



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

MÉMOIRE DE MASTER

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

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Gherbia Amani

Le :

Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des oxydes perovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

Jury :

Pr.	Omari Mohmoud	Pr	Université d'appartenance	Président
Dr.	Abdessalam Noura	MCA	Université d'appartenance	Examineur
Dr.	Chadli Ilham	MCB	Université d'appartenance	Rapporteur

Année universitaire : 2022/2023

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Nos premiers remerciements vont d'abord à notre encadreur Dr. Chadli Ilham Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientation très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs proposition.

On tient à remercier notre collègue de laboratoire. Sincèrement merci à tous les ingénieurs de laboratoire de chimie université de Biskra et surtout madame Hayat et Dalale.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes

DEDICACES

Je remercie Dieu de m'avoir aidé et illuminé ma voie vers le savoir et l'éducation, et qui a permis que ce modeste travail voit le jour.

Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce modeste travail A mes chers parents. C'est grâce à vous que reviennent le mérite et l'honneur d'être ce que je suis. C'est grâce à votre soutien moral et matériel et à votre sacrifice que j'ai pu continuer avec succès mon parcours universitaire.

A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mes chers frères, ..., pour leur appui et leur encouragement,

A toute ma famille et A mes très chères amies et tous ceux qui sèment le bonheur sur mon chemin.

Gherbia Amani

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Titre	page
Introduction Générale.....	1
Références bibliographiques.....	3
Chapitre I : Présentation générale sur les pérovskites	
I.1. Généralités sur les oxydes mixtes.....	4
I.2. Généralités sur la structure pérovskite.....	4
I.2.1. Introduction	4
I.2.2. Structure pérovskite idéale	6
I.2.3. Facteurs de stabilité de la structure pérovskite	7
I.2.3.1. Ionicité des liaisons anions-cations	7
I.2.3.2. Facteur de tolérance t (condition géométrique).....	7
I.2.3.3. Critère d'électro-neutralité.....	8
I.2.4. Types de la structure cristalline de la pérovskite	9
I.2.4.1. Structure pérovskite tétragonale.....	9
I.2.4.2. Structure pérovskite rhomboédrique.....	9
I.2.4.3. Pérovskite Orthorhombique.....	10
I.2.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	11
I.2.4.5. Polymorphisme.....	11
I.2.5. Propriétés des matériaux pérovskite et leurs applications.....	12
I.2.5.1. Propriétés électriques	12
I.2.5.2. Propriétés catalytique	12
I.2.5.3. Propriétés électrochimiques	12
I.2.5.4. Propriétés physiques	13
I.2.5.4.1. Ferroélectricité	13
I.2.5.4.2. La piézoélectricité	13
I.2.5.4.3. Magnéto-résistance	13
I.2.5.4.4. Supraconductivité	13
I.3. Défauts dans la structure pérovskite	13

Sommaire

I.3.1. Description des défauts dans les cristaux.....	13
I.3.2. Défauts ponctuels.....	14
I.4. Types des défauts ponctuels.....	15
I.4.1. Les défauts intrinsèques.....	15
I.4.2. Les défauts extrinsèques	16
I. 5. Les matériaux semi-conducteurs et l'énergie de gap.....	16
I.5 .1. Les matériaux semi-conducteurs	16
I.5.2.L'énergie de gap.....	18
Références bibliographiques.....	20
Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation	
II.1- Méthodes de préparation des oxydes mixtes	23
II.1.1. Introduction	23
II. 1.2. Voie sol-gel	23
II.1.2.1. Description du procédé	23
II.1.2.2. Principe du procédé sol-gel	23
II.1.2.3. Les étapes de la réaction Sol-Gel	24
II.1.2.4. Le séchage	24
II.1.2.5.Catégories du procédé sol-gel	26
II.1.2.6. Les paramètres influençant la synthèse sol-gel sont.....	27
II.1.2.7. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel	28
II.1.2.7.1. Les avantages.....	28
II.1.2.7.2. Les inconvénients.....	28
II.2. Techniques de caractérisations.....	28
II.2.1 Diffraction des rayons X - Méthode des poudres	28
II.2.1.1. Appareillage et principe	28
II.2.1.2. Analyse des spectres de diffraction de rayons X	29
II .2.2. Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier	30
II .2.2.1. Principe	30
II .2.2.2. L'analyse des spectres infrarouge.....	30
II 2.2.3. Appareillage	31
II .2.3. Spectroscopie UV visible	32
II.2.3.1. L'énergie de gap	32
Références bibliographiques.....	34

Sommaire

Chapitre III : synthés et techniques de caractérisation des poudres

III.1. Introduction.....	36
III.2. Protocole de synthèse.....	36
III.2.1. Les réactifs utilisés.....	36
III.2.2. Description des étapes de préparation	38
III.2.3. Facteur de tolérance	45
III.3. Résultats et discussion.....	45
III.3.1. Analyse par spectroscopie infrarougenos	45
III.3.2. Analyse Uv/Vis des oxydes perovskite $CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$, et $CeNi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	46
III.3.2.1. Propriétés optiques.....	46
III.3.2.2. Détermination des énergies de gap.....	47
Références bibliographiques.....	50
Conclusion générale.....	52
Résumé.....	53
Abstract.....	53
ملخص.....	53

Liste des figures

Chapitre I : Présentation générale sur les pérovskites

<u><i>N°</i></u>	<u><i>Figure</i></u>	<u><i>Page</i></u>
Fig. I.1	Les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure pérovskite ABO ₃	5
Fig. I.2	Structure cubique idéale de la pérovskite SrTiO ₃ .	6
Fig. I.3	Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO ₃ .	6
Fig. I.4	Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite	8
Fig. I.5	Structures des mailles tétragonale dans BaTiO ₃ .	9
Fig. I.6	Maille rhomboédrique de l'oxyde mixte LaCoO ₃ .	10
Fig. I.7	Vue stéréographique de la structure de LaFeO ₃ .	11
Fig. I.8	Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB	14
Fig. I.9	Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel.	15
Fig. I.10	Structure des bandes	17
Fig. I.11	dopage de type N et de type P.	18
Fig. I.12	L'énergie de gap d'un semi-conducteur.	19
<i>CHPITRE II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation</i>		
Fig. II.1	Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel	24
Fig. II.2	Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage	25

Fig. II.3	diffractomètre de type D8 Advance- Brucker	29
Fig. II.4	Schéma présentant le principe d'IR.	30
Fig. II.5	vibration de valence / La vibration de déformation.	31
Fig. II.6	Présentation de l'appareil infrarouge.	31
Fig. II.7	Spectrophotomètre Uv –Visible	32
Fig. II.8	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la détermination du gap optique.	33

Chapitre III synthés et techniques de caractérisation des poudres

Fig. III.1	Différentes étapes de préparation de la poudre $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ par méthode sol-gel.	40
Fig. III.2	Organigramme résumant la méthode d'élaboration de poudre d'oxyde $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ par la méthode sol gel.	41
Fig. III.3	Différentes étapes de préparation de la poudre $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ par méthode sol-gel.	43
Fig. III.4	Organigramme résumant la méthode d'élaboration de poudre d'oxyde $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ par la méthode sol gel.	44
Fig. III.5	Spectres FTIR de $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	46
Fig. III.6	Uv/Vis des oxydes pérovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	47
Fig. III.7	Graphe de Tauc pour l'oxyde pérovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	48
Fig. III.8	Graphe de Tauc pour l'oxyde pérovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	48

Liste des tableaux

Chapitre I : Présentation générale sur les pérovskites

<u>N°</u>	<u>Tableau</u>	<u>Page</u>
Tableau. I.1	Evolution des structures cristallines en fonction de t	8

Chapitre III synthés et techniques de caractérisation des poudres

Tableau III.1	Caractéristiques des produits de départs.	36
Tableau.III.2	Quantités des poudres en gramme.	37
Tableau.III.3	Volume en ml d'éthanol pour dissoudre les poudres	38
Tableau.III.4	Étapes préliminaires de préparation $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	39
Tableau.III.5	Étapes préliminaires de préparation $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	42
Tableau III.6	Récapitulatif des facteurs de tolérance pour les oxydes $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	45

Introduction générale

Introduction Générale

Explorer de nouveaux matériaux pour la catalyse dans les procédés industriels est un enjeu économique crucial. L'objectif principal de cette recherche s'oriente vers le développement de catalyseurs haute performance qui répondent à des critères spécifiques, à savoir la durabilité chimique et mécanique à long terme, la fonction catalytique inégalée, l'intégration simple et la rentabilité. Cependant, le défi consiste à fusionner tous ces critères en un seul matériau.

Les oxydes de type pérovskite ABO_3 , possèdent des propriétés catalytiques qui sont principalement déterminées par l'état de valence et l'identité de ses ions A et B [1-4]. En règle générale, les ions du site A ne présentent pas d'activité catalytique, bien qu'ils aient un impact sur la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement de certains ions du site A ou B par des ions hétérovalents peut entraîner des changements structuraux, notamment l'émergence de lacunes en oxygène ou des altérations des états de valence des cations d'origine. En ce qui concerne la catalyse, ces défauts structuraux facilitent la sorption des réactifs chimiques ou les espèces catalytiques (par exemple, le transport de l'oxygène, le transfert d'électrons) [5-9].

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour synthétiser les oxydes de pérovskite, y compris la réaction à l'état solide, la Co-précipitation, le séchage par pulvérisation, la cryochimie et le sol-gel. Parmi ceux-ci, la méthode sol-gel utilisant des complexes amorphes de citrate s'est avérée produire une surface spécifique élevée avec une homogénéité chimique souhaitable. Elle a donc été choisie comme méthode privilégiée [9].

Nicklate de ceriome ($CeNiO_3$). Un oxyde de pérovskite des terres rares a été étudié par méthode de Co-précipitation. Ces matériaux nanostructurés sont largement utilisés dans les condensateurs électrochimiques, les batteries et l'électrocatalyse. Développer des dispositifs de stockage d'énergie efficaces est plus important pour notre vie quotidienne. Les supercondensateurs et les électrocatalyseurs sont des tendances émergentes dans le domaine de l'électrochimie. Le nom supercondensateur dit tout - il comble le fossé entre les batteries et les condensateurs Les condensateurs électrochimiques peuvent être divisés en trois catégories

–Condensateurs électriques à double couche (EDLC), pseudo-condensateurs et types de batteries/non-condensateurs ou supercondensateurs. Cette classification est dérivée du type de matériau choisi [10].

La propriété catalytique de la pérovskite CeCoO_3 pour l'oxydation du monoxyde de carbone a été étudiée. Il a été signalé que la pérovskite CeNiO_3 présentait des performances photothermocatalytiques favorables pour la dégradation du styrène gazeux sous la lumière visible du soleil en raison de la bande interdite étroite et de la lumière visible élevée absorption [11].

Par conséquent, CeNiO_3 est un matériau pérovskite efficace pour les applications de supercapatterie. Ces travaux de recherche confirment l'évolution du nouveau matériau d'électrode vers le champ d'énergie [10].

Notre manuscrit est divisé en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre présentera une étude bibliographique contenant des informations générales sur la structure des pérovskites ABO_3 et les propriétés associées.
- ❖ Le deuxième chapitre sera divisé en deux parties, dans le premier nous aborderons en détail la méthode expérimentale d'obtention d'oxydes de type pérovskite par voie humide, notamment la technique sol-gel appelée citrates.

Dans la seconde, nous décrirons différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser les poudres produites, à savoir ; Diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR) et spectroscopie UV-Vis.

- ❖ Dans le troisième chapitre, le procédé de synthèse d'oxydes de type pérovskite de composition $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ par la méthode au citrate sera présenté. En plus de caractériser des échantillons avec des rayons X, la spectroscopie infrarouge et Spectroscopie UV-Visible.

Les résultats sont bien sûr discutés dans ce chapitre.

Références bibliographiques

- [1] S. Ponce, M.A. Peña, (2000), Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites, *Applied catalysis B: Environmental*, 24(3-4), 193-205
- [2] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, Appl. (2000), Perovskite catalysts for the catalytic flameless combustion of methane: Preparation by flame-hydrolysis and characterisation by TPD–TPR-MS and EPR, *Applied catalysis B: Environmental*, 28(1), 55-64
- [3] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, J. Catal, (2005), Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion. *Journal of Catalysis*, 229(2), 459-469.
- [4] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, (2001), Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chemical reviews*, 101(7), 1981-2018.
- [5] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, (1996), Methane combustion on Mg-doped LaCrO_3 perovskite catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 8(2), 229-244.
- [6] K. Hilpert, R.W. teinbrech, F. Boroomand, E. Wessel, F. Meschke, A. Zuev, L. Singheiser, (2003), Defect formation and mechanical stability of perovskites based on LaCrO_3 for solid oxide fuel cells (SOFC), *Journal of the European Ceramic Society*, 23(16), 3009-3020.
- [7] F. C. Buciuman, F. Patcas, J. C. Menezes, J. Barbier, T. Hahn, & Lintz, H. G. Lintz, (2002), Catalytic properties of $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A= Sr, Ba, K, Cs) and $\text{LaMn}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ (B= Ni, Zn, Cu) perovskites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 3(35), 175-183.
- [8] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, (2003), Effect of substitution by cerium on the activity of LaMnO_3 perovskite in methane combustion, *Applied Catalysis A: General*, 245(2), 231-244.
- [9] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, (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.
- [10] M.P. Harikrishnan, A. Juliet Christina Mary, A. Chandra Bose, (2020), Electrochemical performance of ANiO_3 (A= La, Ce) perovskite oxide material and its device performance for supercapattery application, *Electrochimica Acta*, 362, 137095.
- [11] Quanli Hu¹, Bin Yue¹, Hongyang Shao¹, Fan Yang¹, Jinghui Wang¹, Yin Wang¹, and Jinghai Liu¹, (2020), Facile syntheses of cerium-based CeMO_3 (M = Co, Ni,Cu) perovskite nanomaterials for high-performance supercapacitor electrodes, *J Mater*, 55, 8421–8434.

Chapitre I
Présentation
générale sur les
pérovskites

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes de types de cations métalliques avec différents états d'oxydation. Les cations se combinent avec les ions oxyde O^{2-} pour former une structure cristalline bien définie. La composition chimique et les propriétés chimiques du cation, ainsi que la méthode de préparation de l'oxyde sont critiques. Ils affectent les propriétés physiques des oxydes, telles que la conductivité électrique, la structure cristalline, provoquent ainsi des modifications du comportement électrochimique de ces matériaux [1].

Les oxydes mixtes se répartissent en trois catégories, comme suit :

- ❖ **Les pérovskites** : cette famille contient des composés de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, par exemple : $SrTiO_3$, $BaFeO_3$.
- ❖ **Les spinelles** : cette famille contient des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe encore deux formes de spinelles qui sont : spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} cas de $(MgAl_2O_4)$ et spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).
- ❖ **Les pyrophores** : cette famille contient des composés de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation de degré d'oxydation (+3) et B de degré d'oxydation (+4), par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ [2].

Ces oxydes sont devenus un puissant concurrent des catalyseurs de métaux nobles dans la caractéristique d'activité catalytique, d'un prix de revient plus faible, et d'une utilisation à haute température. Parmi les matériaux qui ont ces caractéristiques est la ferrite de barium $BaFeO_3$ [3].

I.2. Généralités sur la structure pérovskite

I.2.1. Introduction :

Le terme pérovskite remonte en 1830 par Gustav Rose à des échantillons de l'Oural rapportés par Lev Alexeïevitch Perovski, où le composé était lié au minéral $CaTiO_3$ au départ. Ensuite, le terme a été généralisé au nombre infiniment grand de composés ayant la même structure cristalline [4]. La forme générale de la structure pérovskite est ABX_3 qui rassemble à la structure de minéral d'origine où l'anion X peut être : O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^- et Br^- .

I.2.2. Structure pérovskite idéale

La structure pérovskite idéale présente une symétrie cubique de groupe d'espace **Pm3m**. Le cation A se trouve dans un environnement dodécaédrique d'atomes d'oxygènes et le cation B forme un empilement d'octaèdres avec ces derniers [9]. En effet, la maille est constituée d'un motif ABO_3 .

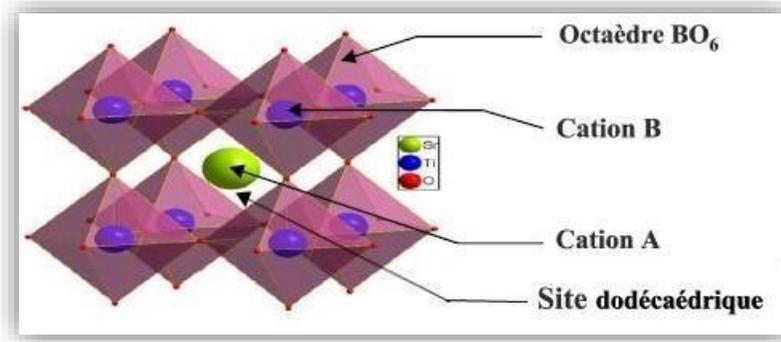


Figure I.2: Structure cubique idéale de la pérovskite $SrTiO_3$.

La symétrie cubique d'une pérovskite a deux descriptions cristallines qui sont caractérisées par la nature des cations parents. (A ou B). Dans la première description, les cations A occupent les sommets dans la position $(0, 0, 0)$, les cations B se trouvent au centre dans la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, et les atomes d'oxygènes sur les faces dans la position $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [10]. Tandis que dans la seconde description, les cations A sont au centre du cube dans la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, les cations B sont aux sommets dans la position $(0, 0, 0)$, et les atomes d'oxygènes sont placés au milieu des arêtes du cube dans la position $(0, 0, \frac{1}{2})$. Des empilements d'octaèdres BO_6 sont ainsi formés et liés entre eux par leurs sommets [11]. La figure 4 présente les deux descriptions.

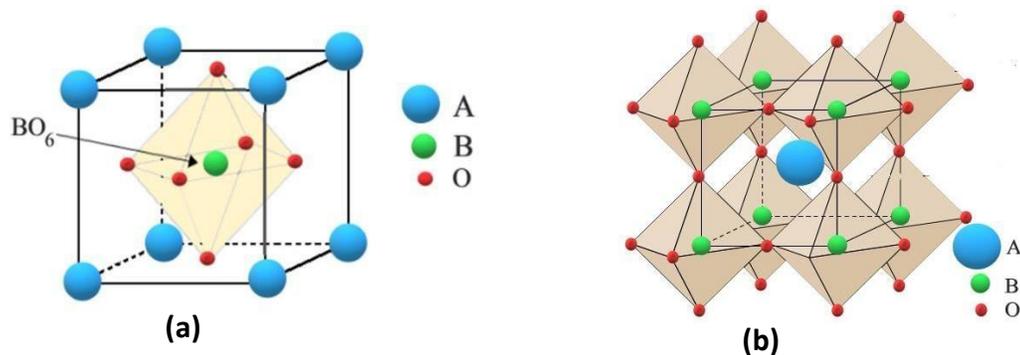


Figure I.3 : Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 .

I.2.3. Facteurs de stabilité de la structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend principalement des facteurs suivants : Coefficient de tolérance t et force ionique des anions-cations.

I.2.3.1. Ionicté des liaisons anions-cations :

Les différences d'électronégativité entre différents ions jouent un rôle fondamental dans les propriétés de stabilité de la pérovskite structurale. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, à l'échelle de Pauling [12] :

$$\delta = \frac{\chi^{A-O} + \chi^{B-O}}{2} \quad (\text{I.1})$$

Où : χ^{A-O} et χ^{B-O} représentent les différences d'électronégativité entre A et O, d'une part, et B et O, d'autre part.

I.2.3.2. Facteur de tolérance t (condition géométrique) :

Coefficient de Goldschmidt [13], qui permet de quantifier et de calculer de manière globale la compression, la stabilité la persistance de la structure pérovskite ainsi que la stabilité des structures cristallines pour différentes valeurs relatives des rayons ionique. Ce coefficient de tolérance s'exprime par la relation :

$$(R_A + R_O) = t\sqrt{(R_B + R_O)} \quad (\text{I.2})$$

R_A , R_B et R_O représentent respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'ion oxygène.

Habituellement, dans la structure cubique pérovskite idéale t à la valeur par 1 conséquent, toute variation avec cette valeur implique une distorsion du maillage. En fonction de la valeur du coefficient de tolérance, plusieurs situations peuvent être distinguées, qui sont schématisées dans le tableau (I.1).

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de t [14].

t < 0.75 Ilménite	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			t > 1.06 Hexagonal (BaTiO ₃ , NaNbO ₃)
	0.75 < t < 0.95 Distorsion Orthorombique (CaTiO ₃ , GdFeO ₃)	0.96 < t < 0.99 Distorsion Rhomboédrique (Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ , BiFeO ₃)	0.99 < t < 1.06 Cubique (SrTiO ₃ , BaZrO ₃)	

En pratique, il est assez rare de trouver un objet qui présente une structure pérovskite cubique idéale. Celui-ci est le plus souvent déformé après le passage à une nouvelle symétrie de réseau ou à l'un des octaèdres BO₆ [15].

I.2.3.3. Critère d'électro-neutralité :

Les systèmes de pérovskite peuvent cristalliser dans une variété de compositions. Il peut avoir des combinaisons différentes de cations comme A⁺ B⁵⁺, A²⁺, B⁴⁺, A³⁺, B³⁺ et une multitude de compositions de défauts dans ABX₃ systèmes. La somme des états de valence des cations A et B doit être égal à (+6) pour préserver la neutralité électrique [16].

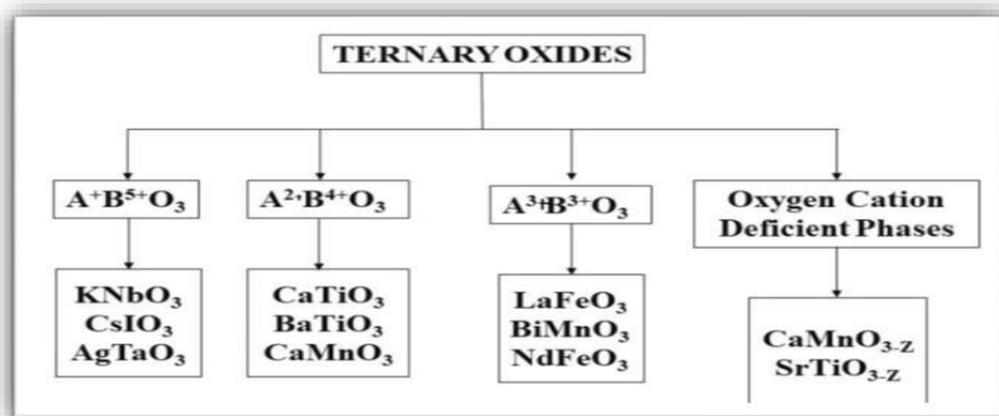


Figure I.4 : Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite

I.2.4. Types de la structure cristalline de la pérovskite :

I.2.4.1. Structure pérovskite tétragonale :

La forme BaTiO_3 représente un excellent exemple de pérovskite tétraédrique, présentant des propriétés ferroélectriques à température ambiante, Les paramètres de cette pérovskite sont : $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$, et $Z = 1$. Cette structure octaédrique de TiO_6 légèrement déformée, possède une liaison à 1.86 \AA , quatre à $2,00 \text{ \AA}$, et une à 2.17 \AA . Le baryum est coordonné par quatre Oxygènes à 2.80 \AA , quatre autres à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA [17].

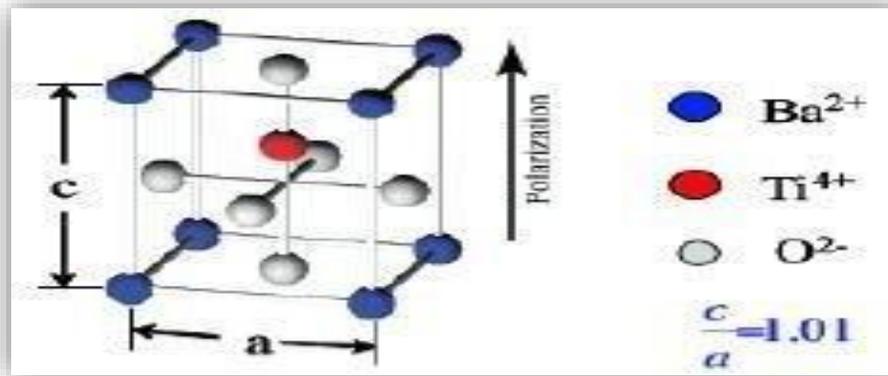


Figure I.5 : Structures des mailles tétragonale dans BaTiO_3 .

I.2.4.2. Structure pérovskite rhomboédrique :

La maille cubique peut avoir une petite déformation à symétrie rhomboédrique, il est possible de l'indexer à l'unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec angles rhomboédrique $= 90^\circ$ ou $= 60^\circ$ plus grande unité $= 60^\circ$. Les exemples types d'une pérovskite à structure rhomboédrique ; LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 (Figure I.6) [18].

LaCoO_3 a une structure rhombique à température ambiante, mais la température élevée à laquelle il subit deux transitions intéressantes se transforme en une autre phase rhombique, dans laquelle les trivalents sont disposés de manière à avoir l'un des plans à haut spin des ions et à bas spin Co. Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans l'espace le groupe R_3 se maintient mais l'angle passe de 60.4 à 60.0° [19]

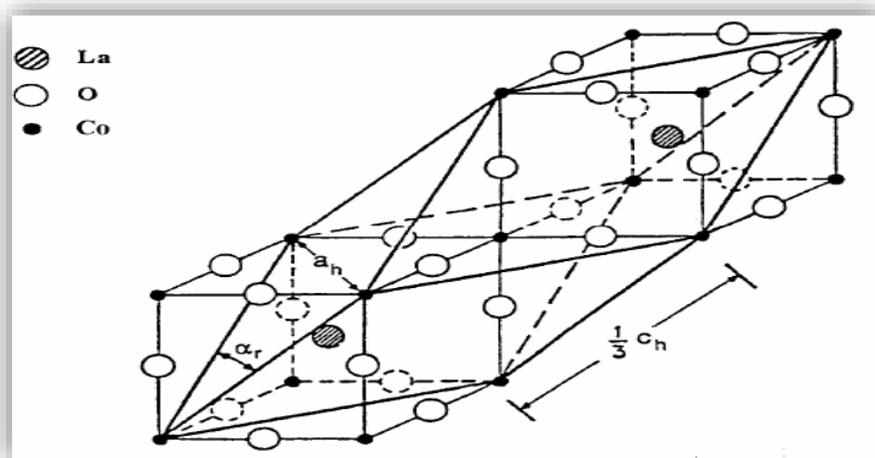


Figure I.6 : Maille rhomboédrique de l'oxyde mixte LaCoO_3 .

I.2.4.3. Pérovskite Orthorhombique :

La structure GdFeO_3 est probablement la meilleure illustration des pérovskites orthorhombiques déformées, son groupe spatial est $Pbnm$, ces paramètres de maille sont :

$a = 5:346\text{Å}$, $b = 5:616\text{Å}$ et $c = 7:666\text{Å}$ avec $Z = 4$ Ce dernier est lié à la grille des pseudo-blocs :
 $a \sim b \sim p \sqrt{2a'}$ et $c \sim \sqrt{2a'}$ [18].

Dans cette structure, l'octaèdre de FeO_6 est déformé et de plus, le polyèdre GdO_{12} est sévèrement déformé, indiquant une coordination (8+4).

D'autres matériaux qui adoptent cette structure de déformation orthorhombique sont NaUO_3 , NaMgF_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 , etc [20].

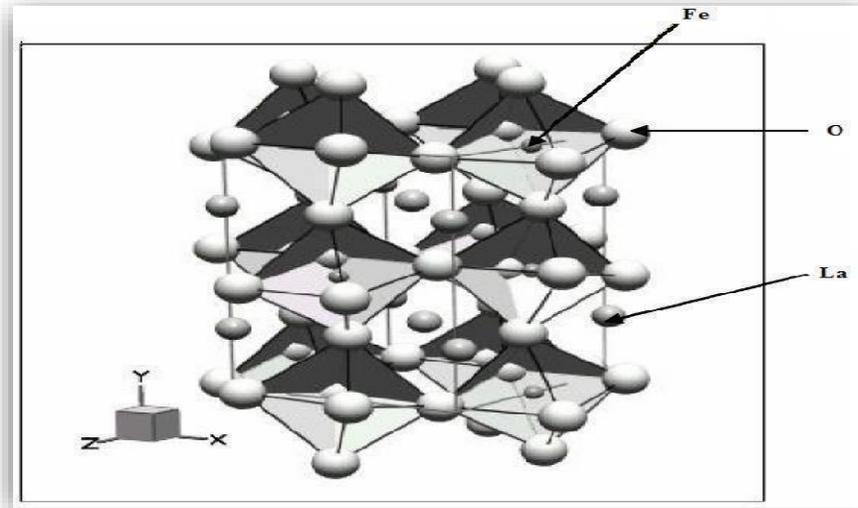


Figure I.7 : Vue stéréographique de la structure de LaFeO_3 .

I.2.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 , CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.). Le triplisme a été rapporté dans plusieurs cas. Cependant, dans de nombreux cas, ces grilles se sont avérées être des pseudo-grilles de véritables multigrilles. Par exemple, les phases de type GdFeO_3 sont souvent classées selon un pseudo-réseau monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [18].

I.2.4.5. Polymorphisme :

Comme mentionné précédemment, un grand nombre de matériaux pérovskites présentent une variété de modifications polymorphes. Certains d'entre eux sont très importants pour ces propriétés physiques et leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 , les transitions suivantes sont observées avec l'augmentation de la température :

Rhomboédrique ↔ orthogonale ↔ tétragonale ↔ cubique

Ces transitions de phase sont réversibles, et tous ces polymorphes ont une cellule unitaire pseudo cubique $\sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à des températures plus basses [18].

I.2.5. Propriétés des matériaux pérovskite et leurs applications

I.2.5.1. Propriétés électriques :

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Ils sont utilisés dans la mémoire, les condensateurs, les dispositifs à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultra-rapide (train à sustentation magnétique) [21].

Ce sont des supraconducteurs à des températures relativement élevées, ils convertissent la pression mécanique ou l'énergie électrique (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement de résistance électrique (magnétorésistance) lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. De nombreuses études électrochimiques d'électrodes à base de ces oxydes ont été réalisées en milieu aqueux. Ils révèlent un rôle électro catalytique important dans la réaction de l'électrode à oxygène à température ambiante [22].

Ces matériaux très prometteurs sont de plus en plus utilisés dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites sont presque universellement utiles car leurs propriétés peuvent être modifiées dans une très large gamme. C'est pourquoi on les appelle aussi caméléons chimiques [23].

I.2.5.2. Propriétés catalytique :

Un catalyseur est une substance qui participe à une réaction mais qui reste inchangée à la fin de la réaction. Il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction chimique finale. Les catalyseurs peuvent être des métaux, des oxydes, des bases, des sels, etc., qui sont introduits dans le milieu réactionnel en petites ou très petites quantités [24].

I.2.5.3. Propriétés électrochimiques :

De nombreuses études électrochimiques sur le dégagement et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été réalisées en milieu aqueux alcalin. Ils révèlent un rôle électro catalytique important dans les réactions d'évolution et de réduction d'O₂ à température ambiante. Ce travail rapporte que le comportement électro catalytique de ces oxydes mixtes est principalement lié aux propriétés électriques du métal de transition et à la composition du matériau d'électrode, la bande

de conduction de l'oxyde doit remplir partiellement l'électrode pour constituer le site d'adsorption, d'autre part D'autre part, les atomes d'oxygène et la substance électro active doivent être élevés [22].

I.2.5.4. Propriétés physiques :

I.2.5.4.1. Ferroélectricité :

Les cristaux ferroélectriques présentent une polarisation spontanée des charges qui peut être contrôlée par un champ électrique externe. Une polarisation spontanée a été observée dans BaTiO₃, LiNbO₃ et KNbO₃ ainsi que dans d'autres pérovskites [25].

I.2.5.4.2. La piézoélectricité :

La piézoélectricité est la propriété de certains objets de se polariser (effet direct) sous l'action d'une force mécanique, et inversement, de se déformer (effet inverse) lorsqu'un champ électrique est appliqué. Il existe de nombreux matériaux piézoélectriques, le plus connu étant le quartz, qui est utilisé dans les montres pour générer des impulsions d'horloge [26].

I.2.5.4.3. Magnétorésistance :

Les pérovskites magnéto résistives changent soudainement de résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Ils sont utilisés sur les bandes magnétiques et les disques optiques [27].

I.2.5.4.4. Supraconductivité :

Les pérovskites supraconductrices sont supraconductrices à haute température. Ils sont utilisés dans les condensateurs, les dispositifs à micro-ondes et l'électronique ultrarapide [27].

I.3. Défauts dans la structure pérovskite :

Les défauts des matériaux pérovskites peuvent être causés par un manque de cations aux sites A ou B, ainsi que par un manque et/ou un excès d'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [28].

I.3.1. Description des défauts dans les cristaux :

En cristallographie, un défaut ponctuel est un défaut dans un cristal qui ne se produit qu'au niveau de nœuds isolés.

I.3.2. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la figure I.8 :

- ❖ **Lacune:** une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- ❖ **Interstitial:** 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 autre sites du même type.
- ❖ **Défauts d'anti-site:** 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 avoir des défauts d'antisite, c'est à dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

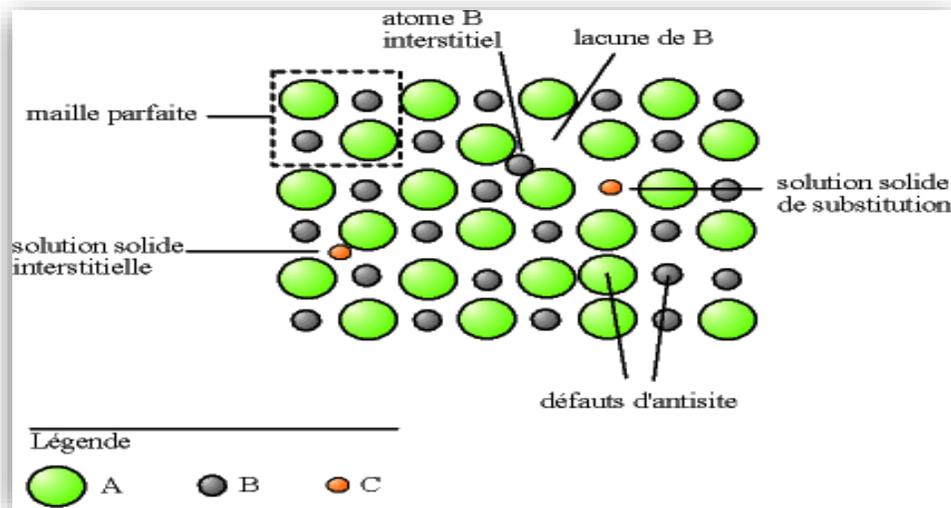


Figure I.8 : Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

I.4. Types des défauts ponctuels

Ils sont divisés en deux catégories : les défauts et les défauts externes.

I.4.1. Les défauts intrinsèques :

Les défauts intrinsèques résultent du fait que certains atomes du réseau n'occupent pas la position attendue.

On peut avoir deux types de défauts intrinsèques associés, que la création d'un défaut entraîne l'autre, par exemple, atome se met en auto substitution et laisse une soit que les défauts s'attirent et s'associent, car ils plus stables par exemple lorsqu'ils créent chacun une charge de l'autre [18].

- **Défauts de Schottky :**

C'est lorsqu'un atome quitte sa position normale pour être placé sur la surface, où il est retiré du solide ; il résulte dans les deux cas une lacune. Dans les solides ioniques la présence de lacunes cationiques la présence de lacunes anioniques; pour assurer la neutralité électrique locale du cristal, ils sont généralement assez proches dans l'espace.

- **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 [18]. Ce dernier peut être créé spontanément par excitation thermique ou par bombardement nucléaire.

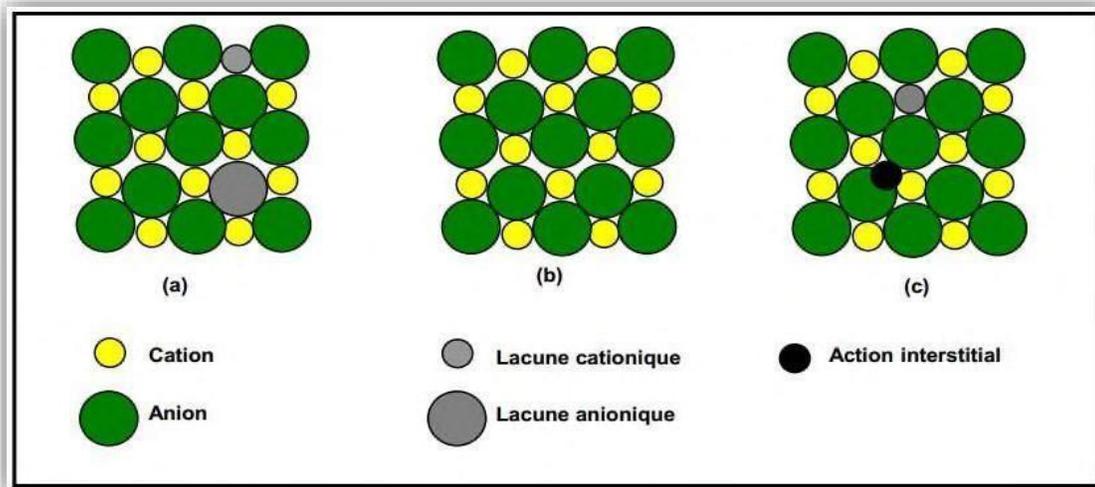


Figure I.9 : Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel.

I.4.2. Les défauts extrinsèques :

Les défauts externes correspondent aux impuretés placées dans le cristal de substitution cristal ou dans l'atome de substitution du réseau ou en position interstitielle [18].

I. 5. Les matériaux semi-conducteurs et l'énergie de gap

I.5 .1. Les matériaux semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs sont des intermédiaires entre les métaux et les isolants. A $T = 0$ K, il se comporte comme un isolant, mais une fois la température élevée, il conduit l'électricité. Contrairement aux métaux, sa conductivité augmente avec la température. La structure de bande est similaire à celle d'un isolant (Figure I.10), avec une largeur interdite mais plus petite séparant les bandes de valence et de conduction. Par exemple, le silicium vaut 1,17 eV et GaAs vaut 1,52 eV.

A $T = 0$ K la plus haute bande d'occupation autorisée est complètement remplie : c'est la bande de valence. La bande vide autorisée la plus basse est la bande de conduction, qui est vide à $T=0$ K. Lorsque la température augmente, l'énergie thermique du mélange excite un grand nombre d'électrons pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Puisqu'il n'est pas entièrement rempli, si la conduction applique un champ électrique.

A cette conduction d'origine électronique s'ajoute la conduction des trous, qui sont des vides laissés par les électrons dans la bande de valence. Pour les semi-conducteurs, plus le nombre d'électrons dans la bande de conduction est élevé, c'est-à-dire plus la vitesse est élevée, plus la conductivité est élevée [29].

Il existe deux types de semi-conducteurs, l'un est un semi-conducteur pur, l'autre est un semi-conducteur intrinsèque et l'autre est un semi-conducteur dopé, appelé semi-conducteur extrinsèque.

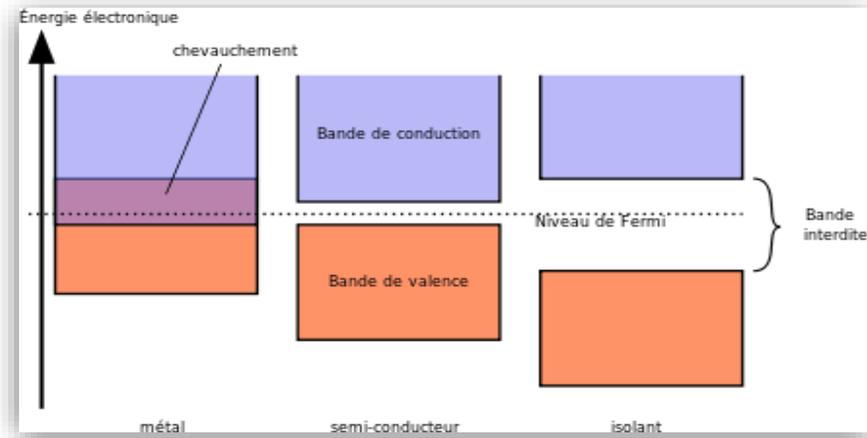


Figure I.10 : Structure des bandes

a. Semi-conducteur intrinsèque :

Si le cristal est si pur que la contribution des impuretés à la densité de porteurs est négligeable, on l'appelle un semi-conducteur intrinsèque. Dans le cas intrinsèque, les électrons de la bande de conduction ne peuvent provenir que de niveaux de bande de valence précédemment occupés, laissant des trous derrière eux. Par conséquent, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence [30].

$$n_c(T) = p_v(T) \equiv n_i(T)$$

b. Semi-conducteur extrinsèque :

Les semi-conducteurs extrinsèques sont des semi-conducteurs intrinsèques dopés avec des impuretés spécifiques qui confèrent des propriétés électriques adaptées au domaine d'utilisation du matériau. L'introduction de ces dopants perturbe la bande interdite et crée des états accessibles au sein de ces bandes, rendant la bande interdite plus transparente. Selon le type de dopage, deux types de semi-conducteurs peuvent être distingués [31] : le type N et le type P (figure I.11).

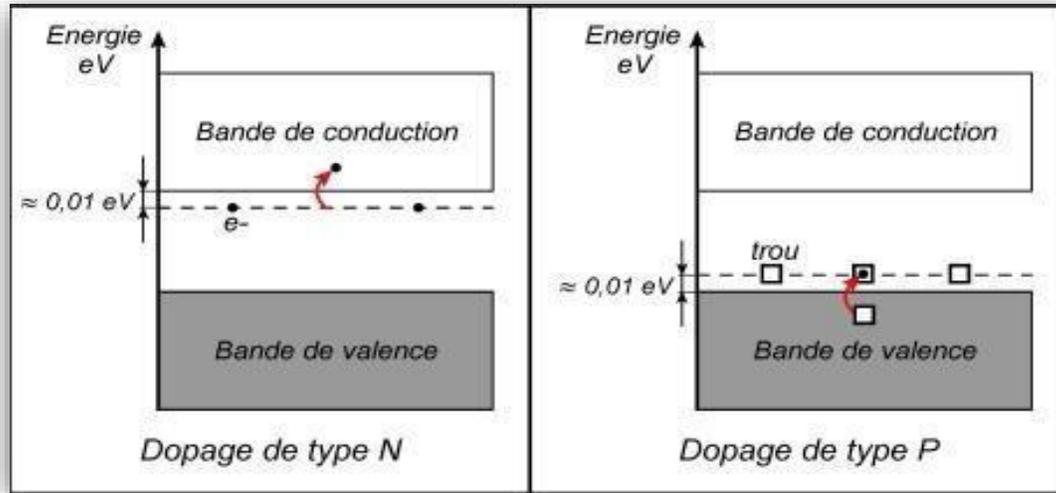


Figure I.11 : dopage de type N et de type P.

I.5.2. L'énergie de gap :

La différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction est appelée écart d'énergie. C'est la majeure partie du matériau semi-conducteur où l'entrefer détermine de nombreuses propriétés électroniques ou optiques [29].

L'énergie de la bande interdite est la différence entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction d'un isolant ou d'un semi-conducteur. Lorsque la bande de conduction est vide, la bande de valence est complètement remplie d'électrons. Cependant, une fois que les électrons de la bande de valence gagnent suffisamment d'énergie, ils peuvent atteindre la bande de conduction. La conductivité des semi-conducteurs est étroitement liée à l'énergie de la bande interdite.

A température nulle, la bande de valence d'un semi-conducteur est la dernière bande occupée par les électrons. La bande de conduction est la première bande vide à température nulle. La bande interdite est l'énergie minimale qui sépare la bande de valence de la bande de conduction. Elle dépend de la température et varie d'environ 10 % entre 0 K et la température ambiante. Il existe deux sources principales de cette dépendance :

- ❖ La dilatation thermique du réseau modifie le potentiel périodique, modifiant ainsi la structure de bande et la valeur de l'écart.

- ❖ Les vibrations du réseau, puisqu'elles dépendent de la température et modifient également la structure des bandes, modifiant ainsi la valeur de l'écart.

Ces deux effets sont d'amplitude comparable et conduisent à un changement linéaire de T , sauf à basse température où ce changement est quadratique. Ainsi, pour le silicium, on a $E_g (T = 0) = 1,17$ eV et $E_g (T = 300 \text{ K}) = 1,12$ eV, avec une variation linéaire au-dessus de 200 K [29].

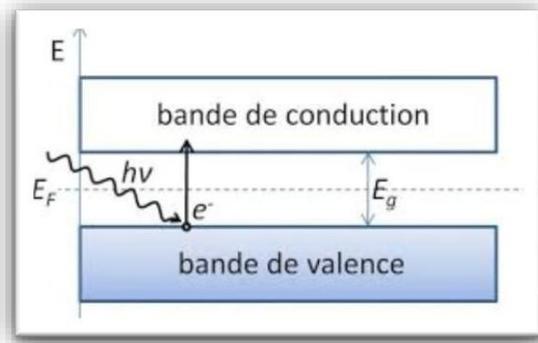


Figure I. 12 : L'énergie de gap d'un semi-conducteur.

Références bibliographiques

- [1] N.Khellaf, (2018), Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photo catalyseur composite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3 / \text{TiO}_2$ vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1.
- [2] R.Djenhi, F.Chouikh, (2007), Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddlesden-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.
- [3] T.Khelifi, (2017), synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$. Application : capteur d'humidité, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [4] F. Marlec, (2018), Nouveaux matériaux pérovskites ferroélectriques: céramiques et couches minces issues de la solution solide $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1.
- [5] H.Zhu, P.Zhang, S.Dai, (2015). Recent advances of lanthanum-based perovskite oxides for catalysis. *ACS catalysis*, 5(11), 6370-6385.
- [6] T. (Ed.). Ishihara, (2009), Perovskite oxide for solid oxide fuel cells, Springer Science & Business Media.
- [7] E.Grabowska, (2016). Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 186, 97-126.
- [8] J. Lelièvre, (2017). Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type $(A, A')(B)\text{O}_3$ et $(A, A')(B, B')\text{O}_3$, Thèse de doctorat en Sciences en Matériaux céramiques et traitements de surface, Université de Limoges France.
- [9] F. BOUKHTACHI, S. SAID, (2020), préparation et caractérisations de matériaux oxydes type pérovskites à base de nikel et d'alcalino-terreux, Mémoire de Master, Université Saad Dahlab, Blida 1, p5.
- [10] J.Shi, L. Guo, (2012). ABO₃-based photocatalysts for water splitting, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(6), 592-615.
- [11] M. Allain, (2014), Croissance et études de films minces et d'hétérostructures d'oxydes pérovskites réalisés par dépôt laser pulsé, Thèse de doctorat en Sciences en physique (2014), Université de Versailles Saint-Quentin.
- [12] Pauling, (1967). The nature of chemical bonds. Cornell University Press, New- York, p. 267.

- [13] Y. Sayah, N. Zeghdoud, (2020), Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ (M= Na), Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, p 6-7.
- [14] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf,... & D. D. Sarma, (2003), Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 (A= Sr, Ba, and Ca), Physical Review B, 68(14), 144431.
- [15] J.B. Goodenough, J.L. (1970), Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related Compounds, Landolt-Bornstein Tabellen Serie III/4a, SpringerVerlag, Berlin.
- [16] B. Viswanathan, V .Suryakumar, B. Venugopal, S. H. Roshna, & N. Hariprasad, (2019), Perovskite Materials an Introduction, Hariprasad national centre for catalysis research department of chemistry Indian institute of technology madras
- [17] E. J. Baran, P. J. Aymonino, (1968, January). Some remarks on influence of cation on vibration of inorganic oxoanions, In Anales de la Asociación Química Argentina (Vol.56, p.11). Asociación Química Argentina.
- [18] I. Bourih, S. Bourih, (2020), Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte de type $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, p 10-11.
- [19] P.M.Racah, J.B.Goodenough, (1967), First-Order Localized-Electron \rightleftharpoons Collective-Electron Transition in LaCoO_3 , Physical Review, 155(3), 932.
- [20] O.MDller, R.Roy, (1974), Crystal chemistry of non-metallic materials, In The Major Ternary Structural Families, Springer-Verlag New York, (Vol. 4, p. 143).
- [21] N. OGBI et K. MEKIHHEL, (2020), «Caractérisation physicochimique d'un oxyde pérovskite», Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [22] S. SALMI et S. Benchaabane, (2019), «Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite LaFeO_3 », Mémoire de Master, Université de Mohamed Boudiaf –M'Sila.
- [23] M. LEBID, (2012), « Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [24] I. TINA et Z. LAKHDARI, (2020), «Étude de la Déficience Cationique Sur Le Comportement Electro –Catalytique d'un Oxyde de Structure Pérovskite», Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [25] I. AMIOUR, (2021), Elaboration et caractérisation des oxydes de type pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8), Mémoire de Master, UNIVERSITE DE JIJEL, p18.

- [26] W. HASNI, (2016), « Le multiferroïsme dans les pérovskites à base des terres rares : Étude de premier principe », Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès.
- [27] R. HASSENI, (2014), « Effet de température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [28] O. Mdlle, R. Roy, (1974), Crystal chemistry of non-metallic materials. In The Major Ternary Structural Families, Springer-Verlag New York, (Vol. 4, p. 143),
- [29] Ch. NGÔ et Hélène NGÔ, (2012), Physique des semi-conducteurs-4e édition, Dunod.
- [30] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, (2002), « Physique des solides », Ed EDP Science, France.
- [31] F. Lévy, (1995). Physique et technologie des semiconducteurs, PPUR presses polytechniques, (Vol. 18).

Chapitre II

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

II.1- Méthodes de préparation des oxydes mixtes :

II.1.1. Introduction :

La chimie du solide offre diverses méthodes de préparation de catalyseurs à base d'oxydes mixtes (spinelles, pérovskite, pyrochlore, etc.). Les performances catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, et le but est également d'augmenter leur surface spécifique, leur conférant ainsi une activité catalytique plus élevée par effets géométriques. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse d'oxydes mixtes ; telles que les méthodes sol-gel, les méthodes d'hydrolyse à la flamme, les méthodes de Co-précipitation, les méthodes de synthèse en phase solide, etc. etc. [1]. Dans ce travail nous utiliserons la méthode "Sol Gel".

II. 1.2. Voie sol-gel :

II.1.2.1. Description du procédé :

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps [2,3]. La technologie sol-gel est un procédé de production de matériaux capables de synthétiser des verres, des céramiques et des composés organo-minéraux hybrides à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Le procédé se déroule dans des conditions chimiques dites douces, à des températures nettement inférieures à celles des voies de synthèse classiques. Le procédé peut être utilisé dans divers domaines, tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux ultra poreux, mais son application principale se situe dans la réalisation de dépôts en couches minces.

II.1.2.2. Principe du procédé sol-gel :

La préparation des matériaux par voie sol-gel au laboratoire doit passer par les étapes suivantes (figure II.1) :

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

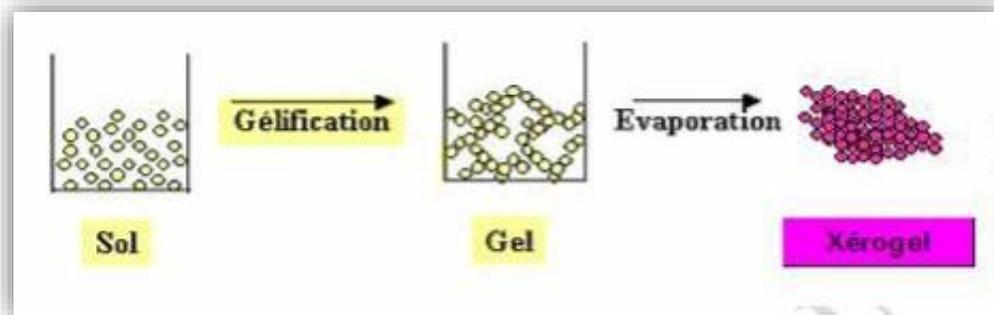


Figure II.1 : Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel

Afin d'obtenir une poudre cristallisée, le xérogel doit passer au traitement thermique [4,5].

II.1.2.3. Les étapes de la réaction Sol-Gel :

❖ La synthèse du « sol »

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide. A température ambiante, ce "sol" est synthétisé en ajoutant de l'eau à une solution organique acide ou basique contenant des précurseurs, c'est la réaction d'hydrolyse. Il gonfle ensuite en un réseau tridimensionnel de viscosité infinie appelé "gel" par une réaction de condensation.

Réaction d'hydrolyse



❖ La formation du « gel »

Un gel est défini comme un système diphasique (biphasé) dans lequel un réseau solide piège les molécules de solvant (eau, alcool). Si le liquide est de l'eau, nous parlons d'un aqua-gel ou d'un hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel.

Réaction de Condensation-polymérisation



II.1.2.4. Le séchage :

Le matériau est obtenu à partir du gel, qui passe par un processus de séchage qui consiste à extraire le solvant du réseau polymère. Ce séchage peut entraîner une perte de volume. Lorsque le gel prend,

l'alcool ou l'eau doit s'échapper en même temps. Le mécanisme d'évaporation est dû aux pores et canaux du matériau sol-gel poreux. Il existe différentes méthodes de séchage pour obtenir différents types de produits :

- ❖ **Xérogel** : Il s'agit d'un séchage classique (évaporation normale) entraînant une perte de volume de 5% à 10%.
- ❖ **Aérogels** : Le séchage dans des conditions supercritiques (haute pression dans un autoclave) entraîne peu ou pas de retrait volumique.

Le matériau final a des formes très différentes à partir d'une même solution et dépend du mode de séchage du gel. Le gel produit un aérogel, une structure très ouverte, avec une grande porosité, pour un séchage supercritique. Dans le cas d'un séchage classique, le liquide, résiduel des forces capillaires est important conduisant à une grande porosité et in fine à la formation vitreuse. On obtient ainsi du « Xérogel » [6].

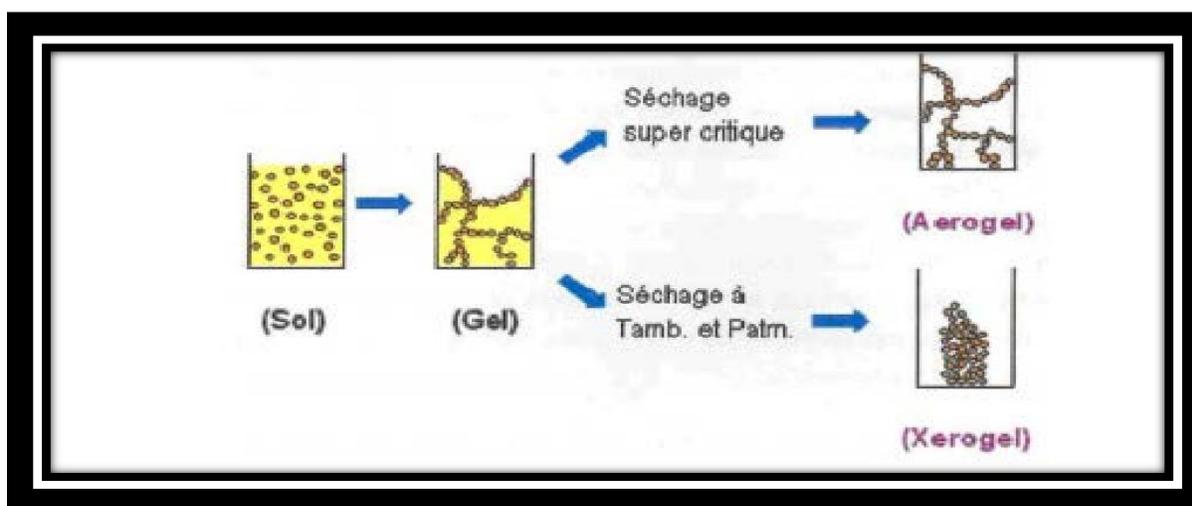


Figure II.2 : Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage [7].

II.1.2.5. Catégories du procédé sol-gel :

Par voie sol- gel sont classés deux catégories : la voie Polymère et la voie alcoxyde [5].

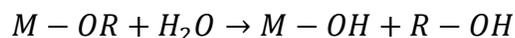
✓ **a) La voie polymère:**

Ce procédé correspond à un brevet déposé par Pécini en 1967 [8]. Cela implique l'incorporation de métaux le long de chaînes polymères organiques. Obtention de polymères « chélatants » (par estérification dans le brevet original) qui complexent de manière aléatoire des cations métalliques sur les chaînes polymères, permettant d'obtenir une homogénéité à l'échelle moléculaire, ce qui facilite l'apparition de l'aspect recherché de la phase oxyde.

✓ **b) La voie alcoxyde:**

Les précurseurs sont, dans ce cas, des alcoxydes de formule $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et OR est un groupement alcoxy avec R une chaîne alkyle. Cette voie met en œuvre un mécanisme d'hydro condensation des précurseurs. Il se décompose en deux étapes qui sont simultanées voire même compétitives : l'hydrolyse et la condensation :

✓ **L'hydrolyse :** de l'alcoxyde forme un hydroxyalcoxyde :



C'est une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur un atome de métal. Les molécules d'alcool sont éliminées par réarrangement électronique et formation de groupes hydroxyle (-OH). L'hydroxyalcoxyde formé est instable et peut subir une étape de condensation.

✓ **La condensation :** Rendue possible grâce à l'hydrolyse de l'alcoxyde peut se dérouler selon trois mécanismes :

-Condensation par alcoxylation (avec des hydratations) :



-Condensation par oxolation (avec désalcoxylation) :



- Condensation par ololation (avec formation de ponts hydroxo) :



✓ Matières premières :

Ils sont composés d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Les poudres idéales peuvent être décrites comme étant formées de petites particules (environ 1 μm), de forme régulière et avec une distribution de taille très étroite. Vérifiez la pureté et la pureté de tout ajout. Un problème majeur des matières premières de base sous forme de poudre est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis d'autres matériaux, l'histoire thermique du matériau jouant alors un rôle très important.

✓ Mélange, Broyage :

La création d'un solide à structure pérovskite comporte plusieurs étapes cruciales dont l'une est particulièrement importante. Cette étape essentielle est responsable de l'obtention d'une répartition homogène des précurseurs. Pour ce faire, les poudres sont pesées en fonction des quantités stœchiométriques décrites par l'équation de réaction.

✓ Calcination :

Pour cela, les matériaux peuvent être soumis à un cyclage thermique sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont réagir et former la phase souhaitée par le phénomène de diffusion dans la phase solide. Au cours de cette réaction, du dioxyde de carbone ou du dioxyde d'oxygène et éventuellement une petite quantité de vapeur d'eau sont libérés [9].

II.1.2.6. Les paramètres influençant la synthèse sol-gel sont: [10]

- ✓ la nature du métal (coordination, charge)
- ✓ la nature du solvant
- ✓ la nature de l'atmosphère réactionnelle
- ✓ la catalyse acido-basique
- ✓ la température de réaction
- ✓ le temps de réaction
- ✓ **Influence de l'eau :**

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et la morphologie finale du matériau. Dans des conditions acides, la vitesse de réaction est d'ordre zéro (et donc indépendante) liée à la concentration en eau et à la catalyse basique [9].

- Autres recherches [10]. Il a été démontré que la concentration en eau a un effet sur la cinétique du procédé sol-gel sous catalyse acide. Le temps de congélation est d'abord réduit au minimum puis augmenté en fonction de la quantité d'eau introduite.

II.1.2.7. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel :

II.1.2.7.1. Les avantages :

Parmi les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel [11,12] :

- Obtention des poudres fines.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- La haute pureté
- L'homogénéité des produits finaux (car les réactifs sont mélangés aux niveaux moléculaire).
- La fabrication des matériaux à différentes formes physiques.
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol.

II.1.2.7.2. Les inconvénients :

- Le cout élevé pour la majorité des précurseurs.
- Le temps du procédé est long (la durée d'obtention des gels peut varier d'heures à des jours).
- La production est volatile
- Un retrait du gel important lors du séchage.

II.2. Techniques de caractérisations

II.2.1 Diffraction des rayons X - Méthode des poudres :

II.2.1.1. Appareillage et principe :

Bruit L'irradiation par rayons X est une méthode très utile pour étudier les solides cristallins. En utilisant cette technique, on peut obtenir une structure, une texture et une composition. Pour l'échantillon de poudre, on considère un très grand nombre de cristaux avec une orientation aléatoire. La condition de diffraction est remplie si certains cristaux sont orientés de telle sorte que le faisceau

incident des rayons éclairant un ensemble de plans sous l'angle d'incidence Bragg ce produit un nième ordre de réflexion :

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé $\theta - 2\theta$ [13]. L'ensemble du dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac –AT.



Figure II.3: diffractomètre de type D8 Advance- Brucker

II.2.1.2. Analyse des spectres de diffraction de rayons X :

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

- 1. La position :** la détermination des positions des raies permet de la phase cristalline et le calcul de ses mailles.
- 2. La forme :** la forme des rayons donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- 3. L'intensité relative :** la détermination des intensités relatives des rayons de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [14].

Les modèles sont déterminés en comparant le tracé de test avec le diagramme de référence formant le fichier standard. JCPDS (Joint Commuté For Powder Diffraction Standards) [15].

II .2.2. Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier :

II .2.2.1. Principe :

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui émet un rayonnement infrarouge pour l'échantillonnage et mesure la longueur d'onde et l'intensité d'absorption du matériau. La figure (II.6) montre un diagramme schématique d'un spectromètre à transformée de Fourier. Un faisceau infrarouge d'une source à un interféromètre de Michelson modulera chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans un interféromètre, un faisceau de lumière frappe un séparateur. La moitié du faisceau est alors dirigée vers le miroir fixe, et le faisceau restant traverse le séparateur de faisceau et est dirigé vers le miroir mobile. Lorsque les deux faisceaux lumineux se recombinent, l'aspect destructeur ou constructif dépend de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est ensuite réfléchi par deux miroirs vers l'échantillon, où l'absorption se produit. Le faisceau atteint un détecteur et est converti en un signal électrique. Signal du détecteur affichage sous forme d'interferogramme, c'est-à-dire de signature en fonction de l'intensité la position du miroir [16].

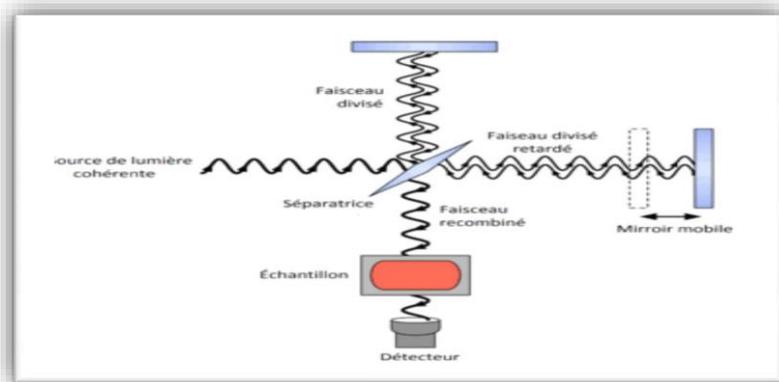


FIGURE II .4 : Schéma présentant le principe d'IR.

II .2.2.2. L'analyse des spectres infrarouge :

Lors de l'analyse de l'échantillon, préparer un mélange de poudre 0,001 g et KBr 0,2 g. Sous pression, des particules translucides se forment, qui sont ensuite analysées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier. Des modes vibrationnels spécifiques et des propriétés de liaisons chimiques seront formés par le rayonnement infrarouge. Le rayonnement incident pénètre dans les particules, on va donc transporter ce phénomène à travers l'échantillon conduisant à l'identification d'espèces chimiques [17]. Les modes de vibration rencontrés sont :

- ✓ Vibrations de valence ou d'élongation (Fig. II.7) : vibrations entre deux atomes dues aux variations de la distance interatomique le long de l'axe de la liaison au cours desquelles [18].
- Vibration de déformation angulaire (Figure II.7) : Lors d'une vibration, deux maillons adjacents forment des angles différents.
- ✓ Vibrations de déformation : vibrations dans des plans symétriques (basculement) et asymétriques (ciseaux) Symétrie non plane (basculement) et asymétrie (torsion).

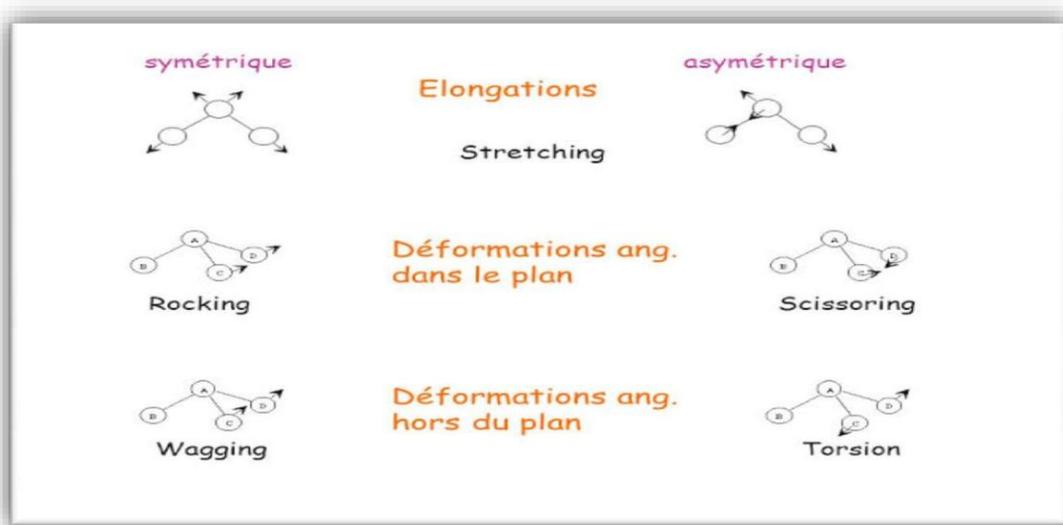


FIGURE II 5: vibration de valence / La vibration de déformation.

II 2.2.3. Appareillage :

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 4000-400cm.



FIGURE II .6: Présentation de l'appareil infrarouge.

II .2.3. Spectroscopie UV visible :

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge (200-800 nm).



Figure II.7. Spectrophotomètre Uv -Visible

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser telles que la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique des oxydes produits par la voie sol-gel citrate. Le principe de la technique repose sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine ultraviolet et visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie, passant d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur [17]. Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV/Vis du Laboratoire de chimie moléculaire et de recherche environnementale du LCME (Fig. II.9).

II.2.3.1. L'énergie de gap :

L'énergie directe de la bande interdite peut être déduite des mesures d'absorption (correspondant à l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction). En traçant :

$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu) \text{ D'où :}$$

α : coefficient d'absorption du matériau,

h : la constante de Planck.

$\sigma = c$ (vitesse de la lumière) / λ (Longueur d'onde).

Une courbe est obtenue à partir de laquelle la valeur de l'énergie de l'entrefer peut être extraite en extrapolant la partie linéaire de la courbe (Figure II.10) [17].

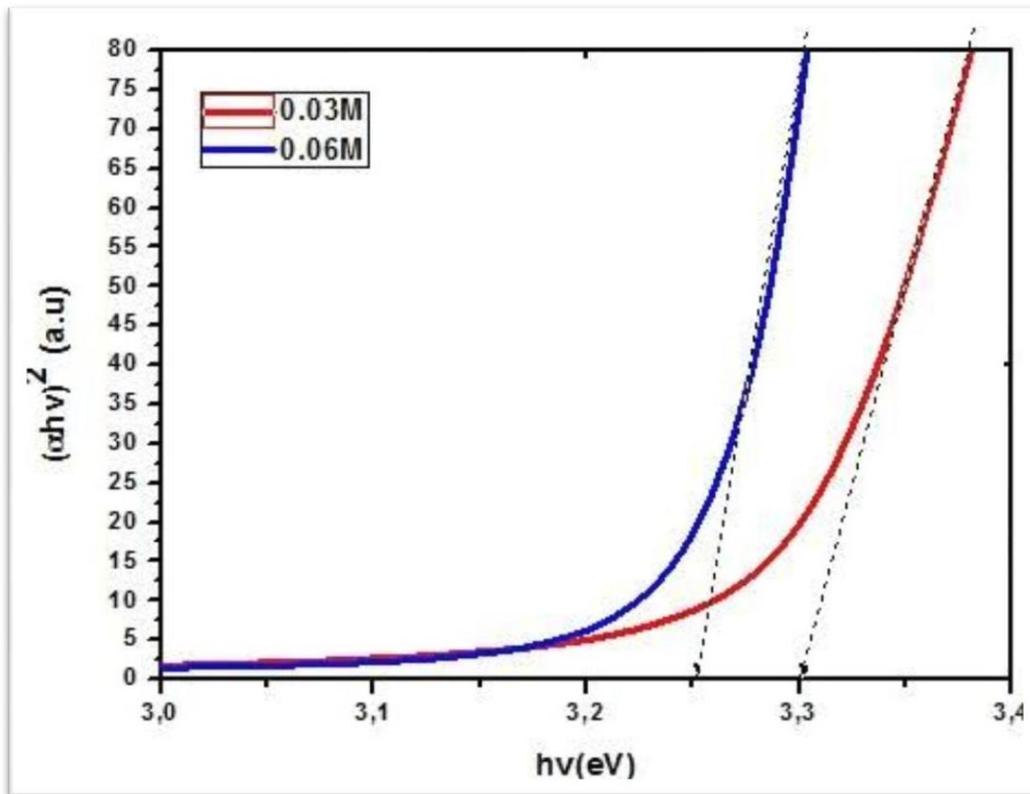


Figure II.8: Courbe $(\alpha h \nu)^2 = f(h \nu)$ pour la détermination du gap optique.

Références bibliographiques

- [1] Y. Bouznit, (2007), Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane, Mémoire de fin d'étude, université de Jijel.
- [2] J. J. Ebelmen, (1846), Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether. Liebigs Ann, Chem, 57, 319-355.
- [3] W. Geffcken, E. Berger, (1939). Verfahren zur Änderung des Reflexionsvermögens optischer Gläser, Deutsches Reichspatent, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena, 736(411), 2.
- [4] D.S. Bae, K.S. Han, S.H. Choi, (1998), Preparation and thermal stability of doped TiO₂ composite membranes by the sol-gel process, Solid state ionics, 109(3-4), 239-245.
- [5] I. Bourih, S Bourih, (2020), Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte de type LaCo_{1-x}Al_xO₃, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [6] <https://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologiesprocedes/304-sol-gel-un-procede-issu-de-la-chimie-douce>.
- [7] https://elearning.univannaba.dz/pluginfile.php/41371/mod_resource/content/1/cours_Elaboration%20des%20mat%C3%A9riaux_Partie_3.pdf.
- [8] M.P. Pechini, (1967), Washington, DC: US Patent and Trademark Office, US patent, (3.330), 697.
- [9] A.C. Pierre, (1992), Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima. Paris.
- [10] C.J. Brinker, G.W. Scherer, (1990), Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, New York.
- [11] Benchouk, A. (2008). CEpoxydation du cyclohexane par le 2% TiO₂-SiO₂, Mémoire de master, Université Abou -Bakr Belkaid – Tlemcen.
- [12] Hassanine, G. Hassani, (2018), ASynthèse, caractérisation et propriétés photocatalytiques d'un composite à base de Fer et Bismuth BiFeO₃-Bi₂O₃, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [13] R. Ouahes, (1984), Eléments de radiocristallographie, Office des publications universitaires.
- [14] Première école Marocaine de cristallographie EMC1, cours et travaux pratiques, 29 janvier-1 Février (2002) Université Cadi Ayyad, Marrakech.
- [15] Powder Diffraction File PDF data base sets, (1994), JCPDS, International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A, U.S.A.

[16] L. Chebil, (2006), Acylation des flavonoïdes par les lipases de *Candida antarctica* et de *Pseudomonas cepacia*: études cinétique, structurale et conformationnelle (Doctoral dissertation, Thèse en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'institut national polytechnique de Lorraine. INPL, Nancy).

[17] T. Mebarki, I. Bahri, (2022), Synthèse par voie Sol gel et Etude d'énergie de Gap des oxydes pérovskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{ZnXO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra.

[18] J.L.Bonardet, J. Fraissard, (2003), L'indispensable en liaisons chimiques: classes préparatoires, 1er cycle universitaire scientifique, IUT de chimie, ISBN : 2749500559.

Chapitre III

*Synthés et techniques
de caractérisation des
poudres*

III.1. Introduction

Le procédé sol-gel correspond à l'acronyme de "solution-gélation" et est similaire au procédé utilisé par les chimistes pour créer des matériaux polymères. Plus précisément, des réseaux d'oxydes macromoléculaires seront générés lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt des gels n'est pas seulement lié à leurs propriétés physico-chimiques, mais surtout aux importantes possibilités offertes par l'état colloïdal dans le domaine du développement des matériaux [1].

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode sol-gel pour élaborer les poudres du matériau. $CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$ et $CeNi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ Ces poudres sont caractérisées en utilisant Spectroscopie UV-Visible, FT-IR.

III.2. Protocole de synthèse

Pour la préparation d'oxyde mixte de type pérovskite $CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$ et $CeNi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$, on a utilisé le procédé sol-gel méthode citrate

III.2.1. Les réactifs utilisés :

Les réactifs utilisés pour la synthèse des solutions solides sont listés dans le tableau III.1. Le tableau montre la formule chimique, la masse molaire, la pureté et la source des différents réactifs utilisés dans la synthèse.

Tableau III.1: Caractéristiques des produits de départs.

	Les réactifs	Degré de pureté	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.99%	434.23	Biochem chemophama

	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98%	290.8	Biochem chemophama
	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99,0%	404	Biochem Chemophama
	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99,0%	291.03	Biochem chemophama
	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99.5%	210.14	Biochem chemophama

Les quantités choisies des sels précurseurs pour 1mol sont résumées dans le tableau III.2 et III.3.

Les masses en grammes					
Oxydes	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
$CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$	4.342	2.326	/	0.582	4.203
$CeNi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	4.342	2.326	0.808		4.203

Tableau.III.2: Quantités des poudres en gramme.

Oxydes	Volume d'éthanol (ml)				
	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇ . H ₂ O
CeNi _{0.8} Co _{0.2} O ₃	21.71	11.63	/	2.91	21.015
CeNi _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	21.71	11.63	4.04	/	21.015

Tableau.III.3 : Volume en ml d'éthanol pour dissoudre les poudres

III.2.2. Description des étapes de préparation

❖ Pérovskite CeNi_{0.8}Co_{0.2}O₃

Peser les poudres [Ce(NO₃)₃.6H₂O], [Ni(NO₃)₂.6H₂O] et [Co(NO₃)₂.6H₂O] et les dissoudre séparément dans l'éthanol sous agitation magnétique. Mélange dans un seul bécher (250ml) Lorsque les réactifs de la solution sont complètement uniformes, plonger le bécher dans un bain-marie, maintenir la température du bain-marie entre 75-85°C et maintenir l'agitation pour assurer la complexation des cations. Ajouter goutte à goutte de l'acide citrique dissous dans de l'éthanol (utilisé comme agent complexant) et obtenir un liquide visqueux (gel) après 3 heures. Pour éliminer l'éthanol résiduel, placez le gel dans une étuve à 100°C pendant 24 heures. Ensuite, le solide résultant (xérogel) a été broyé en une poudre fine pendant 15 min

Enfin calcinée dans un four à T = 550°C à une vitesse de chauffage de 5°C/min pendant 6 heures.

Réactifs	Préparation des précurseurs	
Cerium (III) nitrate Hexahydrate		 
	4.342 g dans 21.71 ml de l'éthanol	
Nickel (II) nitrate		 
	2.326 g dans 11.63 ml de l'éthanol	
Cobalt(II) nitrate hexahydrate ar		 
	0.582 g dans 2.91 ml de l'éthanol	
Acide citric monohydrate		 
	4.203 g dans 21.015 ml de l'éthanol	

Tableau.III.4: Étapes préliminaires de préparation $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$



Les précurseurs en solution



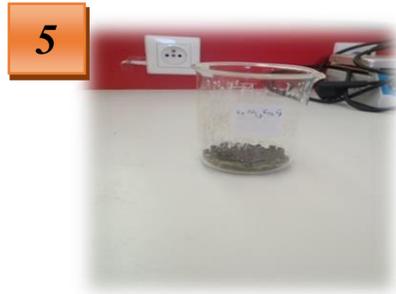
Agitation sous chauffage à 85°C



Formation du gel



Séchage 24 h à 100 °C



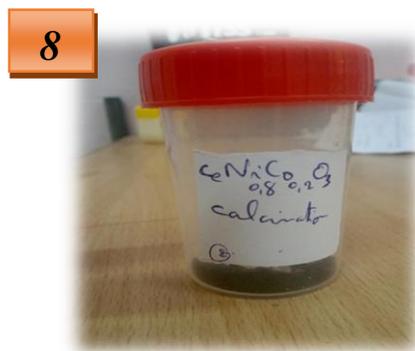
Obtention du produit après le séchage



Broyage 15 min



Calcination à 550°C (6h)



Produit final
 $CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$

Figure III.1 : Différentes étapes de préparation de la poudre $CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$ par méthode sol-gel.

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des poudres $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ est représenté sur la figure III.2.

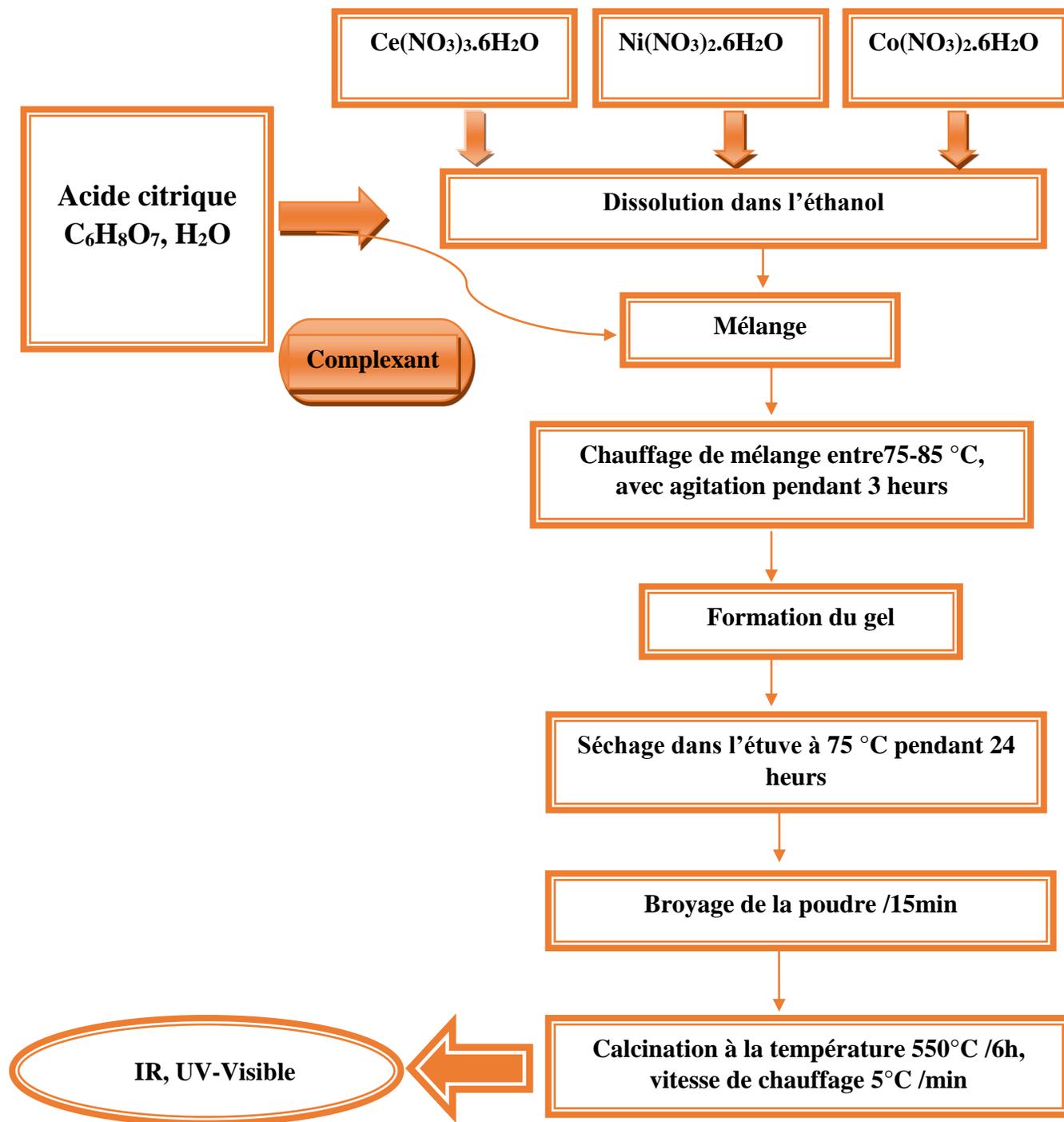


Figure III.2: Organigramme résumant la méthode d'élaboration de poudre d'oxyde $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ par la méthode sol gel.

❖ Pérovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

Pour la préparation de la pérovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, nous avons utilisé les mêmes étapes que celles citées précédemment. Les selles précédemment. Peser les poudres $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ et les dissoudre séparément dans l'éthanol sous agitation magnétique. Mélange dans un seul bécher (250ml) Lorsque les réactifs de la solution sont complètement uniformes, plonger le bécher dans un bain-marie, maintenir la température du bain-marie entre $75\text{-}85^\circ\text{C}$ et maintenir l'agitation pour assurer la complexation des cations. Ajouter goutte à goutte de l'acide citrique dissous dans de l'éthanol (utilisé comme agent complexant) et obtenir un liquide visqueux (gel) après 3 heures. Pour éliminer l'éthanol résiduel, placez le gel dans une étuve à 100°C pendant 24 heures. Ensuite, le solide résultant (xérogel) a été broyé en une poudre fine pendant 15 min Enfin calcinée dans un four à $T = 750^\circ\text{C}$ à une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant 6 heures.

Réactifs	Préparation des précurseurs	
Cerium (III) nitrate Hexahydrate		
	4.342 g dans 21.71 ml de l'éthanol	
Nickel (II) nitrate		
	2.326 g dans 11.63 ml de l'éthanol	
Iron (III) nitrate nonahydrate		
	8.08 g dans 4.04 ml d'éthanol	
Acide citric monohydrate		
	4.203 g dans 21.015 ml de l'éthanol	

Tableau.III.5: Étapes préliminaires de préparation $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$



Figure III.3 : Différentes étapes de préparation de la poudre $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ par méthode sol-gel.

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des poudres $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ est représenté sur la Figure III.4

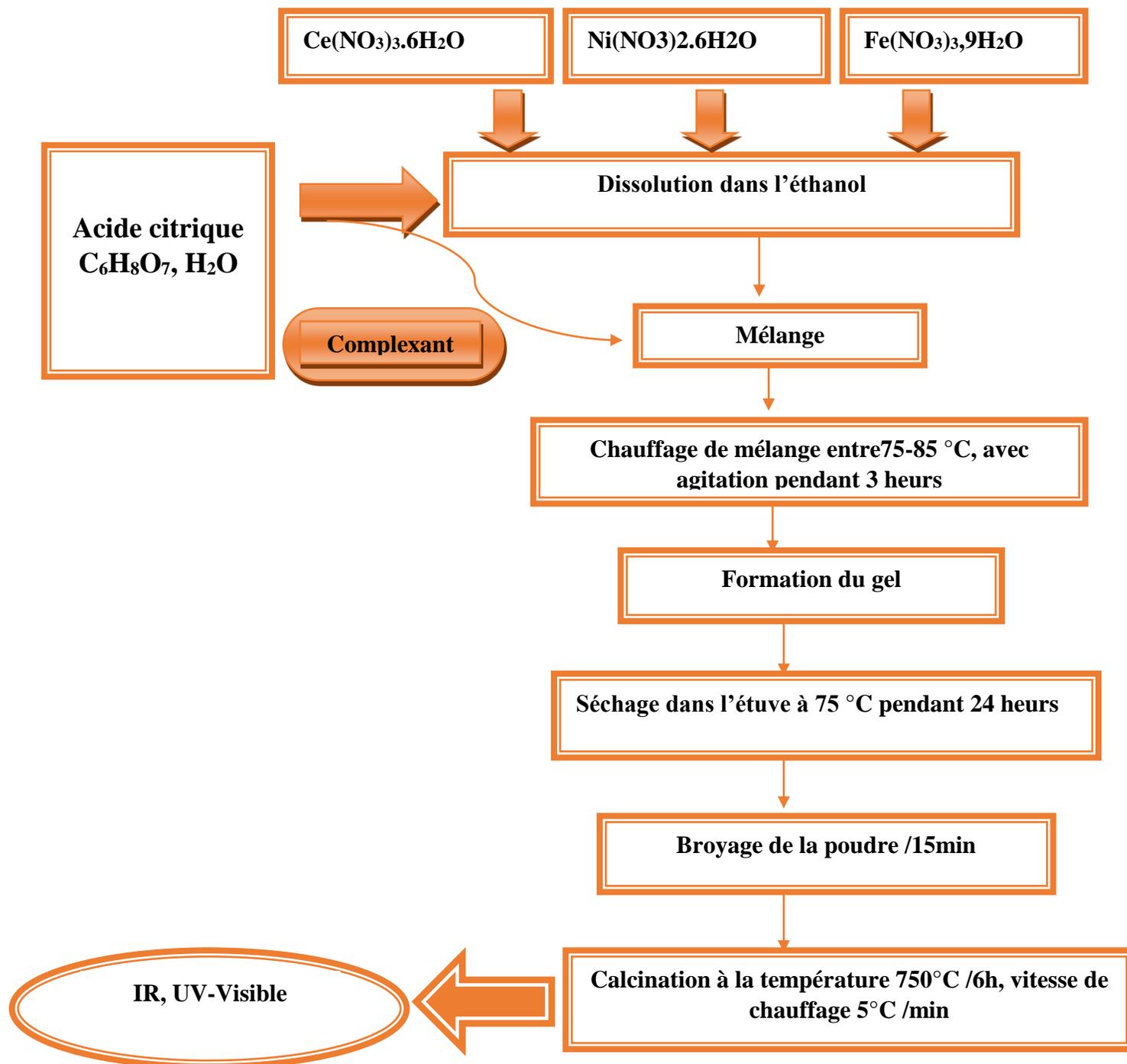


Figure III.4 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration de poudre d'oxyde $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ par la méthode sol gel.

III.2.3. Facteur de tolérance :

Avant de présenter tout résultat de caractérisation, il paraît utile de rappeler un paramètre fondamental : le facteur de tolérance. Rappelons que le facteur de tolérance t peut prédire si une structure pérovskite peut réellement être obtenue. Le tableau III.6 ci-dessous regroupe les valeurs obtenues pour les différents composants étudiés : Composition Facteur de tolérance

Composition	Facteur de tolérance
$\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	0.828
$\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	0.826

Tableau III.6: Récapitulatif des facteurs de tolérance pour les oxydes $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

Les valeurs du facteur de tolérance, calculées à partir des rayons ioniques de Shannon [2] indiquent que les différentes pérovskites envisagées peuvent être obtenues.

III.3. Résultats et discussion

Les techniques de caractérisation effectuée des oxydes pérovskite ($\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$) synthétisés par voie sol-gel dite citrate, sont la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse FTIR afin de vérifier les bandes de vibration des liaisons (M-O) dans l'octaèdre MO_6 de nos oxydes pérovskites [3, 4]. Aussi l'analyse Uv/Vis, afin de déterminer l'énergie de gap optique de chaque échantillon.

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons x (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée seulement pour l'oxyde pérovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$. La figure (III.5) montre le diffractogramme obtenu. D'après des études antérieures [5], cet oxyde ne figure pas dans la base de données HighSchor, et peut être comparé au composé le plus proche. Ces études indiquent aussi que l'oxyde CeNiO_3 cristallise dans le système orthorhombique [5,6]. La taille moyenne des cristallites calculée par la formule de Scherrer est de 17.029 nm.

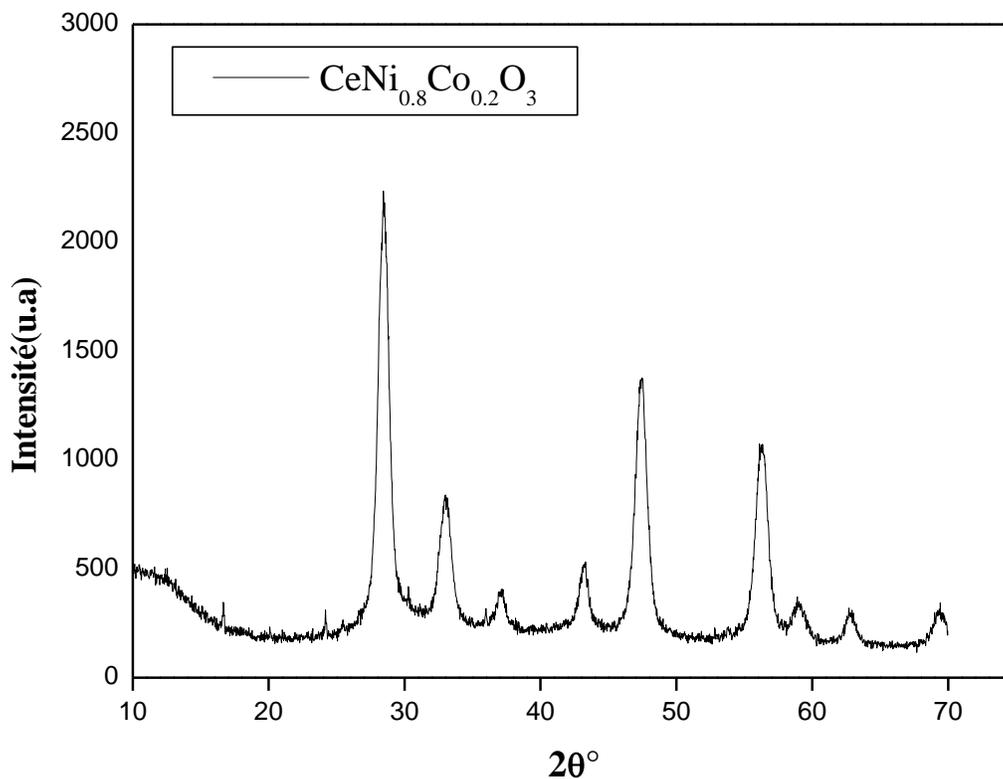


Figure III.5. Diffractogramme de l'oxyde pérovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$.

III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les enchantions des oxydes pérovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ obtenues, ont été analysées par FTIR dans le domaine de nombre d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} . La technique de granulé de KBr a été utilisée (0.001g d'échantillon pour 0.2g de matrice de KBr). Au début, les deux spectres infrarouges sont identiques comme il est clair dans la figure (III. 6).

Les bandes d'absorption localisée à 1393 et 1599 cm^{-1} montrent la présence du groupe nitrate [6-8], ce qui signifie l'existence des groupes (NO_3^-). En outre, nous distinguons des bandes d'absorption à 1114 , et 885cm^{-1} en raison de carbonates [9-11].

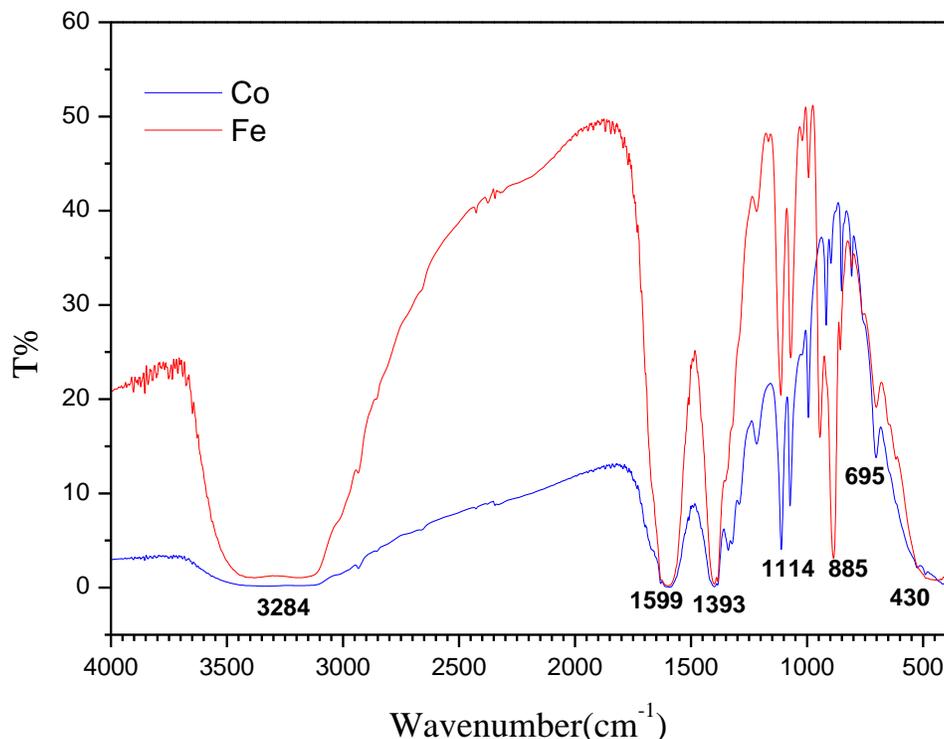


Figure III.6. Spectres FTIR de $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

Les bandes situées à environ 3284 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration d'élongation de la liaison OH de l'eau adsorbée [12]. Les deux bandes d'absorption à 695 cm^{-1} et à 430 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de M-O dans l'octaèdre MO_6 [4] et, la vibration de déformation de (M-O-M) respectivement.

III.3.3. Analyse UV/Vis des oxydes perovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

Nous avons effectué l'analyse UV-Vis des deux échantillons ($\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$) sous forme de pastille, au niveau du Complexe des laboratoires de recherche scientifique (20 laboratoires de recherche) à l'université de Biskra.

III.3.3.1. Propriétés optiques

La figure ci-dessous (III.7) montre les courbes de variation de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ entre la gamme spectrale (200-800 nm). Ces analyses ont été effectuées par un spectromètre UV visible-NIR type Perkin Elmer Lambda 950, pour les échantillons ($\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$) synthétisés par voie sol gel dite citrate. Ces courbes indiquent que les deux oxydes pérovskite ayant des bandes d'absorption proches dans le domaine spectral UV à environ 270 nm,

318nm, et 383 nm, plus d'une bande d'absorption à environ 552 nm dans le domaine spectral visible. Ces données nous aident à l'innovation des domaines d'application de ces oxydes dans l'industrie, comme la photocatalyse.

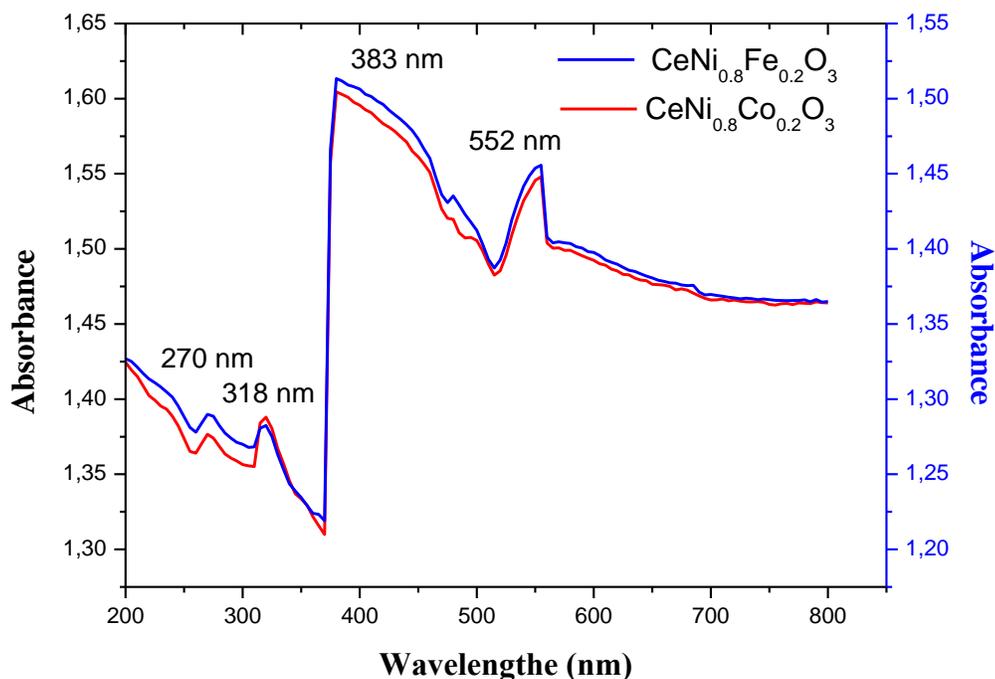


Figure III.7: Analyse UV/Vis des oxydes pérovskite $CeNi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ et $CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$

III.3.3.2. Détermination des énergies de gap

La bande interdite optique a été calculée à l'aide de la relation de Tauc [13, 14]. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$(\alpha h \nu) = C(h \nu - E_g)^{1/n} \dots\dots\dots (EqIII.1)$$

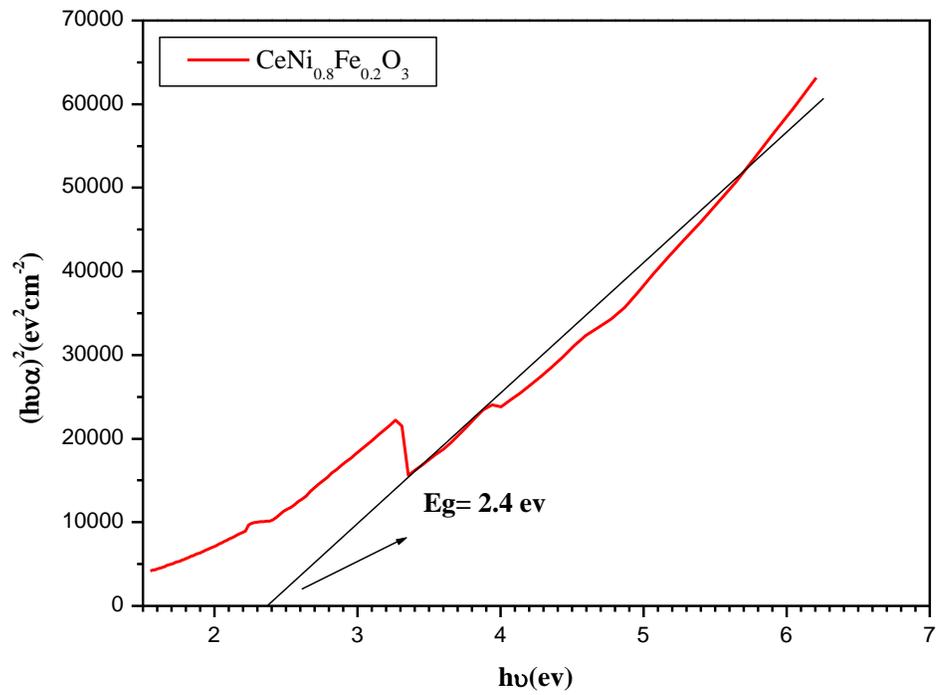


Figure III.8: Graphe de Tauc pour l'oxyde pérovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

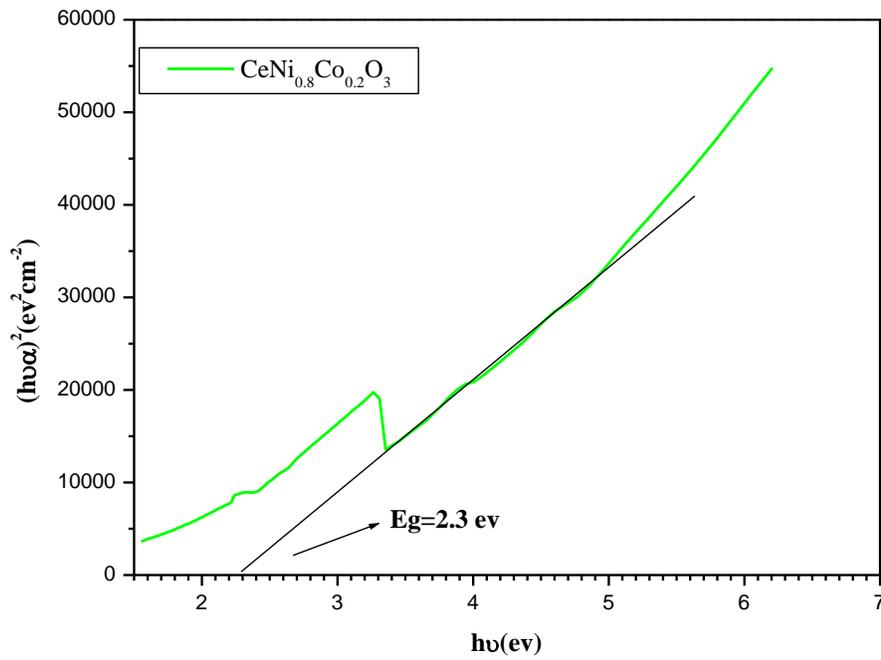


Figure III.9: Graphe de Tauc pour l'oxyde pérovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

D'où « α , h , ν et E_g » sont le coefficient d'absorption optique, la constante de Planck, la fréquence des photons, et la bande interdite de l'échantillon respectivement. C est une constante, et n caractérise le type de processus de transition, pour une transition indirecte ($n = \frac{1}{2}$), et pour une transition directe ($n = 2$).

- *Le coefficient d'absorption (α)* : Le coefficient d'absorption (α) est obtenu à partir des données d'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde en utilisant l'équation ci-dessous [15] :

$$\alpha = 2.303 (A/d) \dots\dots\dots (EqIII.2)$$

D'où : « d » est l'épaisseur de la pastille en cm.

Les deux figures (III.8) et (III.9) montrent le graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$. Le gap optique estimé de $CeNi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ à partir du tracé Tauc est de 2.4 eV (Fig.III.8). Alors que l'énergie de gap inférieure à ~ 2.3 eV est observée pour la composition $CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$ (Fig.III.9). Ces deux résultats alors, prouvent que $CeNi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ et $CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$ sont des semi-conducteurs [16].

Des études antérieures [17] ont confirmé que les énergies de gap optique calculées des oxydes pérovskites $CeCoO_3$, $CeNiO_3$ et $CeCuO_3$ sont de 2.95, 2.70 et 2.57 eV respectivement. Il convient de noter alors, que ces valeurs sont proches de nos résultats découverts ci-dessus.

Références bibliographiques

- [1] J. Fouletier, P. Fabry et M. Kleitz, (1976), Electrochemical semipermeability and the electrode microsystem in solid oxide electrolyte cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 123(2), p165.
- [2] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
- [3] H. Cui, M. Zayat, D Levy, (2006). Epoxide assisted sol-gel synthesis of perovskite-type $\text{LaM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (M= Ni, Co) nanoparticles, *Journal of non-crystalline solids*, 352(28-29), 3035-3040.
- [4] Araceli. L, Enrique. B, (2003), IR-spectroscopic characterization of $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ perovskites, *Vibrational Spectroscopy*, 32(2), 167-174.
- [5] M. P. Harikrishnan and A. Chandra Bose *AIP Conference Proceedings* **2265**, 030631 (2020)
- [6] H. Quanli, Y. Bin, S. Hongyang, Y. Fan, W. Jinghui, W. Yin, L. Jinghai, (2020), Facile syntheses of cerium-based CeMO_3 (M= Co, Ni, Cu) perovskite nanomaterials for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of materials science*, 55, 8421-8434.
- [7] Y. Zhenxing, Z. Ji, Longtu, Z. Hongguo, G. Zhilun, (2000), *J Magnet and Magn Mat*, 208, 55-6
- [8] L. J. Lobree, I. C. Hwang, J. A. Reimer, A. T. Bell, (1999), An in situ infrared study of NO reduction by C_3H_8 over Fe-ZSM-5, *Catalysis letters*, 63, 233-240.
- [9] K. Hadjiivanov, H. Knözinger, B. Tsyntsarski, L. Dimitrov, (1999), Effect of water on the reduction of NO_x with propane on Fe-ZSM-5, An FTIR mechanistic study, *Catalysis letters*, 62, 35-40.
- [10] G. Busca, V. Lorenzelli, (1982), Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces, *Materials Chemistry*, 7(1), 89-126.
- [11] A. Mali, A. Ataie, (2005), Structural characterization of nano-crystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders synthesized by sol-gel combustion route, *Scripta Materialia*, 53(9), 1065-1070.
- [12] Yu HF, Lin HY, Magn J, (2004), *Magn Mater*, 283, 190-198
- [13] A. Baranauskas, D. Jasaitis, A. Kareiva, (2002), Characterization of sol-gel process in the Y-Ba-Cu-O acetate-tartrate system using IR spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, 28(2), 263-275.
- [14] F A.Mir, S. Rehman, K. Asokan, S H. Khan, G M. Bhat, (2014), *J Mater Sci Mater Electron*, 25, 1258-1263.

- [15] A. S. Hassanien, A. A. Akl, (2018), Optical characteristics of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique at different substrate temperatures, *Applied Physics A*, 124(11), 752.
- [16] Ch. NGÔ et Hélène NGÔ, (2012), *Physique des semi-conducteurs-4e édition*, Dunod.
- [17] S. A. Hassan, *Tikrit Journal of Pure Science* 20 (4) (2015),

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Selon ce travail, notre contribution a porté sur l'effet de dopage de fer et de cobalt sur la structure et l'énergie de des oxydes pérovskites $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ synthétisée par voie sol-gel et puis caractérisés par la diffraction des rayons x (DRX), l'analyse par transformé de fourrier IR (FTIR), et en fin l'analyse UV-Visible.

Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- ✚ Par comparaison du diffractogramme de l'échantillon $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ synthétisé par voie solgel citrate et calciné à 550°C , avec des études antérieures on conclut que cet oxyde cristallise dans le système orthorombique. La taille des cristallites calculées (17.03nm) confirme que $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ est nanomatériau.
- ✚ Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde montrent qu'il y a deux bandes intenses observées vers 695 cm^{-1} et 430 cm^{-1} sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre dans la pérovskite.
- ✚ L'étude par spectroscopie UV-Visible à révéler que les spectres relatives aux compositions $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ montrent une allure presque similaire. Cela signifie que les deux oxydes pérovskite ont le même système cristallin.
- ✚ Les courbes de Toc montrent la diminution de l'énergie de gap (E_g) de la valeur 2.4 eV estimé de $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ à la valeur de 2.3 eV de la composition $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ et que ces valeurs sont proches de des études antérieures, et justifient aussi que ces deux nanomatériaux sont des semi-conducteurs.

Résumé

Dans ce travail nous avons préparé des poudres d'oxydes pérovskites $CeNi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ et $CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$ par la méthode sol-gel. Le but est la détermination de l'effet de la substitution du nickel (Ni) par le fer (Fe), puis par le cobalt (Co) de 20% dans le réseau B, via la caractérisation de ces poudres par la diffraction des rayons x (DRX), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et l'analyse Uv-Vis. Les résultats de ces analyses justifient que ces nanomatériaux de structure pérovskites cristallisent dans le système orthorhombique et sont des semiconducteurs.

Mot clés : $CeNiO_3$, Ce, Fe, solgel,

Abstract

In this work we prepared perovskite oxide powders $CeNi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ and $CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$ by the sol-gel route. The aim of this study is the determination of the effect of the substitution of nickel (Ni) per iron (Fe), then per cobalt (Co) by 20% in the B lattice, via the characterization of these powders by means of x-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and UV-Vis analysis. The results of these analyzes justify that these nanomaterials of perovskite structure crystallize in the orthorhombic system and are semiconductors.

Keywords : $CeNiO_3$, Ce, Fe, solgel,

ملخص

في هذا العمل قمنا بإعداد مساحيق أكسيد البيروفسكايت $CeNi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ و $CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$ بطريقة محلول-هلام. الهدف هو تحديد تأثير استبدال النيكل Ni بالحديد Fe، ثم بالكوبالت Co بنسبة 20% في الشبكة B من خلال توصيف هذه المساحيق بواسطة حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه وتحليل الأشعة في المجال الطيفي فوق البنفسجية-المجال المرئي. تؤكد نتائج هذه التحليلات أن هذه المواد النانوية لبنية البيروفسكايت تتبلور في نظام اورثورومبيك، وهي أنصاف نواقل.

كلمات مفتاحية: $CeNiO_3$ ، Ce، Fe، محلول-هلام،