus de cristallisation de l'oxyde pérovskite et donc la force des liaisons ioniques dans le matériau, ce qui produit des cristallites de taille large. Nous avons calculé les paramètres de maille des composés à partir du programme Celref version 3.0. Les valeurs de paramètres de maille a de la maille cubique, ainsi que le volume de la maille sont représentées sur la **Tableau.III.5**

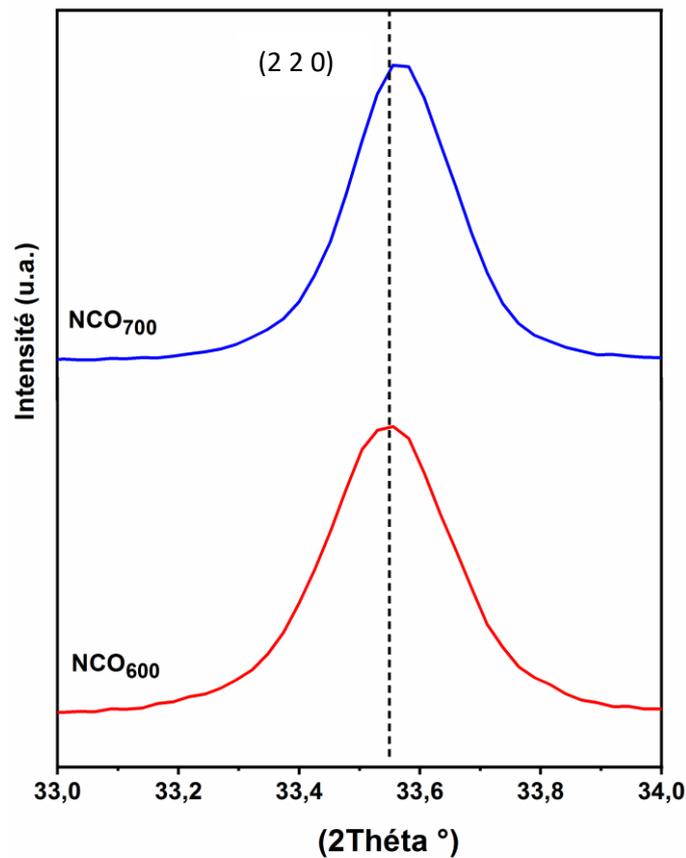


Figure III.5 : Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle 2θ
Réduite (De33, 2° à $33,9^\circ$).

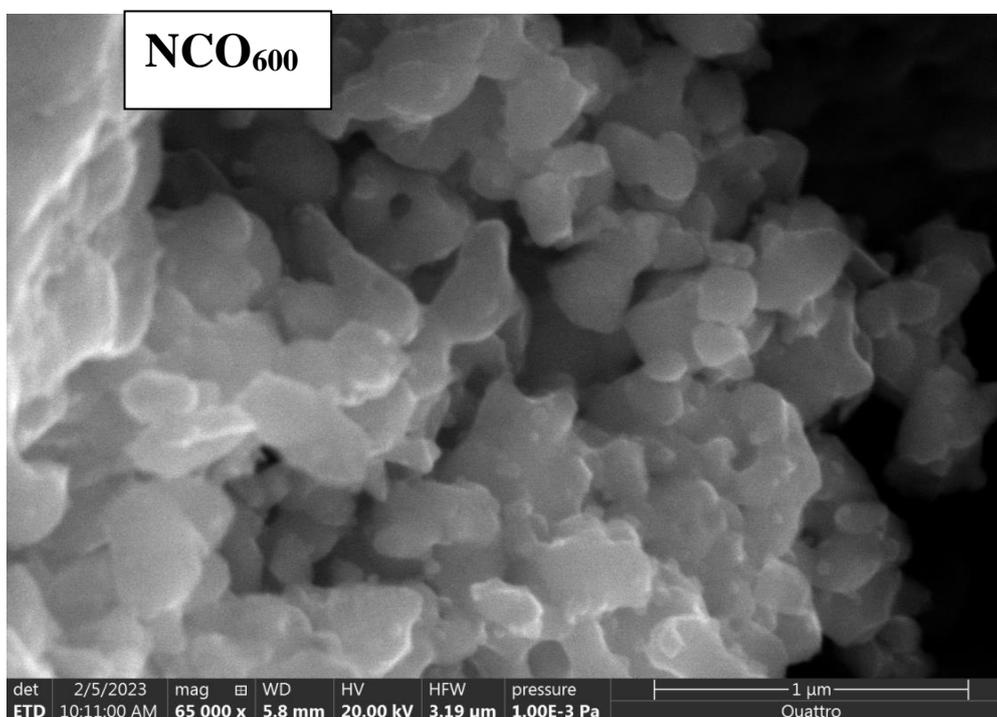
| Composition | Système cristallographique | Groupe d'espace | a (Å) | V (Å ³) |
|--------------------------|----------------------------|-----------------|--------|---------------------|
| NCO₆₀₀ | Cubique | Pm3m | 7,5533 | 430,93 |
| NCO₇₀₀ | Cubique | Pm3m | 7,5488 | 430,16 |

Tableau III.5 : Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes compositions.

III.3.2 Analyse microstructurale des oxydes (MEB)

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la structure et la texture de la poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains ou agglomérats après l'étape de calcination. L'observation de la morphologie et de la taille des grains des trois compositions a été effectuée.

La **Figure III .6** illustre les images MEB de l'oxyde NdCoO_3 après calcination à différentes température. A partir de ces figures, On observe une morphologie de surface semblable pour les deux échantillons, les particules sont de taille moyenne. La texture granulaire des poudres est constituée par l'agrégation de différentes dimensions et formes de particules. Quand on augmente la température les agglomérats sont produites .La formation d'agglomérats est probablement due à la nature du solvant utilisé dans la préparation des échantillons. Le même résultat a également été trouvé comme la littérature [5,6]. Il a été montré que le traitement du précipité avec l'éthanol induit des interactions entre les particules lors du séchage qui conduisent à la formation d'agglomérats.



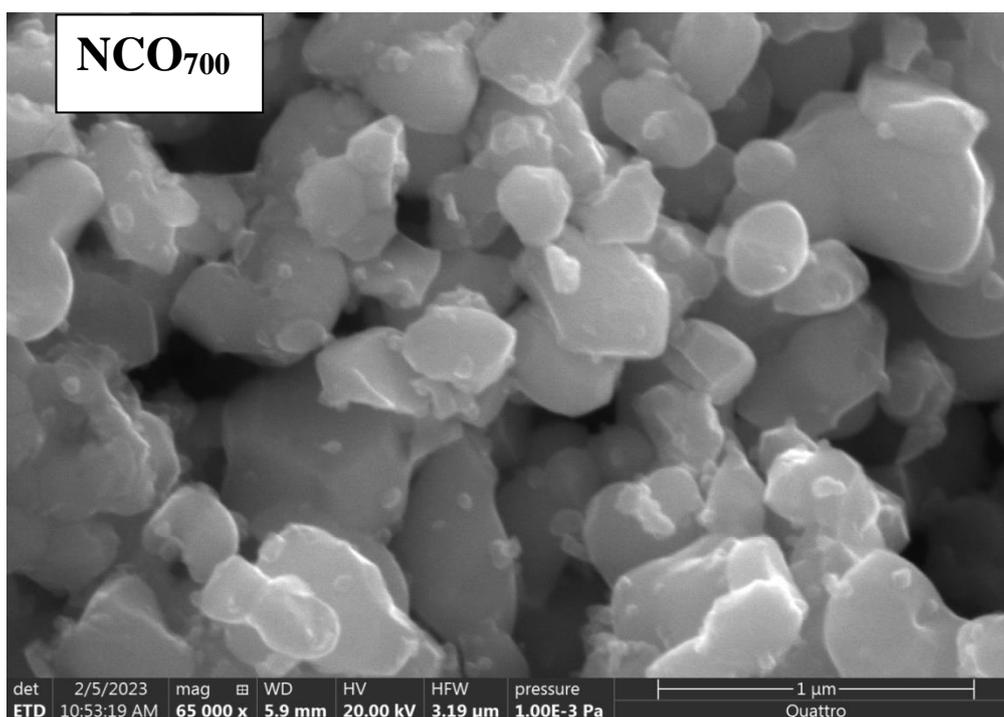


Figure III.6 : Images MEBde l'oxyde NdCoO₃ à différentes température de calcination.

III.3.3 Détermination de la bande interdite (E_g)

L'analyse UV-Vis des catalyseurs NdCoO₃ est illustrée sur la **figureIII.7**.NdCoO₃-600 °C, NdCoO₃-700 °C ont eu leur absorption maximale aux longueurs d'onde de 210 nm, 215nm, respectivement. Cela indique qu'à mesure que la température de calcination augmente, l'absorption UV-Vis expose un décalage vers le bleu vers les longueurs d'onde plus courtes. En traçant la courbe de Tauc de $(Ah\nu)^2$ vs. $h\nu$ [7,8], les bandes interdites des photocatalyseurs NdCoO₃ ont été obtenues comme le montre le graphique sur la **Figure III.7** où A est l'absorbance de la lumière et $h\nu$ est l'énergie d'un photon. D'où on peut déduire la bande interdite (band gap) de NdCoO₃-600 °C, NdCoO₃-700°C sont de 4.5et 3.5 eV, respectivement. Cela indique que l'augmentation de la température de calcination a entraîné une augmentation de la taille des grains [9-10], par conséquent, la bande interdite de NdCoO₃ est devenue importante en raison de l'effet quantique [11]. Les deux valeurs de la bande interdite (band gap) sont supérieures à 2 eV, ce qui indique que ces matériaux peuvent être

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

des candidats intéressants pour la photocatalyse dans les piles à combustibles ou pour le développement de dispositifs optoélectroniques à haute fréquence [12-14].

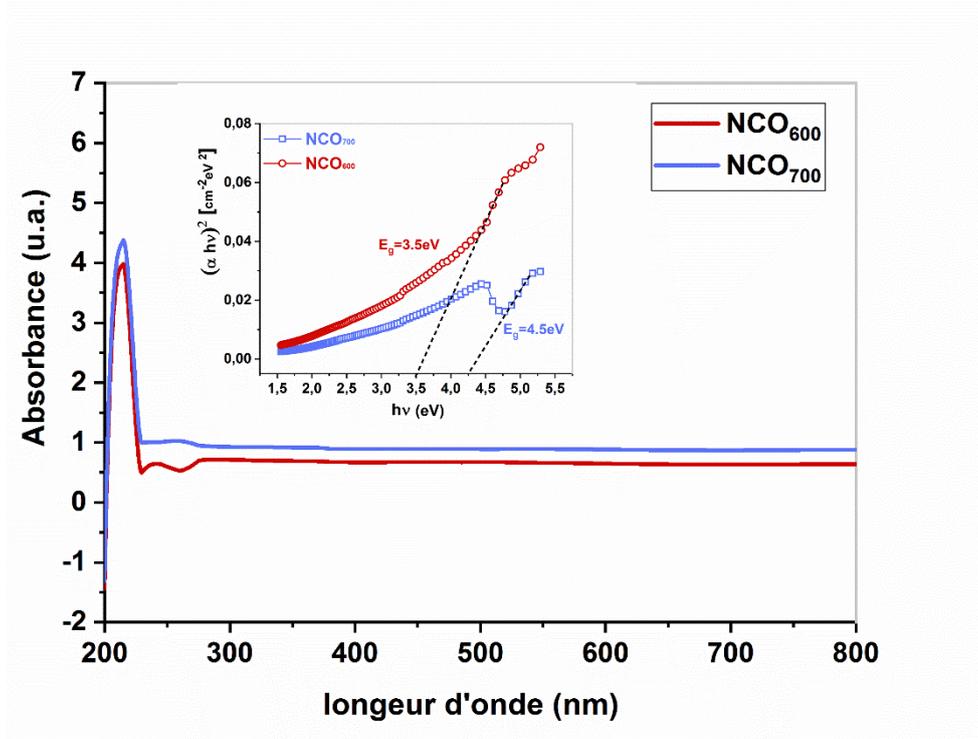


Figure III.7 : spectres de l'UV-vis de l'oxyde NdCoO₃ à différentes température de calcination.

Références

- [1] Kianipour, S., Razavi, F. S., Waleed, I., Izzat, S. E., Farhan, I., Hussein, T. S., & Salavati-Niasari, M. (2022). NdCoO₃ nanostructures as promising candidate photocatalysts for boosting visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 7(4), 100506
- [2] Wang, H., Zhu, Y., Liu, P., & Yao, W. (2003). Preparation of nanosized perovskite LaNiO₃ powder via amorphous heteronuclear complex precursor. *Journal of materials science*, 38, 1939-1943
- [3] Wang, Y., Zhu, J., Yang, X., Lu, L., & Wang, X. (2006). Preparation and characterization of LaNiO₃ nanocrystals. *Materials research bulletin*, 41(8), 1565-1570.
- [4] Wang, Y., Qian, S., Chen, Y., Yan, B., & Cheng, Y. (2023). Effect of the Calcination Temperature of LaNiO₃ on the Structural Properties and Reaction Performance of Catalysts in the Steam Reforming of Methane. *Catalysts*, 13(2), 356.
- [5] Jung, G. B., Huang, T. J., Huang, M. H., & Chang, C. L. (2001). Preparation of samaria-doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method. *Journal of materials science*, 36, 5839-5844.
- [6] Somvanshi, A., Husain, S., Manzoor, S., Tiwari, S., Fatema, M., & Khan, W. (2020). Room temperature dual ferroic behavior induced by (Bi, Ni) co-doping in nanocrystalline Nd_{0.7}Bi_{0.3}Fe_{1-x}Ni_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.3). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 11010-11020.
- [7] Lahmar, H., Benamira, M., Messaadia, L., Hamdi, M., Avramova, I., & Trari, M. (2020). Synthesis, physical and photo-electrochemical properties of Gd₂CuO₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152629
- [8] Pal, N., Paul, M., & Bhaumik, A. (2011). New mesoporous perovskite ZnTiO₃ and its excellent catalytic activity in liquid phase organic transformations. *Applied Catalysis A: General*, 393(1-2), 153-160.
- [9] Chen, W. Y., Wang, C. P., Chen, P. C., Lin, K. Y. A., Ghosh, S., Huang, C. W., & Nguyen, V. H. (2021). Perovskite zinc titanate photocatalysts synthesized by the sol-gel method and their application in the photocatalytic degradation of emerging contaminants. *Catalysts*, 11(7), 854.
- [10] Jamaludin, N. A., Aziz, F., Yusof, N., Jaafar, J., & Salleh, W. N. W. (2021, April). The influence of calcination temperature on the optical, morphological properties and

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSIONS

photocatalytic activity of lanthanum orthoferrite. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 1142, No. 1, p. 012001). IOP Publishing.

[11] Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326-1337.

[12] Rendón, R. C., Salvo, C., Sepúlveda, E., Arulraj, A., Sanhueza, F., Rodríguez, J. J., & Mangalaraja, R. V. (2022). Evaluation of Structural and Functional Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ Perovskite Prepared by the Fast Solution Combustion Approach. *Catalysts*, 12(12), 1636.

[13] Xu, Y. F., Yang, M. Z., Chen, B. X., Wang, X. D., Chen, H. Y., Kuang, D. B., & Su, C. Y. (2017). A CsPbBr_3 perovskite quantum dot/graphene oxide composite for photocatalytic CO_2 reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 139(16), 5660-5663.

[14] Zhu, Y., Liu, Y., Miller, K. A., Zhu, H., & Egap, E. (2020). Lead halide perovskite nanocrystals as photocatalysts for PET-RAFT polymerization under visible and near-infrared irradiation. *ACS Macro Letters*, 9(5), 725-73

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans notre travail, l'élaboration de nos matériaux a été réalisée par la méthode de synthèse dite sol-gel ou (aux-citrates) dans le solvant (éthanol) à différentes températures de calcinations 600 et 700°C suivie par la caractérisation physicochimique du système NdCoO₃ nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase du système NdCoO₃ à différentes températures, et de calculer la taille des cristallites. Ainsi nous a montré que les oxydes ont une structure de pérovskite. L'existence de la structure cubique pour les échantillons de différentes températures de calcination T (600-700°C). Les paramètres de maille **a** et le volume (V) sont pratiquement constante et proches à celles de la littérature.

- La morphologie des échantillons examinés par MEB montre que les particules se forment sous différentes formes et que l'on observe une agglomération très bien prononcée des poudres.

L'analyse UV-Vis des catalyseurs NdCoO₃-600 °C, NdCoO₃-700 °C ont eu leur absorption maximale aux longueurs d'onde de 210 nm, 215nm, respectivement. Elle expose un décalage vers le bleu vers les longueurs d'onde plus courtes. La bande interdite (band gap) de NdCoO₃-600 °C, NdCoO₃-700°C sont 3.5 et 4.5 eV, respectivement. Cela indique que l'augmentation de la température de calcination a entraîné une augmentation de la taille des grains, par conséquent, la bande interdite de NdCoO₃ est devenue importante en raison de l'effet quantique. Les deux valeurs de la bande interdite (band gap) sont supérieures à 2 eV, ce qui indique que ces matériaux peuvent être des candidats intéressants pour la photocatalyse dans les piles à combustibles ou pour le développement de dispositifs optoélectroniques à haute fréquence.

Résumé

De oxyde de type pérovskite de formule NdCoO_3 a été synthétisés par la méthode sol-gel , calciné par différentes température de calcination en utilisant l'acide citrique comme complexant . Leurs propriétés physico-chimiques ont été étudiées en utilisant les techniques XRD, MEB, UV-vis. La diffraction des rayons X a indiqué que les échantillons calcinés à 600 et 700 °C présentent une structure pérovskite pure . Les images MEB montrent l'agglomération des particules de différentes formes et tailles. Les deux valeurs de la bande interdite (band gap) obtenues pour les deux températures sont supérieures à 2 eV, indiquant ainsi que ces matériaux peuvent être des candidats pour d'éventuelles applications en photocatalyse ou dans le développement de dispositifs optoélectroniques à haute fréquence.

Abstract

perovskite – type oxides with molecular formula NdCoO_3 were synthesized by sol–gel method calcined with different calcination temperatures , involving citric acid as precursor Their physicochemical properties have been investigated using, XRD, MEB, UV-vis techniques The X-ray diffraction indicated that samples calcined at 600 and 700°C, exhibit a pure perovskite structure . Scanning electron microscopy SEM) show the agglomeration of the particles with different shapes. The two band gap values obtained for the two temperatures are greater than 2 eV, indicating that these materials may be a good candidates for applications in photocatalysis or in the development of high-frequency optoelectronic devices.

ملخص

الأكاسيد من نوع البيروفسكيت ذو الصيغة NdCoO_3 تم تحضيرها بطريقة محلول هلامي صيغة باستخدام حمض الستريك كمعقد ، والتي تم تسخينها بواسطة درجات حرارة تكليس مختلفة. تمت دراسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية باستخدام تقنيات XRD و MEB و UV-vis. التحليل بواسطة الأشعة X تبين أن العينات التي تم تسخينها في درجة حرارة عند 600 و 700 تظهر هيكل بيروفسكيت نقي صور التحليل المجهر الإلكتروني تبين تلامس حبيبات بأشكال و احجام مختلفة. قيمنا فجوة النطاق التي تم الحصول عليها لدرجات الحرارة أكبر من 2 فولت ، مما يشير إلى أن هذه المواد قد تكون مرشحة للتطبيقات الممكنة في التحفيز الضوئي أو في تطوير أجهزة إلكترونية ضوئية عالية التردد.

ANNEXE

Name and formula

Reference code: 00-025-1064

Compound name: Cobalt Neodymium Oxide
PDF index name: Cobalt Neodymium Oxide

Empirical formula: CoNdO_3
Chemical formula: NdCoO_3
Second chemical formula: $0.5 (\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3)$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

a (Å): 7,5460
b (Å): 7,5460
c (Å): 7,5460
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 429,69

RIR: 6,20

Subfiles and Quality

Subfiles: Corrosion
Inorganic

Quality: Star (S)

Comments

Color: Black
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Color: Black
Unit Cell: Crystal system slight broadening of reflections at high angles
Unit Cell: Actual symmetry probably orthorhombic
Sample Preparation: Annealed at 2000 atmosphere oxygen pressure at 500 C for 16 hours
Structures: Structure related to perovskite.

References

Primary reference: McIlvried, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1973)
Unit cell: *Ibid.*, *ICDD Grant-in-Aid*
Optical data: *Ibid.*, *ICDD Grant-in-Aid*

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta [deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|-------|--------------|-------|
|-----|---|---|---|-------|--------------|-------|

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---------|--------|-------|
| 1 | 2 | 0 | 0 | 3,77000 | 23,580 | 12,0 |
| 2 | 2 | 1 | 0 | 3,37000 | 26,426 | 3,0 |
| 3 | 2 | 2 | 0 | 2,66800 | 33,562 | 100,0 |
| 4 | 3 | 0 | 0 | 2,51500 | 35,671 | 4,0 |
| 5 | 3 | 1 | 1 | 2,27500 | 39,582 | 2,0 |
| 6 | 2 | 2 | 2 | 2,17900 | 41,404 | 18,0 |
| 7 | 4 | 0 | 0 | 1,88600 | 48,213 | 35,0 |
| 8 | 4 | 1 | 0 | 1,83000 | 49,787 | 6,0 |
| 9 | 4 | 2 | 0 | 1,68800 | 54,302 | 8,0 |
| 10 | 4 | 2 | 1 | 1,64600 | 55,807 | 5,0 |
| 11 | 4 | 2 | 2 | 1,54100 | 59,983 | 45,0 |
| 12 | 4 | 3 | 0 | 1,50920 | 61,381 | 3,0 |
| 13 | 5 | 2 | 0 | 1,40120 | 66,699 | 3,0 |
| 14 | 4 | 4 | 0 | 1,33440 | 70,517 | 16,0 |
| 15 | 4 | 4 | 1 | 1,31360 | 71,804 | 2,0 |
| 16 | 6 | 0 | 0 | 1,25770 | 75,536 | 4,0 |
| 17 | 6 | 1 | 0 | 1,24050 | 76,772 | 2,0 |
| 18 | 6 | 2 | 0 | 1,19340 | 80,401 | 18,0 |
| 19 | 5 | 4 | 0 | 1,17850 | 81,631 | 5,0 |
| 20 | 6 | 2 | 2 | 1,13760 | 85,239 | 3,0 |
| 21 | 6 | 3 | 0 | 1,12490 | 86,435 | 4,0 |

Stick Pattern

