



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 :

Belhout Salah Eddine

Le :

Etude des composés de type pérovskite synthétise par la méthode sol gel

Jury :

Mme. Kribaa Oum kaltoum	MCA	Université Med Khider-Biskra	Président
Mme. Madoui Nadia	MCB	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Mr. Omari Ilyes	MCB	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENT

Au terme de ce travail, on rend grâce à Allah avant tout.

Département de chimie de matériaux, Faculté de science de la matière université

Mohamed Kheider "Biskra".

*Nos premiers remerciements vont d'abord à notre encadreur **Mme, Nadia Madoui** pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous ont aidés à poursuivre cette étude.*

Nous voudrions exprimer notre gratitude à l'ensemble des membres de jury, qui nous ont fait honneur, en acceptant d'examiner ce travail.

On termine nos sincères remerciements aux proches et amis, qui nous ont toujours soutenus et encouragés au cours de notre parcours pédagogique. Enfin nous remercions toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

DEDICACE

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. Puis je dédié ce travail.

Aux deux personnes les plus chère : Mon père à celle qui m'a donné la vie, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère Je souhaite qu'ils serrent fière de moi.

A Tous Mes Amis.

A Toute La Famille Belhout.

A Toute Promotion «Master 2» Chimie Des Matériaux 2022.

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I .Matériaux pérovskites	4
I .1. Introduction	4
I .2.La structure pérovskite	4
I .2.1. Généralités	4
I .2.2. La structure pérovskite ABO_3	6
✓ . Les structures pérovskites simples	6
✓ . Les structures pérovskites complexes	6
I .2.3. Structure pérovskite idéale	7
I .2.4. Pérovskite tétragonale	9
I .2.5.-Pérovskite Rhomboédrique	9
I .2.6. Pérovskite Orthorhombique	9
I .2.7.-Pérovskite monoclinique et triclinique	10
I .2.8 . Polymorphisme	10
I .3.Défauts dans la structure pérovskite	11
I .3.1. Description des défauts dans les cristaux	11
I .3.2. Défauts ponctuels	11
I.3.3 .Association des défauts ponctuels	12
A . Défaut de schottky	12
B . Défaut de Frenkel	12
C. Amas de défauts	12

I.3. 4. Représentations des défauts ponctuels	13
I.3.5 .Mécanisme de la diffusion des défauts	13
I.4 .Application des oxydes mixtes de type pérovskite	14
I . 4.1. Introduction	14
1.4. 2 . Eléments de base des piles à oxyde solide (SOFC)	14
I.4.3. Principe de fonctionnement	15
Références bibliographiques	17

CHAPITRE II : METHODE DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II .Méthode de synthèse et techniques de caractérisation	19
II .1 . Les Méthodes de préparation des oxydes mixtes	19
II .1.1. La Méthode Sol – gel	19
II .1.1.1. Introduction	19
II .1.1.2.Principe	19
II .1.1.3 . Les Avantages et inconvénients de la méthode sol – gel	22
II .1.2 . La méthode de Co-précipitation	23
II .1.3 .Synthèse par réaction à l'état solide	24
II .1.4 . La comparaison entre ces méthodes	25
II .2 . Techniques de Caractérisation	27
II .2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	27
II .2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X	27
II .2.1.2 .Principe de fonctionnement du diffractomètre	28
II .2.2.Spectroscopie infrarouge	30
II .2.2.1. Introduction	30
II .2.2.2. Principe	30
II .2.2.3 . Préparation des échantillons	30

Références bibliographiques	32
-----------------------------	----

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III .Comparaison des résultats et discussions	35
III.1. Introduction	35
III .2. Préparation des oxydes	36
III .2 .1. l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	36
III .2 .2. l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	36
III .2 .3. l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$	36
III.3. comparaison des résultats	37
III .3.1. Méthodes de préparation	37
III .3.2. Caractérisation structurale des oxydes	37
III.3.2.1. Analyse par diffraction des rayons X	37
III.3.2.2. Les volumes des mailles	39
III.3.2.3. La Taille moyenne des échantillons	41
III 3.2.4. L'analyse par Spectroscopie infrarouge	43
Références bibliographiques	46

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale	48
Résumé	

Liste des figures

N°	Figure	page
I.1	Description de la pérovskite ABX_3	5
I.2	Cristallochimie de substitution multiple des ions dans la perovskite	5
I.3	représentations de la structure pérovskite	6
I.4	Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes	7
I.5	Deux façons de représenter la structure pérovskite	8
I.6.a	maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3 (origine en A).	8
I.6.b	maille élémentaire de la pérovskite Simple cubique ABO_3 (origine en B).	8
I.7	Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3	9
I.8	image d'un défaut de Schottky (lacune)	12
I.9	image d'un défaut de Frenkel	12
I.10	Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.	13
I.11	Schéma de principe d'une cellule élémentaire SOFC	16
II.1	Produits des principales évolutions du sol-gel	20
II.2	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons	27
II.3	Principe de la diffraction des rayons X	29
II.4	Image d'un diffractomètre Bruker D8 Advance	29
II.5	Image Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier	31
III.1	Organigramme des synthèse des oxydes $LaCr_{1-x}(B'_x)O_3$ par la méthode sol-ge	35
III.2	Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes $LaCr_{1-x}Ni_xO_3$	38

III.3	Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	38
III.4	Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$	39
III.5	Evolution du volume de la maille en fonction de la quantité du dopant par les oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$	40
III.6	Taille moyenne des cristallites des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ en fonction du taux de (x)	42
III.7	Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)	43
III.8	Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$)	44
III.9	Spectre IR de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)	44

Liste des tableaux

N°	Tableau	Page
II .1	les avantages, les inconvénients ainsi que les conditions expérimentales des différentes techniques de synthèse	26
III .1	Valeurs les volumes des mailles pour les échantillons	40
III .2	La Taille moyenne des échantillons D (nm)	42

INTRODUCTION GENERALE



INTRODUCTION GENERALE

Depuis des décennies les oxydes de structure pérovskite occupent de plus en plus de la surface dans les revues scientifiques de recherches et élargissent de plus en plus leurs domaines d'application, surtout celle étroitement liées à la vie des gens.

La souplesse de changer ou d'introduire des cations A et/ou B, de différentes natures, dans leur formule ABO_3 reste derrière la diversité et le nombre très élevé des propriétés que jouissent ce type de matériaux ; et ainsi, la diversité de leurs applications industrielles. Ce sont des ferroélectriques ($LiNbO_3, PbZr_{1-x}Ti_xO_3, BaTiO_3$), des magnétorésistifs

($La_{0.7}(Ba, Sr, Ca, Pb)_{0.3}MnO_3$), des antiferroélectriques ($PbZrO_3, PbZrO_3$ dopé d'un lanthanide), des ferromagnétique ($YTiO_3$), des supraconducteurs ($LaFeO_3$), des catalyseurs ($LaCrO_3$) etc.

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

La chromite de lanthane $LaCrO_3$ et ses composés dérivés, en substituant le site B (Cr) par par un élément de transition ; ont une grande stabilité mécanique et chimique, en présentant une haute température de fusion, une large conductivité électrique et une activité d'oxydation catalytique relativement élevée. De telles propriétés les rendent très intéressantes pour leur application à divers problèmes environnementaux en tant que composants de piles à combustible à oxyde solide, ainsi que pour des applications catalytiques nécessitant des matériaux hautement réfractaires. De plus les chromites jouissent d'autres propriétés importantes d'excellente activité d'oxydation catalytique , de haute conductivité électrique, d'une émissivité infrarouge élevée , résultant en de d'autres applications telles que les interconnexions de piles à combustibles à oxyde solide , les revêtements , les électrodes , les matériaux absorbants solaires, etc.

Ce type de matériaux peut être élaboré par différentes méthodes : Sol-gel , méthode de réaction à l'état solide , méthode hydrothermale, méthode de combustion , méthodes par frittage à micro-ondes .

Le but de cette étude est de comparer les résultats de Trois études précédentes à préparerdes Troisoxydes mixtes de formule $LaCr_{1-x}Cu_xO_3$ et formule $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$ et formule

LaCr_{1-x}Ni_xO₃ par voie sol-gel et en termes Les caractérisations physico-chimiques ont été examinées par diffraction des rayons X, spectroscopie Infrarouge .

Ce mémoire est structuré dans Trois chapitres :

- **Chapitre 1:** nous donner quelques généralités sur les oxydes mixtes de type pérovskite (ABO₃) du point de vue de leur structure cristallite ainsi que les applications de ces oxydent de type pérovskite.
- **Chapitre 2 :** décrit les différentes méthodes expérimentales de préparation des oxydes de type pérovskites, On présente aussi les méthodes de caractérisations utilisées (DRX, FTIR)
- **Chapitre 3:** Nous comparons les résultats de 3 études précédentes à préparer des 3 oxydes mixtes et en termes Les caractérisations physico-chimiques ont été examinées par diffraction des rayons X, spectroscopie Infrarouge.

Enfin, la conclusion générale résume tout d'abord l'essentiel de notre travail.

Chapitre I

Etude bibliographique

I . Matériaux pérovskites

I .1. Introduction

La structure pérovskite est l'une des structures les plus courantes dans les composés naturels de formule chimique générale ABC_3 où A et B sont des cations (A plus grand que B) et C est un anion. Le minéral naturel, oxyde de titane de calcium ($CaTiO_3$) est la première structure pérovskite qui a été découvert dans les montagnes de l'Oural de la Russie en 1839 par Allemand Gustave Rose. Pour ensuite, le nommer pérovskite en l'honneur du minéralogiste Lev Aleksevich Von Perovski.

Les propriétés essentielles de ces composés pour leurs applications technologiques dépendent en grande partie de choix des éléments A et B et de la coordination des ions dans la structure pérovskite. Par conséquent, la compréhension de diverses propriétés de ces composés est cruciale dans la compréhension de ces pérovskites.

I .2. La structure pérovskite

I .2.1. Généralités

La structure cristalline de type perovskite est l'une des structures dont les propriétés sont les plus exploitées dans la technologie moderne. Plusieurs d'entre eux mènent à des applications relevant de tous les domaines de la recherche.

Le minéral perovskite a été découvert par le géologue Gustav Rose en 1830 à partir des échantillons obtenus dans les montagnes de l'Oural. Il a pris son nom du minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski . Le terme pérovskite était à l'origine réservé au minérale $CaTiO_3$.

Les premières perovskites synthétisées ont été produites par Goldschmidt (1926) de l'Université d'Oslo (Norvège), ce qui a conduit à l'emploi du terme perovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que $CaTiO_3$.

La perovskite peut être schématiquement décrite comme ABX_3 . Le cation A et l'anion X forment ensemble une rangée empilée, comportant les rangées AX et X2

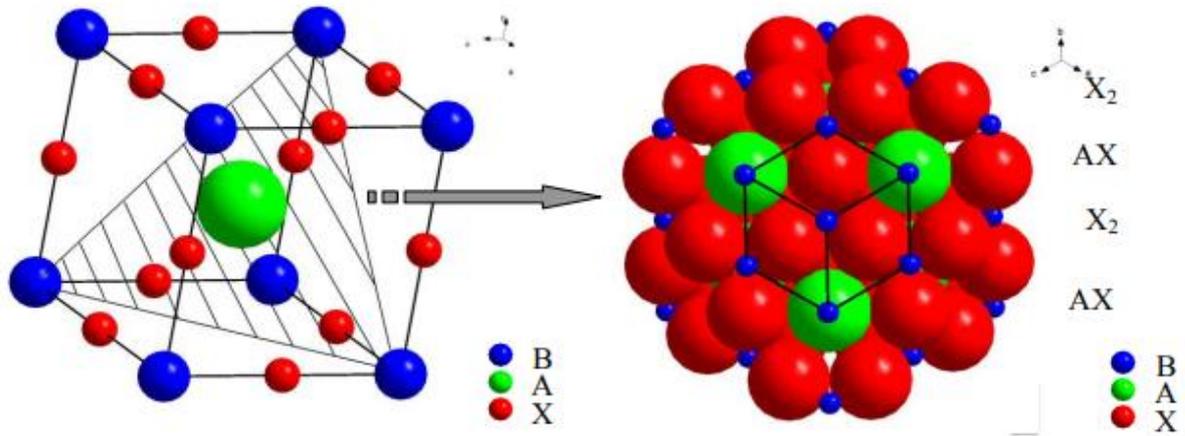


Figure. I.1 : Description de la pérovskite ABX_3

Les cations B sont situés dans les sites octaédriques créés par les anions X des couches adjacentes. L'anion peut être l'un des ions O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^- et Br^- , d'où les oxydes sont les plus abondants. Cette famille structurale est importante en termes de diversité de composition et d'abondance. Il est estimé que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites.

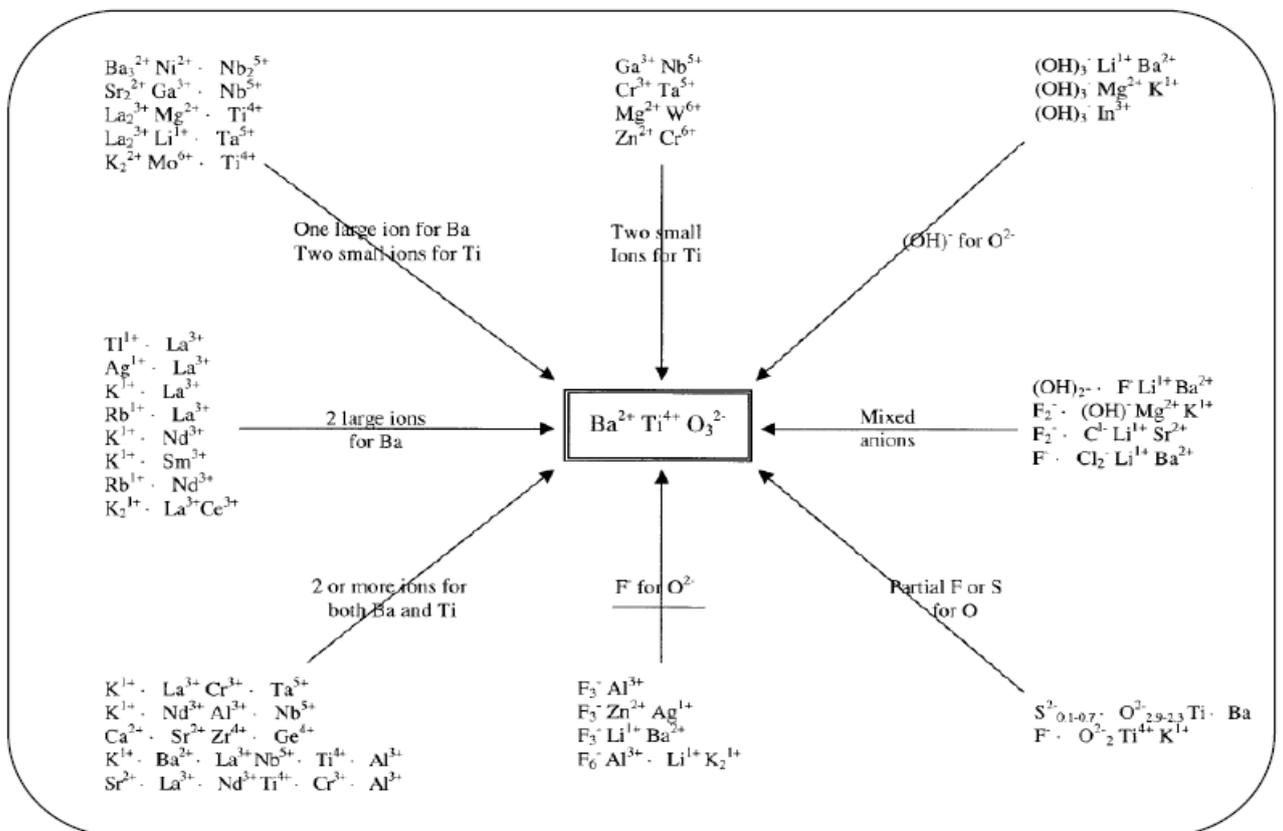


Figure. I.2 : Cristalochimie de substitution multiple des ions dans la pérovskite

I .2.2. La structure pérovskite ABO_3

Les matériaux oxydes de type pérovskite ABO_3 [1] ont marqué un intérêt grandissant depuis de nombreuses années grâce à la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure (selon le besoin). Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau produisant ainsi de nouvelles propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygène le milieu des arêtes du cube. On distingue généralement deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B **figure I -3**.

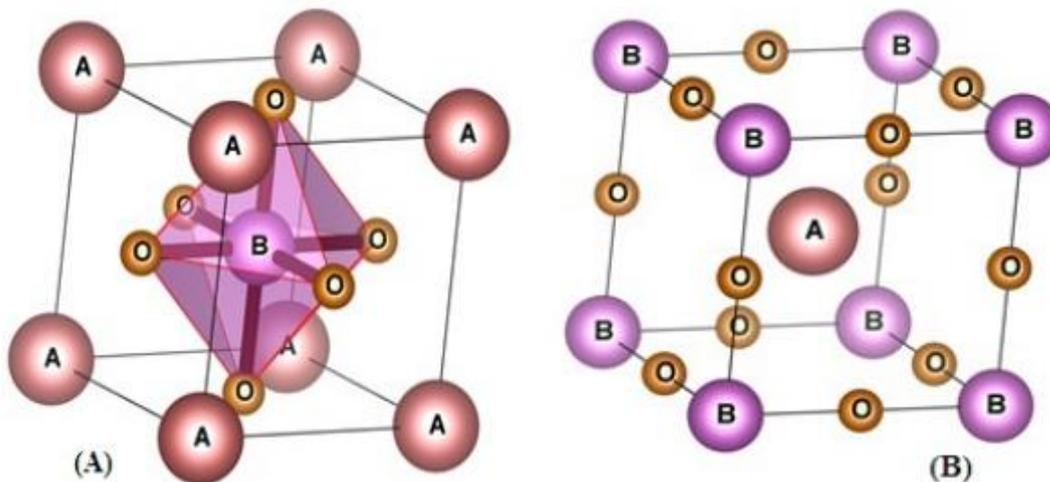


Figure I.3: représentations de la structure pérovskite

✓ . *Les structures pérovskites simples*

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$,).

✓ . *Les structures pérovskites complexes*

Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$...)

Dans la symétrie $Pm\bar{3}m$ les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères

déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (Dans certains cas, la maille peut-être distordue mais non polaire ex : CaSnO_3). Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène (avec décentrage de l'ion B) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la Figure 1.4 ou les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique, les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique et les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

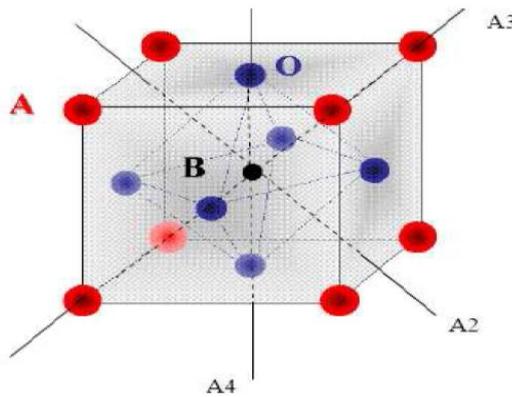


Figure I.4 : Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes

I .2.3. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les faces [2].

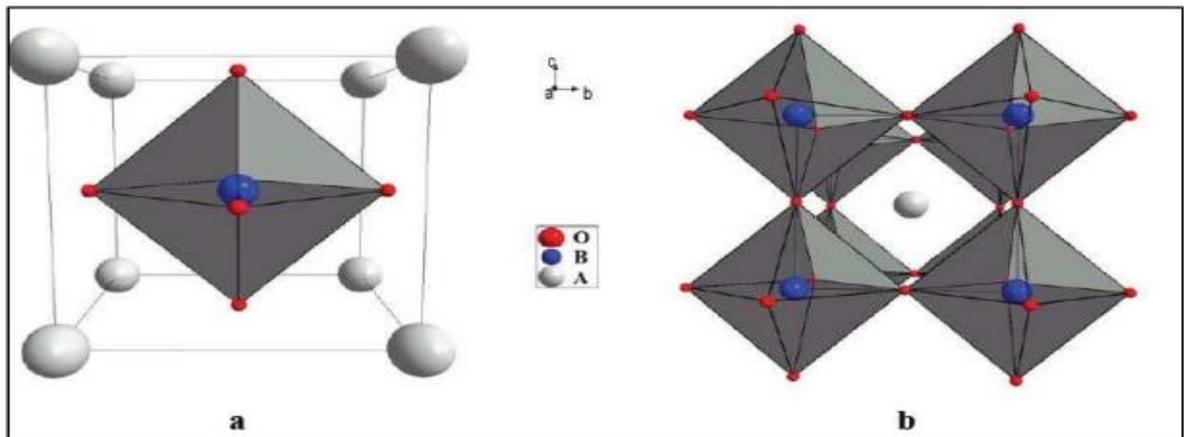


Figure. I.5 : Deux façons de représenter la structure pérovskite

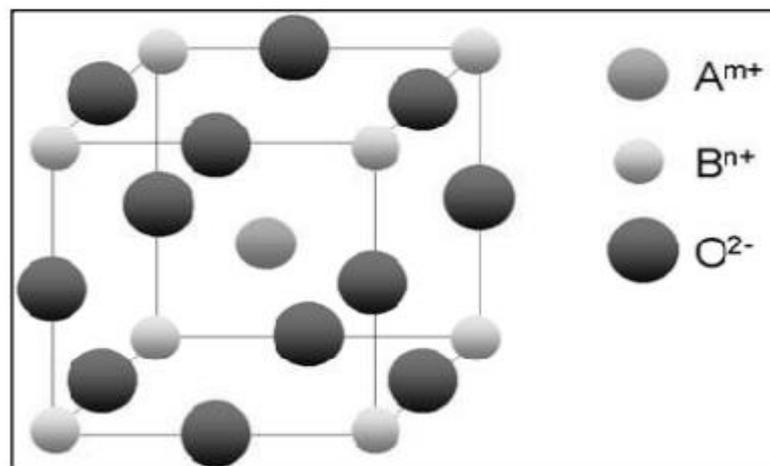


Figure I.7 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3

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

Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$, ...

Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, ...

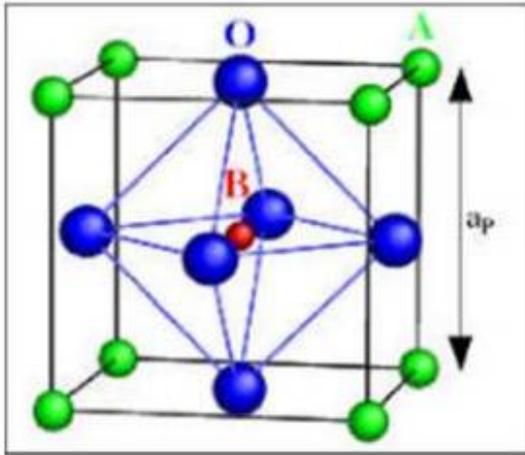


Figure 1.6.a : maille élémentaire de la pérovskite Simple cubique ABO_3 (origine en A).

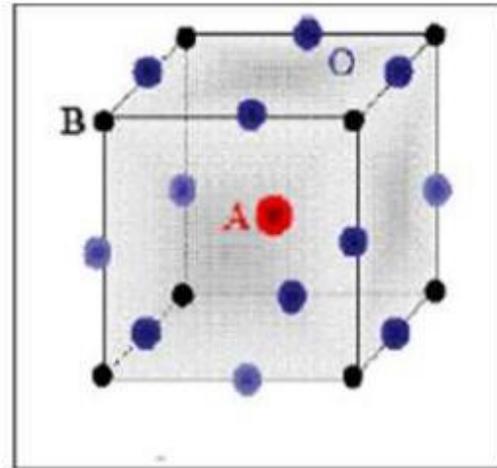


Figure I .6.b : maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3 (origine en B).

I .2.4. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le Baryum est coordonné par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type $PbTiO_3$, les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans $BaTiO_3$, cela peut-être lié à une puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation. [3]

I .2.5. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à une autre maille contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \approx 90^\circ$ où $\alpha \approx 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha = 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont $LaAlO_3$, $PrAlO_3$, $LaNiO_3$ et $LaCoO_3$.

LaCoO₃ a une structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à température élevée, il subit deux transitions de phases intéressantes, [4] se transformant en une autre phase Rhomboédrique (R3c à R3) [5-6]. Aussi, le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans avec spin-haut et spin-bas des ions Co (III). Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0 °.

I .2.6. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO₃ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues, son groupe d'espace est Pbnm et ces paramètres de mailles sont: $a = 5.346\text{Å}$, $b = 5.616\text{Å}$ et $c = 7.666\text{Å}$ avec $Z = 4$.

Ces derniers sont liés au pseudo maille cubique : $a \sim b \sim \sqrt{2}a^0$ et $c \sim 2a^0$ [7]. Dans cette structure, les octaèdres de FeO₆ sont distordus et inclinés. En outre, le polyèdre GdO₁₂ est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO₃, NaMgF₃, LaYbO₃ et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO₃, LnGaO₃, LnFeO₃, LnMnO₃, LnRhO₃, etc. [8].

I .2.7. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires monocliniques (BiMnO₃, BiScO₃) ou tricliniques (AgCuF₃ et CsPbI₃, PbSnO₃, BiCrO₃, etc.) ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans d'autres cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple, par exemple, les phases de type GdFeO₃ ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo-maille monoclinique.

I .2.8 . Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux pérovskites présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO₃ et KNbO₃ on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhombodrique \longleftrightarrow **orthorhombique** \longleftrightarrow **tetragonale** \longleftrightarrow **cubique**

Ces changements de phases sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo-cubique avec $a = 4\text{Å}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à basse température.

I.3. Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire . [8]

I.3.1. Description des défauts dans les cristaux

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

I.3.2. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts:

- Lacune : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- Interstitiel : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle.
- Substitution : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.
- Défaut de charge électrique : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) que les autres sites du même type.
- Défauts d'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 y avoir des défauts d'anti-site, c'est-à-dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

1.3.3 .Association des défauts ponctuels

A. Défaut de schottky: représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.

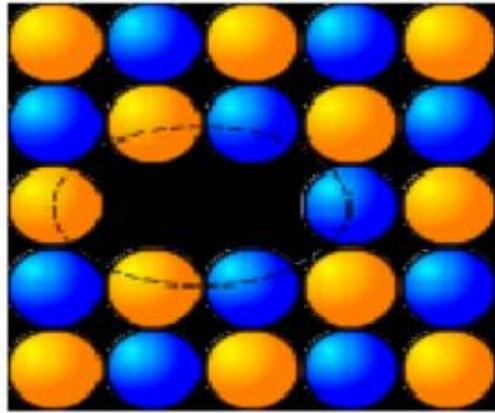


Figure I .8: image d'un défaut de Schottky (lacune)

B. Défaut de Frenkel: un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions.

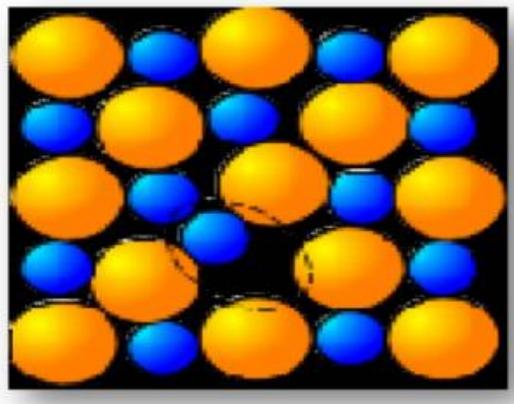


Figure I .9: image d'un défaut de Frenkel

C. Amas de défauts: Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle « amas » ou de « complexes ».

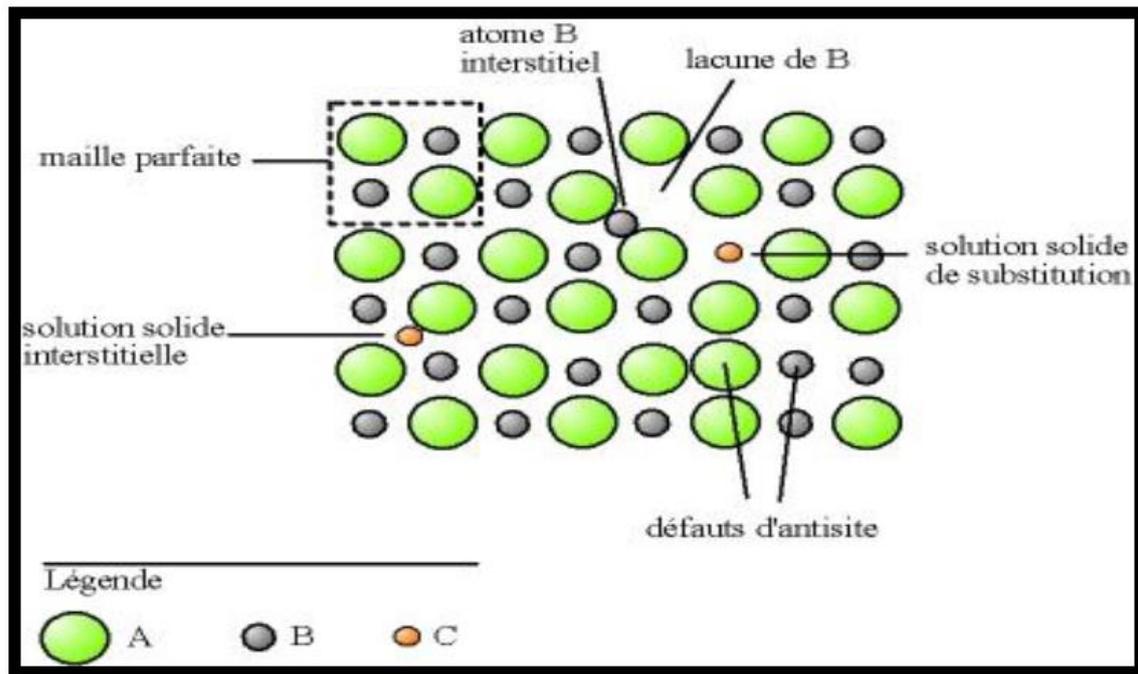


Figure I .10: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.

I .3. 4. Représentations des défauts ponctuels

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

La notation décrit :

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

I .3.5. Mécanisme de la diffusion des défauts

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

A- Mécanisme lacunaire

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

B- Mécanisme interstitiel

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

I . 4 .Application des oxydes mixtes de type pérovskite**I . 4.1. Introduction**

Les piles à combustible sont des systèmes de conversion de l'énergie électrochimique en énergie électrique. Elles produisent de l'électricité à partir de la réaction électrochimique d'un combustible gazeux avec un oxydant. Entre le combustible (généralement hydrogène) et le comburant (oxygène de l'air), se produit la réaction électrochimique :



Les piles à combustible ont beaucoup d'avantages, par rapport aux systèmes conventionnels de production d'énergie électrique, comme la forte efficacité de conversion, qui est relativement indépendante de la taille, aussi bien que la compatibilité environnementale.

1.4. 2 . Eléments de base des piles à oxyde solide (SOFC)

La technologie **SOFC** retient l'attention pour les raisons suivantes :

- Leur haute température de fonctionnement (600 à 1000°C) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Cette température permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures. Elle produit d'autre part une chaleur à température élevée facilement exploitable en cogénération avec ou sans turbine à gaz. [9]
- Le fait qu'elle constitue la technologie "tout solide " et donc peut à la fois prétendre à des durées de vie supérieures aux piles à électrolyte liquide ainsi qu'à une industrialisation plus aisée.

- La large variété de géométries et d'architectures parmi lesquelles la technologie tubulaire développée par le groupe Siemens-Westinghouse, la technologie à géométrie plane (utilisée par exemple par l'entreprise Sulzer Hexis) et la technologie monolithique développée par le groupe américain Honeywell.
- Leur faible émission de CO₂ (le CO₂ émis par les piles **SOFC** provient du gaz naturel utilisé comme combustible pour être reformé en hydrogène) et l'absence de NO_x.
- Pas de pollution sonore qui est due à l'absence de parties mécaniques responsables Des nuisances sonores [10].

I.4.3. Principe de fonctionnement

Une pile à combustible à électrolyte solide est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un oxydant (oxygène). Le schéma de principe de fonctionnement de la cellule élémentaire d'une pile SOFC est reporté sur la **Figure I -11** .

La cellule élémentaire SOFC est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte solide. Le combustible, hydrogène en général, est introduit dans le compartiment anodique où il subit une réaction d'oxydation. Les électrons produits passent dans le circuit électrique externe. [11]

L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions oxyde O²⁻ grâce aux électrons provenant de l'oxydation. Ces ions oxydes O²⁻ diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique.

Les matériaux utilisés pour fabriquer les différents composants d'une cellule SOFC doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de préserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile.

Une stabilité et compatibilité chimique à la température de fonctionnement sont requises afin d'éviter la formation de phases isolantes.

Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustible). Les caractéristiques et propriétés des différents matériaux et composants d'une pile SOFC sont décrits ci-dessous. [12]

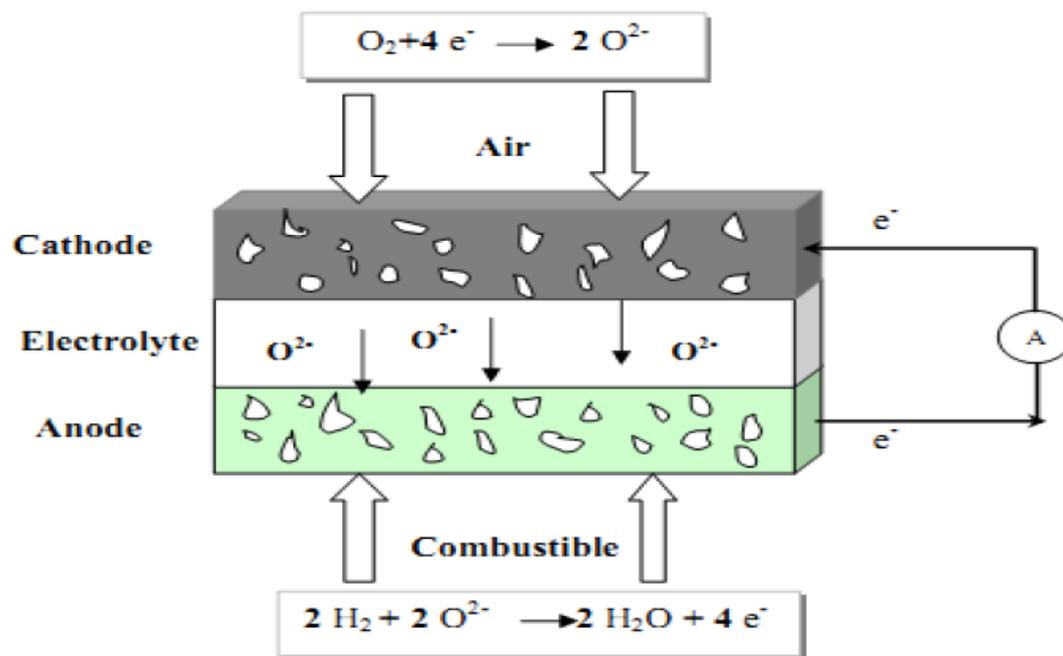


Figure I.11: Schéma de principe d'une cellule élémentaire SOFC

Références bibliographiques

- [1] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909 (1963).
- [2] J. B. Goodenough,; J. M. Longo, «Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds». In Landolt- Bornstein; K. H. Hellwege, A. M. Hellwege, , Eds.; Springer-Verlag: Berlin, Vol. 4, pp 126-314 (1970).
- [3] E.J. Baran, P. J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56 11 (1968).
- [4] P. M. Racciah, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155 932 (1967).
- [5] C. J .Howard, B. J .Kennedy , B.C .Chakoumakos , Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition *J. Phys. Condens. Matter* 12, 349 (2000).
- [6] C .De Rango, G. Tsoucaris , C .Zelwer « Contribution à l'étude de la structure cristalline de LaAlO_3 », *Acta Crystallogr.* 20, 590-2 (1966).
- [7] S. Geller, E. A. Wood, *Acta Crystallogr.* 9 563 (1956).
- [8] O. MDller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [9] K. Hilpert, W. Quadakkers and L. Singheiser, *Interconnects*, 4, 1054-1073. (1995).
- [10] E .J. Baran, P .J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56 (1968) 11.
- [11] E. Ivers-Tiffée, , A. Weber, D. Herbrist, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 1805-1811. (2001).
- [12] M. Benamira *Conducteurs Mixtes Nanostructurés pour les Piles à Combustible à Oxyde Solide (SOFC) : Elaboration et Performances de Nouvelles Architectures*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2008.

CHAPITRE II
METHODE DE SYNTHESE ET
TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II .Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

II .1 . Les Méthodes de préparation des oxydes mixtes

II .1.1. La Méthode Sol – gel

II .1.1.1. Introduction

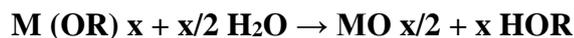
La méthode sol-gel a été décrite par Boschloo et Hagfeldt en 2001 [1], elle consiste à fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Ce procédé présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

II .1.1.2. Principe

« La voie sol gel consiste à réaliser une solution stable (sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel) au sein de laquelle réside le solvant initial. » Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes [2]. L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel passe par quatre étapes : 1ère étape : mise en solution des précurseurs de base ; 2ème étape : gélification ; 3ème étape : séchage ; 4ème étape : éventuellement, un traitement thermique.[3.4]

La réaction globale peut être exprimée par :



Suivant la nature des précurseurs, on distingue deux voies :

- La voie organique, où le précurseur est un alcoxyde dissout dans un solvant organique. Le facteur qui contrôle la gélification est le taux d'eau ajoutée.
- La voie aqueuse, où le précurseur est un sel métallique en solution dans l'eau. Le facteur qui contrôle la gélification dans ce cas est le pH. [4] Les procédés sol-gel présentent donc une

nouvelle approche permettant d'élaborer des poudres et des couches minces, à basse température, tout en contrôlant la taille, la dispersion et l'agrégation des particules.

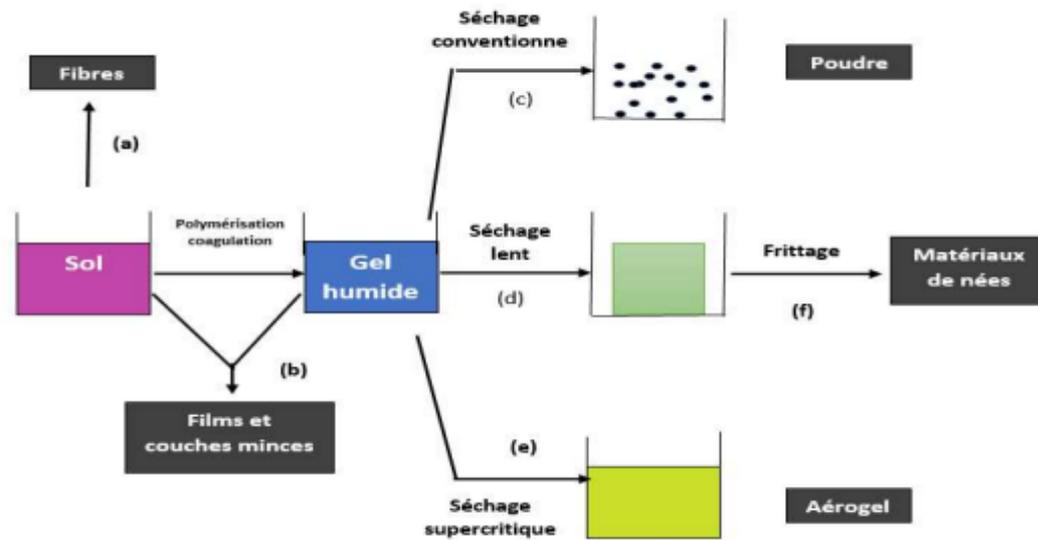


Figure II .1 : Produits des principales évolutions du sol-gel .[5]

❖ .Gelification et structure de gel

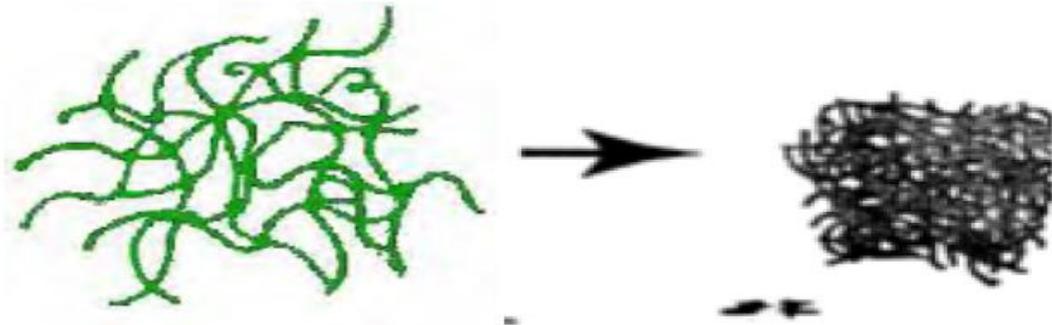
Ces réactions conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase « gel » dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un « squelette » solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel. Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante.

Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs. Cependant, les plus significatifs sont le pH et le rapport $[H_2O]/[M]$.

❖ .Influence de PH

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique.

Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.



Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).

❖ *. Vieillessement des gels*

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement. Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification.

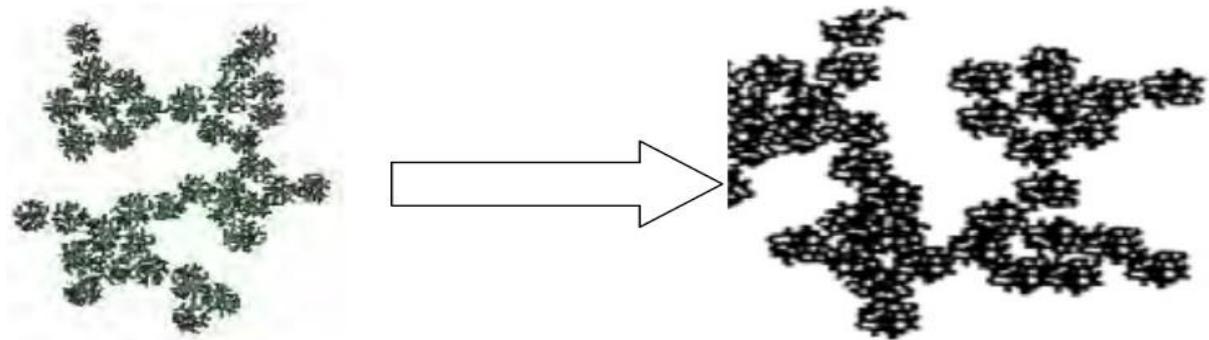
Trois processus peuvent se produire :

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons).
- le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation).
- la transformation de phase ou synérèse.

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant.

❖ *.Séchage des gels*

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

**II .1.1.3 . Les Avantages et inconvénients de la méthode sol - gel**

Les avantages de cette méthode sont multiples, Nous citons ici les principaux avantages: -simplicité du procédé et rapidité d'exécution.

- ✓ Mise en œuvre simplifiée: la viscosité des sol et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées: couche mince, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- ✓ Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules.
- ✓ Ce procédé est réalisé à des températures plus basses que pour les autres procédés.
- ✓ Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

Les principaux inconvénients sont:

- ✓ coût des précurseurs alcoxyde très élevé.
- ✓ manipulation d'une quantité importante de solvants.
- ✓ Faible rendement et produits de faible densité.
- ✓ Résidus de carbone et autres composés, certains composés organiques étant dangereux pour la santé.

II .1.2. La méthode de Co-précipitation

Cette méthode est basée sur la précipitation simultanée de deux sels précurseurs, l'objectif étant d'obtenir un co-précipité homogène ; une agitation soutenue est donc nécessaire pour réaliser une répartition aléatoire des deux précurseurs dans le précipité [6].

En utilisant la technique de co-précipitation on peut obtenir de plus grandes quantités de poudres et à des tailles des grains nanométriques [7], c'est la technique la plus utilisée pour des productions industrielles.

✓ -Principe

« La Co-précipitation à partir d'une solution est l'une des procédés les plus anciens pour la préparation des poudres d'oxydes. Elle consiste en la préparation d'une solution aqueuse contenant le cation désiré, puis la mélanger avec une solution contenant l'agent précipitant. Le précipité est ensuite séparé du liquide par filtration, lavage, séchage et puis décomposition thermiquement pour aboutir au produit voulu [8].»

Avec cette méthode deux étapes sont nécessaires :

-La première étape consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde attendu, soit l'obtention des précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde attendu.

-La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu. Il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant

lors de la co-précipitation d'un solide, afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la co-précipitation, ces étapes sont :

1ère étape : La génération d'un précurseur apte à se condenser ;

2ème étape : La naissance de germes par condensation ;

3ème étape : La croissance de germes par condensation également ;

4ème étape : Le vieillissement des particules ;

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres, pH, concentration, température... [9,10].

II .1.3 . Synthèse par réaction à l'état solide (céramique)

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stoechiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la Cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'un seule phase. la température retenue avoisine, en général 1000°C. L'avantage de cette technique est qu'elle assez facile et rapide à maître en oeuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires.[11].

a- Matières premières

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

b- Mélange, Broyage

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

c- Calcination

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

d- Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées.[12]

II .1.4 . La comparaison entre ces méthodes

On récapitule sur le tableau **II .1**, les avantages, les inconvénients ainsi que les conditions expérimentales des différentes techniques de synthèse de spinel.

On peut constater que quelques considérations générales s'appliquent à ces procédés chimiques, la synthèse peut s'opérer en phase solide, liquide ou gazeuse. Les synthèses en phase liquide ou solide demandent des quantités importantes de réactifs et de produits, enfin, en phase gazeuse, la production de nano-poudres est faible et dispersée dans un grand volume de gaz, les grandes productivités sont donc difficiles à atteindre.

Ces différentes méthodes de préparation des oxydes mixtes sont offertes par la chimie du solide. Les propriétés catalytiques de ces oxydes dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que la température de synthèse

Méthode de synthèse	Condition expérimentales	Avantages	Inconvénients
Voie Solide	Traitement thermique de plusieurs heures à 1500°C-1600°C en présence d'un fondant	Economique rapide et facile à mettre en œuvre	Phase spinelle pas toujours pure, pas de contrôle morphologique, répartition inhomogène des éléments (ségrégation)
Co-Précipitation	Réaction en solution, en milieu très basique puis traitement thermique à 800-900°C	Economique, température de cristallisation relativement basse	Pas ou peu de control Morphologique
Sol-Gel	Réaction en solution puis traitement thermique à 800-900°C	Possibilité de synthétiser des oxydes mixtes, contrôle de la morphologie	Précurseurs Couteux et le temps de réaction trop long

tableau II .1 : les avantages, les inconvénients ainsi que les conditions expérimentales des différentes techniques de synthèse

II .2 .Techniques de Caractérisation

II .2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons [13,14] est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains.

II .2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X

« Le principe consiste à projeter un faisceau de rayons X sur un réseau constitué par les familles de plans (hkl). Ce faisceau est alors diffracté par l'échantillon à un angle spécifique, suivant la loi de Bragg [15]»

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \theta$$

Avec :

d : distance interreticulaires entre deux plans d'indice de Miller h,k,l en Å° ;

θ: angle de Bragg { angle entre le faisceau incident et le réseau de plan) ;

λ : longueur d'onde du faisceau incident des rayons X en Å° .:

Dans ces conditions, chaque composé a un spectre de diffraction caractéristique (fiche d'identité répertoriée dite < fiche JCPDS>, du nom de la banque de données qui les rassemble).

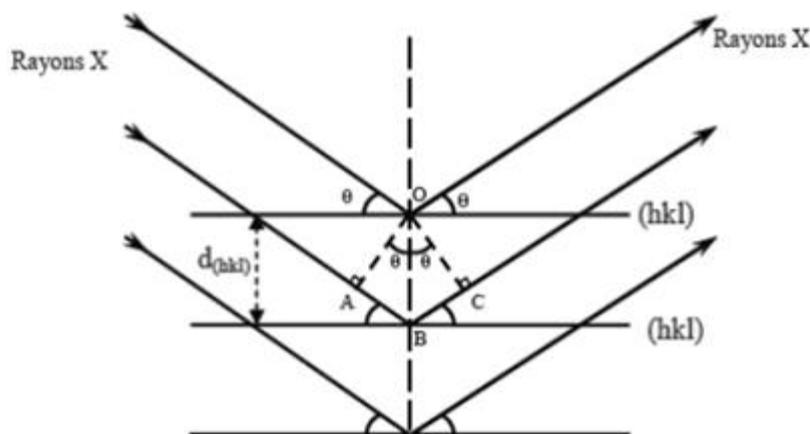


Figure II .2 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les Plans réticulaires d'indices h, k et l.

L'analyse d'un diagramme de diffraction X permet :

- D'identifier la ou les phases, en comparant les valeurs observées des angles de diffractions du spectre obtenu, aux valeurs classées du fichier JCPDS et ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les pics ayant les intensités les plus élevées.
- L'indexation des pics de diffraction, et calcul des distances interréticulaires observées $d(hkl)$ associées à leurs intensités $I(hkl)$
- De déterminer la taille des particules ou des cristallites des différents échantillons a été déterminé à partir de la raie la plus intense de la structure spinelle. En appliquant l'équation de Debye Sherer [16].

$$D = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$$

Avec :

D : la taille des cristallites du pic considéré, ((D) = nm) ;

λ : la longueur d'onde en Å des rayons X ;

θ : l'angle de diffraction ;

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian ;

Afin d'évaluer cette dernière, on procède un affinement des profils de raies par des fonctions Gaussiennes à l'aide du logiciel Origin, qui a permis de calculer les paramètres de la maille cubique, en connaissant le groupe d'espace par l'expression suivante :

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

II .2.1.2 . Principe de fonctionnement du diffractomètre

La figure 2-3 montre le schéma de principe d'un diffractomètre qui est composé essentiellement d'un générateur des rayons X, d'un goniomètre permettant l'orientation de l'échantillon, d'un détecteur et d'une chaîne électronique pour l'amplification et l'enregistrement. Le signal de diffraction enregistré $I(2\theta)$ est formé d'une série de raies correspondant aux réflexions des plans (hkl). Le diagramme ainsi obtenu, constitue une empreinte des espèces constituant l'échantillon

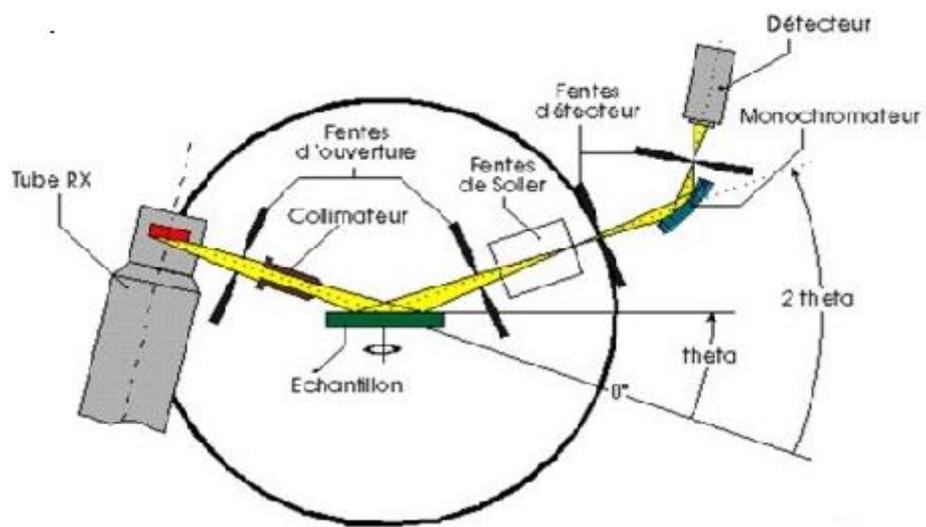


Figure II .3: Principe de la diffraction des rayons X.



Figure II .4: Image d'un diffractomètre Bruker D8 Advance.

II .2.2. Spectroscopie infrarouge

II .2.2.1. Introduction

La spectroscopie vibrationnelle d'absorption infrarouge (IR) caractérise les transitions vibrationnelles au sein des molécules ou cristaux. Dans le cas des cristaux, on parle de phonons.

L'examen des radiations absorbées par l'échantillon permet d'identifier les transitions entre niveaux d'énergie et d'en déduire des informations sur la structure de la molécule. En UV/visible, les radiations absorbées correspondent à des transitions entre niveaux d'énergie électroniques. Dans l'infrarouge, les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (infrarouge proche) voire de rotation (infrarouge lointain). Il existe différents types de vibration: l'élongation (symétrique ou antisymétrique), la déformation angulaire, le balancement, le mouvement hors plan ou la torsion. Les plus fréquentes sont l'élongation, la déformation angulaire et le mouvement hors plan.

II .2.2.2. Principe

En spectroscopie d'absorption IR, l'énergie du rayonnement incident est à peu près égale à celle de la vibration. L'irradiation d'un échantillon par une énergie proche de celle de la vibration entraîne une transition directe entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident. Cette absorption d'énergie se traduit par une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire μ_r , formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption IR. En d'autres termes, les modes de vibration Centro symétriques sont inactifs en spectroscopie d'absorption IR.

II .2.2.3 . Préparation des échantillons

Les échantillons solides peuvent être préparés d'une méthode consiste à moudre finement une quantité de l'échantillon (nano poudres d'oxyde de zinc dans notre cas) avec un sel purifié spécialement (le bromure de potassium KBr) .Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.

Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été réalisées dans le laboratoire de génie des procédés à l'université de Jijel. Les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquence (400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}) avec une source irradiant dans le moyen IR.



Figure II .5 : Image Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier

Références bibliographiques

- [1] G. Boschloo , A. Hagfeldt ,Spectroelectro chemistry of nano structured NiO. The Journal of Physical Chemistry B, 105(15), 3039-3044 (2001).
- [2] A . Mahroug, Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par latechnique sol gel-spin coating. Application à la photo détection et au photocourant. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine. (2015)
- [3] D .Bae, S., Han , S. H Choi,. Preparation and thermal stability of doped TiO2 composite membranes by the sol–gel process. Solid State Ionics, 109(3-4), 239-245 (1998).
- [4] Z. C .Orel , I.Muševič, Characterization of vanadium oxide and new v/ce oxide films prepared by sol-gel process.Nano structure dmaterials, 12(1-4), 399-404 (1999).
- [5] C. J .Brinke , G. Scherer, W.. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academicpress (2013) .
- [6] C. Lalanne, Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC: réalisation et tests de cellules (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I). (2005).
- [7] Y.Zhang, , S. Andersson, , M. Muhammed, Nano phase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. Applied Catalysis B: Environmental, 6(4), 325-337 (1995).

- [8] W. Lü, Synthesis of nano sized BaSnO₃ powders (2002).
- [9] L. Bourja, B. Bakiz, A. Ben lachemi, M. Ezahri, S. Villain, J. R. Gavarrí, Synthesis and characterization of nanosized Ce_{1-x}Bi_xO_{2-δ} solid solutions for catalytic applications. Journal of Taibah University for Science, 4(1), 1-8. (2010).
- [10] D. Bae, S., K. S. Han, S. H. Choi, Preparation and thermal stability of doped TiO₂ composite membranes by the sol-gel process. Solid State Ionics, 109(3-4), 239-245 (1998).
- [11] P. Cristian << Structure cristalline et magnétique de pérovskites RBaMn₂O_{6-ä} (où ä = 0 et 0,5) >> thèse doctorat, Université Paris XI (2005).
- [12] A. Abdelhadi << Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO₃-NaNbO₃ (M= Ba, Ca) >> thèse doctorat, Université Bordeaux 1. (2005).
- [13] L. Sayed, Les Techniques d'analyse Partie TD (Fiches ASTM-JCPDS) (2006).
- [14] J. P. Eberharth, Méthodes physiques d'études des minéraux et des matériaux solides. Doinedit (1976).
- [15] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing (1956).
- [16] E. F. Bertaut, Raies de Debye-Scherrer et répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. Acta Crystallographica, 3(1), 14-18 (1950).

Chapitre III

Comparaison des résultats et discussions

III . Comparaison des résultats et discussions

III.1. Introduction

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthode sol gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [1,2] selon la Figure.III.1. Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique. Dans ce chapitre nous comparons les résultats de 3 études précédentes à préparer des 3 oxydes mixtes et en termes Les caractérisations physico-chimiques ont été examinées par diffraction des rayons X, spectroscopie Infrarouge.

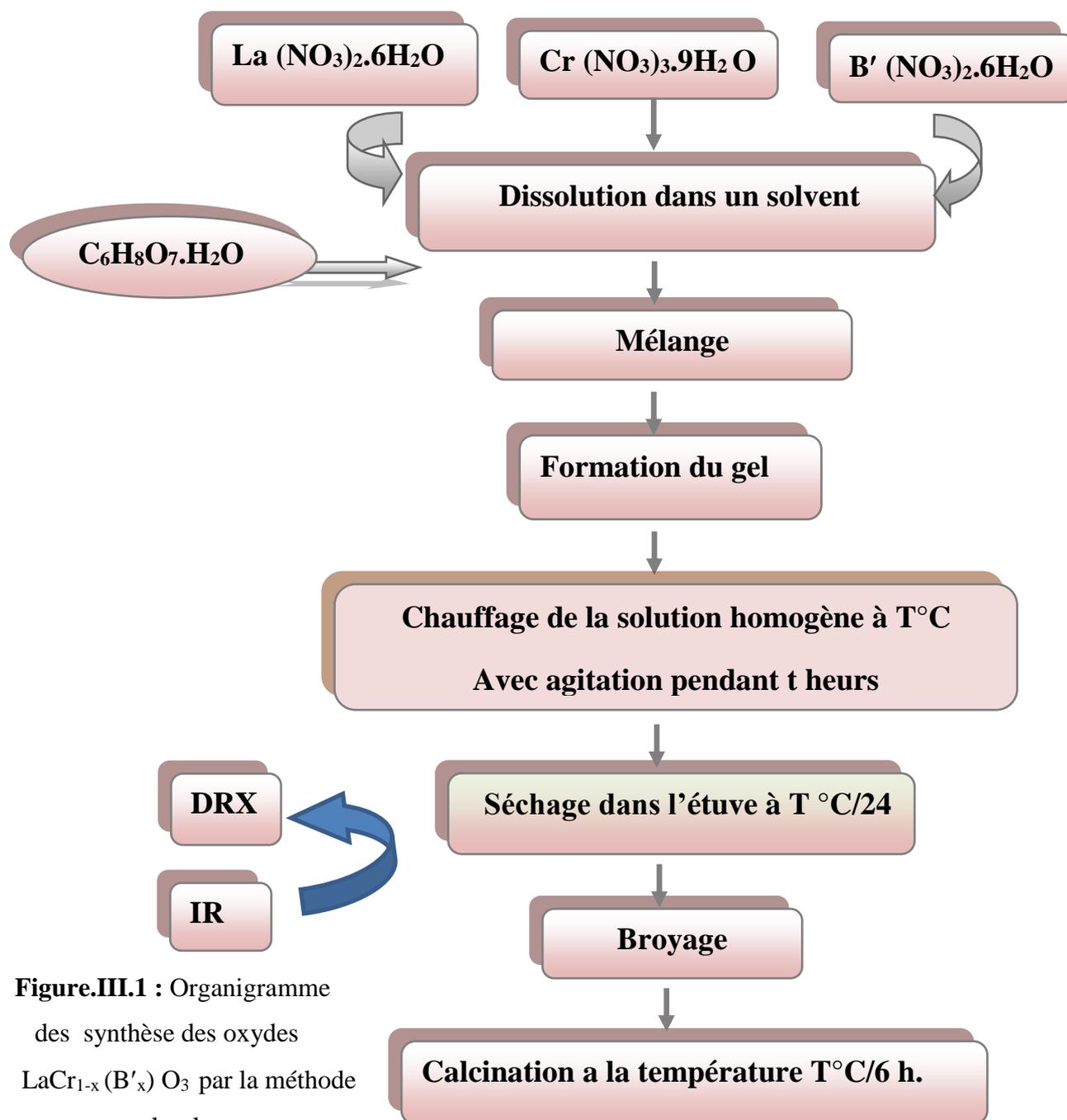


Figure.III.1 : Organigramme des synthèse des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}(\text{B}'_x)\text{O}_3$ par la méthode sol-gel

III .2. Préparation des oxydes

III .2.1. l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)

Les proportions stœchiométriques de $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont dissoutes dans l'eau distillée, La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à $80^\circ - 90^\circ\text{C}$ jusqu'à l'obtention après quatre heures environ un liquide visqueux (gel) Le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100°C . Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à températures de calcination :

800°C avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. [3]

III .2 .2. l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)

Les proportions stœchiométriques de $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont dissoutes dans l'eau distillée, La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à 90°C jusqu'à l'obtention après 3 heures environ un liquide visqueux (gel) Le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100°C . Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à températures de calcination :

850°C avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. [4].

III .2.3. l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

On dissout chaque quantité m(g) de nitrates métalliques [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] et d'acide citrique dans des volumes d'éthanol. Après la dissolution totale des produits solides dans l'éthanol absolue, on mélange les solutions des nitrates en un seul bécher, et on met ce mélange dans un bain marie à 75°C , avec agitation continue. Ensuite on ajoute de l'acide citrique dissout dans l'éthanol absolue, gout à gout avec la burette. La température de mélange est fixée à 75°C relatif à celle de la vaporisation du solvant afin d'obtenir un gel. On met le gel résultant dans l'étuve à 75°C pendant 24 heures où, à la fin du séchage on obtient un xérogel. Afin d'obtenir une poudre fine amorphe, on a broyée le solide résultant (xérogel). [5]

La calcination des poudres synthétisés a été effectuée à différentes températures pendant 6h d'une vitesse de $5^\circ/\text{min}$. Pour l'oxyde LaCrO_3 la température de calcination est 1000°C , alors

que la température de calcination de l'oxyde dopé $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.2 - 0.3$) est 1100°C , d'où la coloration des poudres calcinées allant du vert terne pour LaCrO_3 au brun foncé pour ($\text{LaCr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$).

III .3. comparaison des résultats

III .3.1. Méthodes de préparation [3, 4 ,5]

- ✓ **Les produits de départ** : sont des nitrates métalliques hydratés de LaCr_{1-x} (Zn ou Cu ou Ni)_x et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec des proportions stœchiométriques
- ✓ **Le solvant** : soit l'éthanol ou l'eau selon la nature des réactifs pour les rendent bien soluble
- ✓ **Le complexant** : le même pour les trois synthèses c'est l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- ✓ **La température de mélange** : est fixée à une température relative à celle de la vaporisation du solvant afin d'obtenir un gel comme $T = 75^\circ\text{C}$ pour vaporisation d'éthanol et $T = 80 - 90^\circ\text{C}$ pour vaporisation d'eaux
- ✓ **Le temps d'agitation thermique** : formation de gel depend de la nature et la quantities des produits de depart
- ✓ **Le séchage** : Le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température dépend de la nature de vaporisation le solvant ; pour l'eau à une température égale 100°C et pour L'éthanol absolue $T = 75^\circ\text{C}$.
- ✓ **Le broyage** : Le précurseur obtenu est ensuite broyé d'obtenir une poudre fine.
- ✓ **La calcination** : La calcination de poudres synthétisées a été effectuée à différentes températures pendant 6h d'une vitesse de $5^\circ/\text{min}$, pour obtenue des phases purs d'oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ à $T = 800^\circ\text{C}$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ à $T = 850^\circ\text{C}$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ à $T = 1100^\circ\text{C}$.

III .3.2. Caractérisation structurale des oxydes

III.3.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les analyses DRX effectuées pour chaque composition, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.3$) sont illustrer dans les pictogrammes au-dessous.

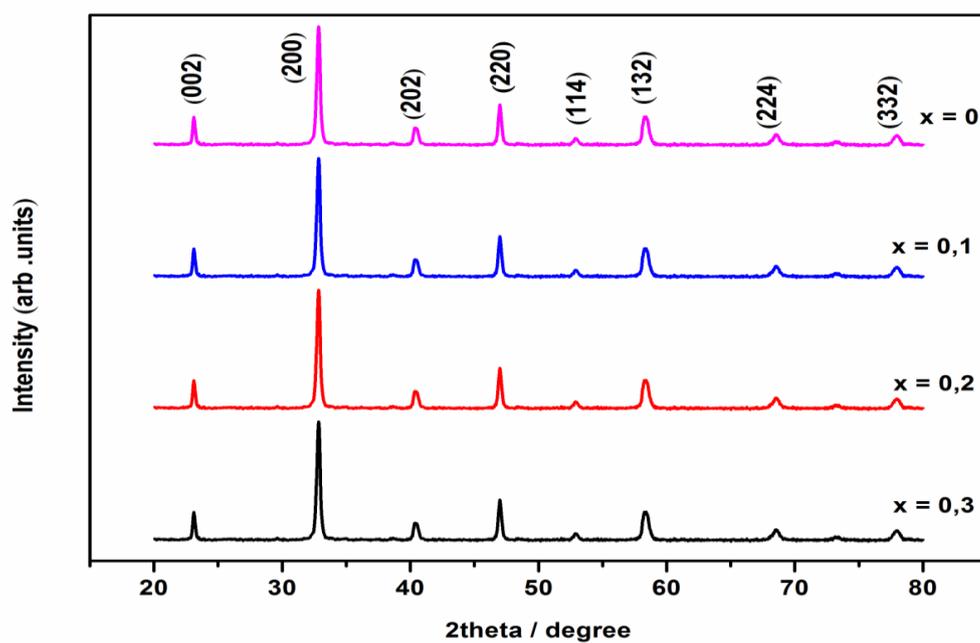


Figure III . 2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [3]

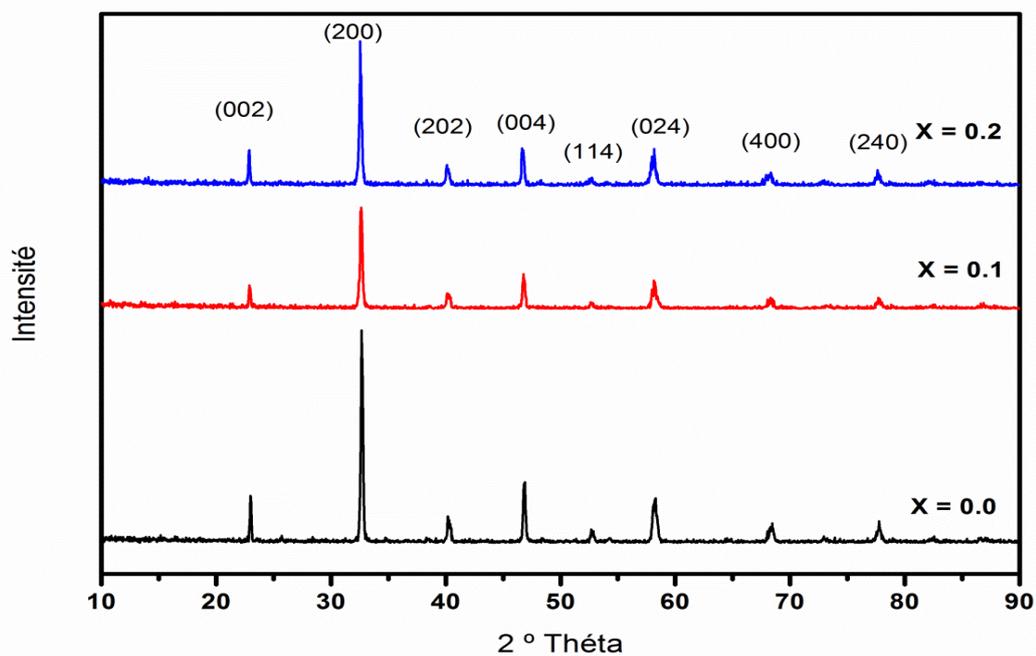


Figure III . 3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. [4]

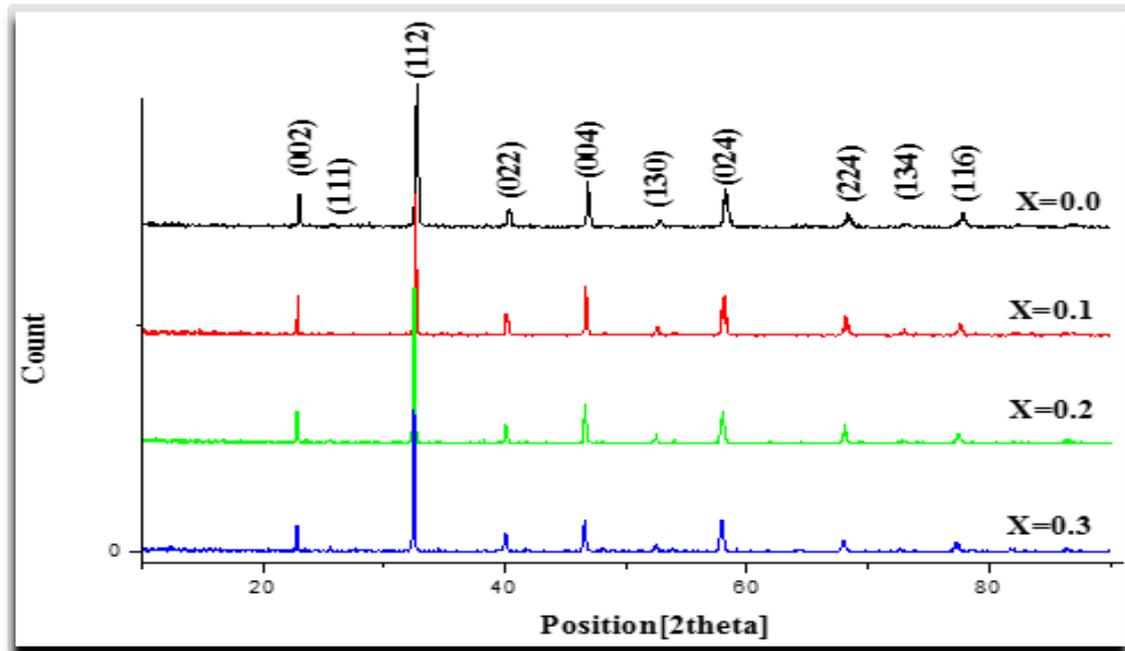


Figure III .4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$. [5]

- ✓ Les principaux pics de diffraction pour les trois diagrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ peuvent être indexés dans une structure orthorhombique avec un groupe spatial Pbnm N° 62.
- ✓ On remarque la superposition des pics des diffractogrammes des oxydes LaCrO_3 non dopé, et dopés par le Zn ou Cu ou Ni
- ✓ Une grande affinité de La position de la raie la plus intense 2θ ($^\circ$) dans l'intervalle $[32.56^\circ - 32.86^\circ]$ associés aux oxydes $\text{LaCr}_{1-x}(\text{Ni}_x, \text{Cu}_x, \text{Zn}_x)\text{O}_3$.

III.3.2.2. Les volumes des mailles

Un affinement préliminaire des paramètres de maille est à l'origine de spectre a été effectué par le programme **CELREF version 3.0**, le calcul des paramètres linéaires a, b, c et le volume V (Å^3) de la maille pour les différentes pérovskites substituées de formule $\text{LaCr}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$; B peut être Ni ou Cu ou Zn ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$). Les résultats obtenus par les études précédentes sont conclus dans le tableau III.1 suivant :

Echantillons	Volume unitaire (\AA^3)			
	X = 0	X = 0.1	X = 0.2	X = 0.3
$\text{La Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	232.266	232.886	233.909	234.025
$\text{La Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	233.289	234.056	236.012	/
$\text{La Cr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$	233.953	234.002	234.366	234.923

Tableau III .1 : Valeurs les volumes des mailles pour les échantillons

Sur la base des résultats obtenus lors d'études antérieures, nous traçons les courbes représentées par les variations de volume en fonction de dopant (x). On obtient ce qui suit :

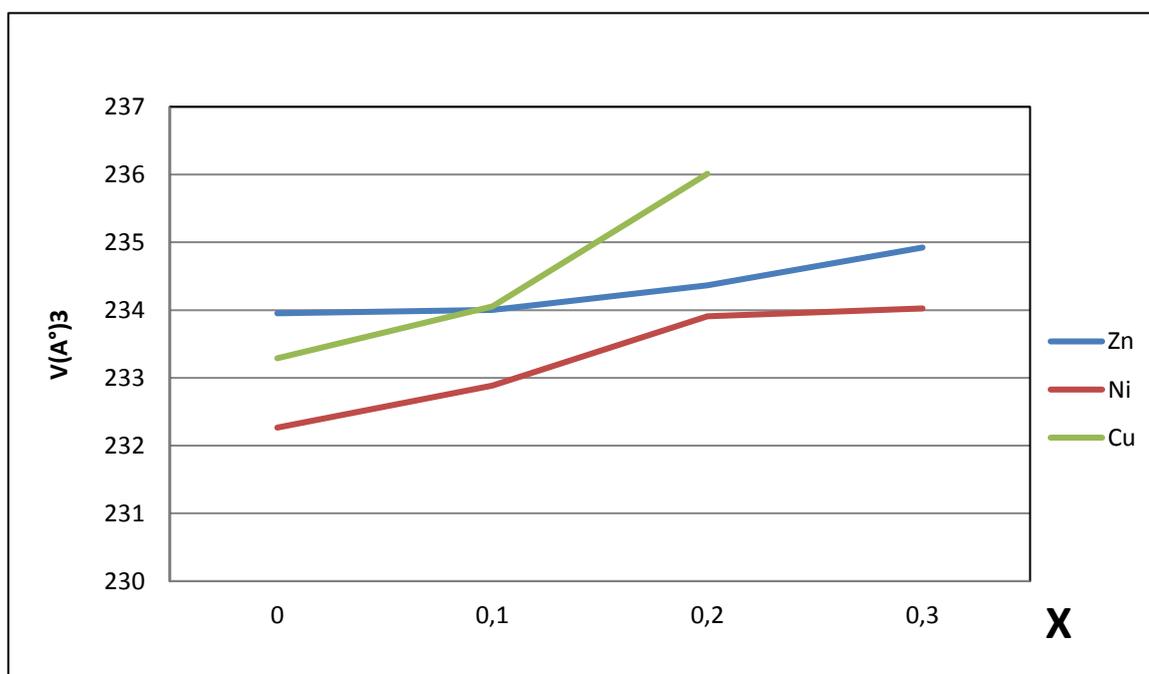


Figure III . 5 : Evolution du volume de la maille en fonction de la quantité du dopant par les oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

✓ À travers les résultats obtenus dans le tableau et quand $x = 0$ non dopé nous remarquons que le volume de maille est différent dans les trois formules, égale à 232.266 \AA^3 , 233.289 \AA^3 et 233.953 \AA^3 . Cette différence de valeurs est due à une différence dans la méthode de préparation ainsi qu'à une différence dans la pureté des matières premières utilisées et la précision de la préparation des mélanges et la durée différente du broyage et du séchage

✓ En outre, on remarque le volume de la maille élémentaire de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3 > \text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3 > \text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ augmente avec l'augmentation de la teneur B' (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) à la suite du remplacement de Cr^{3+} . Ceci provient de la différence entre le rayon ionique du chrome ($R(\text{Cr}^{3+}) = 0,62 \text{ \AA}$) et zinc ($R(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$) et cuivre ($0,73 \text{ \AA}$), et Ni^{2+} ($0,69 \text{ \AA}$) dans les sites octaédriques du structure pérovskite.

✓ Ceci indique clairement une augmentation linéaire dans les paramètres de maille et le volume en fonction de la teneur en B' indiquant que la substitution du (Ni, Cu, Zn) dans le site B (Cr). Ces résultats sont en accord avec Provendier et al. [6]. Il est bien connu que des solutions solides homogènes et aléatoires obéissent généralement la loi dite de Vegard.

✓ Ceci indique clairement une augmentation linéaire le volume de la maille élémentaire de $\text{LaCr}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ augmente avec l'augmentation de la teneur B' à la suite du remplacement de Cr^{3+} par Ni^{2+} ou Cu^{2+} ou Zn^{2+}

✓ Comme nous le remarquons clairement le volume de la maille élémentaire de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3 > \text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$; c'est à propos aux conditions de test et aux produits chimiques applicables en plus de la précision de la mesure

✓ Cela signifie qu'une solution solide dans la plage de concentrations ($0 \leq x \leq 0,3$) est obtenue à température de calcination fixée.

Ce résultat est en bon accord avec des travaux antérieurs [5].

III.3.2.3. La Taille moyenne des échantillons

Dans notre étude le déplacement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites, montrent l'évolution de la position de la raie la plus intense, largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée par la formule :

Debye-Scherrer : $D = 0,9\lambda / B \cos \theta$ [7]. Les résultats sont listés dans le **tableau III . 2**

la taille des cristallites D (nm)				
Echantillons	X=0	X=0.1	X=0.2	X=0.3
$\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	28.0326	28.0477	35.044	35.0521
$\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	40.7221	46.7362	56.0745	/
$\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$	29.46	41.17	48.06	53.21

Tableau III .2 : La Taille moyenne des échantillons D (nm)

La taille des cristallites (D_{hkl}) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Scherrer. L'effet de la double substitution du chrome par le zinc ou cuivre ou nickel sur la taille des particules obtenues à partir de modèles de diffraction des rayons X est présenté dans la Figure III.6

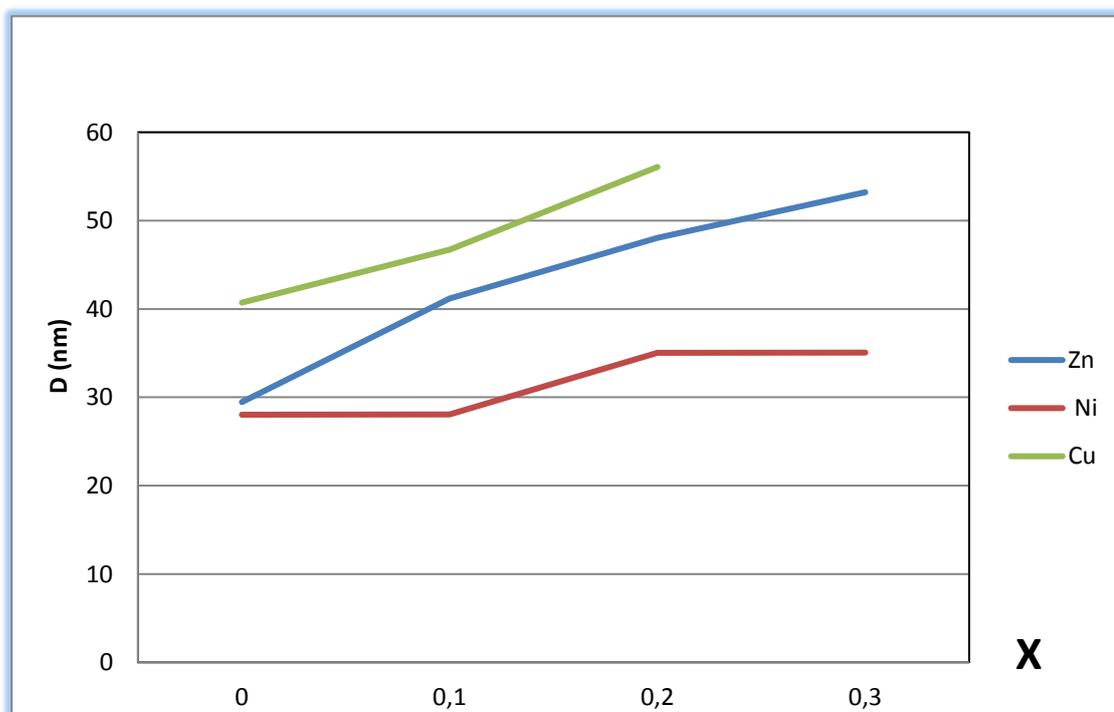


Figure III . 6 : Taille moyenne des cristallites des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ en fonction du taux de (x).

- ✓ Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 28.0326 - 56.0745 nm.
- ✓ On observe que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la teneur en zinc et cuivre et nickel.
- ✓ Ceci est probablement due 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 $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. [8]
- ✓ Ces valeurs sont dues aux propriétés chimiques et physiques de chaque formule.

III 3.2.4. L'analyse par Spectroscopie infrarouge

Les échantillons $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.3$) sont obtenues par calcination des poudres amorphes à 800°C, 850°C, 1100°C, respectivement pour ($x = 0$, $x = 0.1$, $x = 0.2$, $x = 0.3$) pendant 6 heures, ont été analysées par **FTIR** dans le domaine de nombre d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} . Les Figures III. 7, III. 8, III .9 au-dessous montré Les spectres infrarouges en transmission relatives aux oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ comme suite.

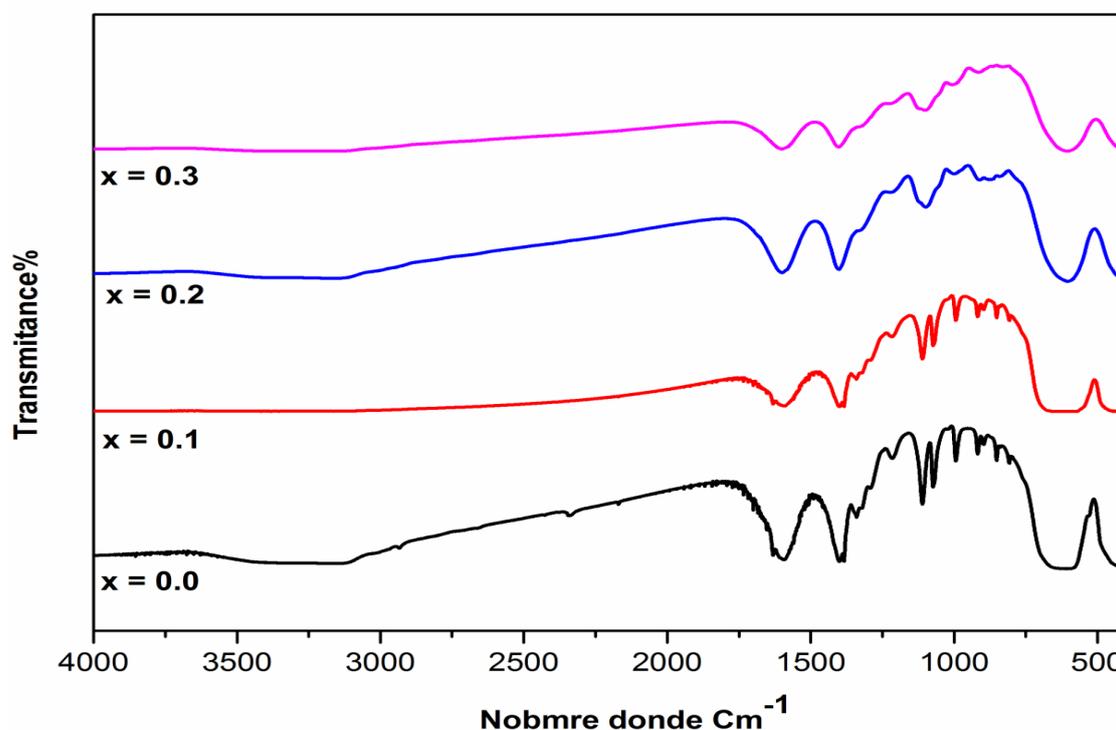


Figure III.7 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$). [3]

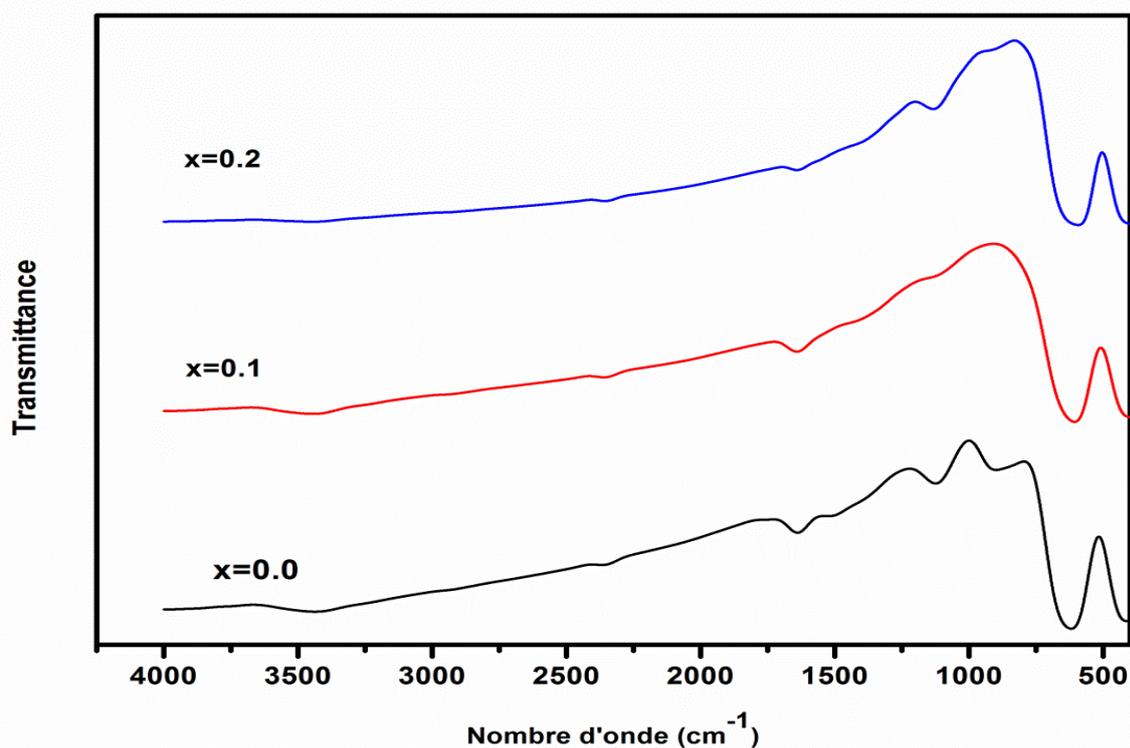


Figure III.8 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$). [4]

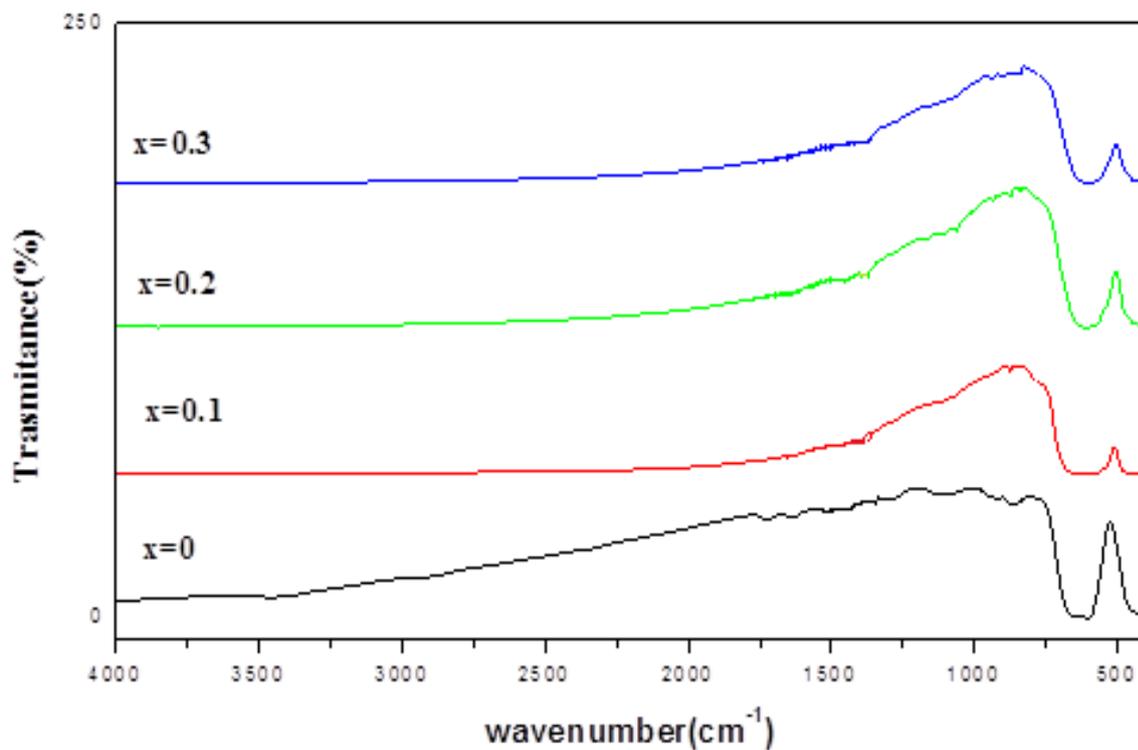


Figure III.9 : Spectre IR de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$). [5]

✓ Les spectres des pérovskites substituées $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ / $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ / $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ sont similaires à celle de la structure de LaCrO_3 .

✓ A partir des spectres, deux bandes d'absorption sont observées autour de 618cm^{-1} qui peuvent être attribués à la vibration d'élongation O-Cr-O respectivement. [9]. De plus une bande caractéristique de la pérovskite située vers 424cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration asymétrique de la liaison Cr-O dans l'octaèdre CrO_6 .

✓ Les deux pics forts localisés à 1730 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} sont affectés à des vibrations d'élongation de (C=O) et (C-O), respectivement [10]. Ces deux bandes d'absorption liées à l'acide carboxylique (acide citrique).

✓ Ces résultats sont en accord avec les spectres FT-IR des molécules pures et dopées à LaCrO_3 rapportés dans la littérature.

Références bibliographiques

- [1] H. K. Park, Y. S. Han, D . K .Kim, C .H .Kim, J. Mater. Sci.Lett. 17 .785. (1998)
- [2] S. Hayashi , K. Fukaya , H. Saito, J. Mater. Sci. Lett. 7 .457. (1988)
- [3] N. Bezziou, H. Cherroune, Etude physico-chimique des matériaux de type pérovskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, Mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2021)
- [4] H. Zeraib, Etude structurale de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ par voie sol gel , Mémoire de master Université Mohamed Khider-Biskra, (2016)
- [5] I. CHADLI, Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol gel , These de Doctorat en Sciences.Université Mohamed Khider-Biskra, (2017)
- [6] H. Cui, M. Zayat, D. Levy, J. Non-Cryst., Solids 352, 3035, (2006)
- [7] A. Weidenkaff, S.G. Ebbinghaus, T. Lippert, J. Chem. Mater. 14, 1797 (2002)
- [8] P. Patnaik, Handbook of Inorganics Chemicals, Mc Grow-Hill Editions (2003).
- [9] A. Baranauskas, D. Jasaitis, A. Kareiva ,Vibr Spectrosc 28: 263-275, (2002)
- [10] M. Yazdanbakhsh, H. Tavakkoli, SM.Hosseini, Afr S J Chem .64 :71-78,(2011)

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la comparaison théorique des résultats expérimentales de synthèse des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $\text{LaCr}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$; B' (Ni, Cu, Zn) ; ($0.0 \leq x \leq 0.3$) par la méthode sol-gel (aux- citrates) et d'étude l'effet de la substitution dans le sous réseau B sur les caractéristiques structurale de la pérovskite.

L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation d'une phase orthorhombique de groupe d'espace $\text{Pbnm}(62)$ pour les solides $\text{LaCr}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$; ($0 \leq x \leq 0.3$) calcinés à la température 800°C , 850°C , 1100°C pendant 6h.

Une augmentation linéaire dans les paramètres de maille et le volume en fonction de la teneur en B' substitution, la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la teneur B' .

L'analyse par spectroscopie Infrarouge (IR) montre que les deux bandes intenses observées vers 424cm^{-1} et 618cm^{-1} sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 .

Résumé

Notre étude est basée à une comparaison théorique des résultats expérimentaux obtenus par des travaux de fin d'études pour les masters et les doctorats pour un composé chimique dopé des métaux de transitions différents tel que $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$; ($0 \leq x \leq 0.3$) pour les trois oxydes mixtes montre que : Les principaux pics de diffraction des rayons X pour les trois diagrammes des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$; ($0 \leq x \leq 0.3$) peuvent être indexés dans une structure orthorhombique avec un groupe spatial Pbnm N° 62. ceci indique clairement une augmentation linéaire dans les paramètres de maille et le volume en fonction de la teneur en B' substitution du (Ni, Cu, Zn) dans le site B (Cr). Les spectres IR des pérovskites substituées $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ / $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ / $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$; ($0 \leq x \leq 0.3$) sont similaires à celle de la structure de LaCrO_3 . Deux bandes d'absorption sont observées autour de 618cm^{-1} qui peuvent être attribués à la vibration d'élongation O-Cr-O respectivement. Une bande caractéristique de la pérovskite située vers 424cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration asymétrique de la liaison Cr-O dans l'octaèdre CrO_6 .

Mots clés : Oxydes mixtes, pérovskite, procédé sol-gel. Spectroscopie infrarouge, Diffraction des rayons X

Abstract:

Our study is based on a theoretical comparison of experimental results of the synthesis of mixed oxides of the perovskite type of formula $\text{LaCr}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$; B' (Ni, Cu, Zn); ($0.0 \leq x \leq 0.3$) by the sol-gel method (aux-citrates) and study the effect of substitution in the B sublattice on the structural characteristics of the perovskite. The study by X-ray diffraction, allowed us to identify the formation of an orthorhombic phase of space group $\text{Pbnm}(62)$ for the $\text{LaCr}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ solids; ($0 \leq x \leq 0.3$) A linear increase in lattice parameters and volume as a function of substitution B' content (Ni, Cu, Zn), crystallite size increases with increasing B' content. Infrared (IR) spectroscopy analysis $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ / $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ / $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$; ($0 \leq x \leq 0.3$) shows that the two intense bands observed around 424cm^{-1} which can be attributed to the stretching vibration Cr-O and 618cm^{-1} attributed to the dilation vibration O-Cr-O are related to the environment surrounding the octahedron CrO_6 .

Keywords: Mixed oxides, perovskite, sol-gel process. Infrared spectroscopy, X-ray diffraction

ملخص

تستند دراستنا إلى مقارنة نظرية للناتج التجريبية التي تم الحصول عليها من خلال العمل لتخليق الأكاسيد المختلطة لنوع البيروفسكايت من الصيغة $LaCr_{1-x}B'_xO_3$ ؛ بو (نيكل ، النحاس ، الزنك) ؛ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) بطريقة سول-جل (مع السترات) ودراسة تأثير الاستبدال في الشبكة الفرعية B على الخصائص الهيكلية للبيروفسكايت سمحت لنا الدراسة التي أجراها حيود الأشعة السينية بتحديد تكوين مرحلة تقويم للمجموعة الفضائية (62) Pbnm للمواد الصلبة $LaCr_{1-x}B'_xO_3$ ؛ ($0.3 \leq x \leq 0$) زيادة خطية في معلمات الشبكة والحجم كدالة لاستبدال محتوى B، ويزداد حجم البلورات مع زيادة محتوى B'. يُظهر تحليل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR) ؛ $LaCr_{1-x}Zn_xO_3 / LaCr_{1-x}Cu_xO_3 / LaCr_{1-x}Ni_xO_3$ ؛ ($0 \leq x \leq 0.3$) أن النطاقين المكتفين اللذين لوحظا حول 424 سم⁻¹ يمكن أن يعزى إلى الاهتزاز غير المتمائل للوصلة Cr-O و 618 سم⁻¹ والتي يمكن أن تعزى إلى اهتزاز التمديد O-Cr-O مرتبطان بالبيئة المحيطة بالمجسم الثماني الوجوه في CrO_6 .

الكلمات المفتاحية: أكاسيد مختلطة ، بيروفسكايت ، عملية سول جل. مطيافية الأشعة تحت الحمراء ، حيود الأشعة السينية

