



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. :CH12

Présenté et soutenu par :
Tibermacine Rania

Le : 12/06/2024

Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau à base des métaux de transition

Jury :

Mr.	Meklid Abdelhek	MCA	Université Med Khider-Biskra	Président
Mme.	Madoui Nadia	MCB	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Mme.	Houhou Salima	MCB	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2023/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Nous remercions Dieu, de tout-puissant, qui nos donné la force et le courage pour poursuivre notre étude.

Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire de chimie, Département de chimie des matériaux, Université Mohamed Khider Biskra.

*Tout d'abord, je tiens à remercier ma directrice, **Mme: Madoui Nadia**, pour avoir suggéré ce sujet pour la première fois, et pour ses encouragements et ses conseils avisés qui m'ont aide à le faire.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude et mes remerciements aux membre du comité d'arbitrage, **M: Meklid Abdelhak**, président du jury et à **Mme:***

***Houhou Salima** , pour avoir accepté l'étude de ce travail*

Je tiens à remercier mes collègues du laboratoire et tous les ingénieurs du laboratoire de chimie.

Je termine mes sincères remerciements aux parents et amis qui m'ont soutenu et encouragé durant mon parcours scolaire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère

« Dendouga Zainab »

A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie e et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te préserver et t'accorder santé, longue vie à toi mon père

« Tibermacine Mazari »

A ma tante et à ma seconde mère, qui a toujours été une source de réconfort de paix et de soutien pour moi

« Dendouga Fatima Zahraa »

Pour l'innocence et la petite joie dans nos vies, pour le bonheur et la gaieté de la maison « mon chéri ghaith », Je t'aime .

*A Mes sœurs : **Houda, Amira, Douaa ,Nada***

*A Mes frères : **Monsef Karim***

*Un avenir plein de joie, de réussite et de bonheur A Tous mes proche amie : **Amani, Hafsa, Amani***

A tous ceux que j'aime

*A toute la promo de **2ème** année master chimie des matériaux*

2024

TABLE DE MATIERE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE

Références bibliographiques

1

3

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes	5
I.2. Généralités sur la structure pérovskite.....	6
I.2.1. Introduction générale de la structure pérovski.....	6
I.2.2. La structure pérovskite ABO_3	6
I.2.3. La structure pérovskite idéale.....	7
I.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite.....	8
I.3.1. Facteur de tolérance t	8
I.3.2. Ionicité des liaisons anions-cations	10
I.4. Types des pérovskites.....	10
I.4.1. Pérovskite Tétraгонаle.....	10
I.4.2. Pérovskite Monoclinique et Triclinique	11
I.4.3. Pérovskite Orthorhombique.....	12
I.4.4. Pérovskite Rhomboédrique.....	12
I.4.5. Pérovskite Polymorphisme.....	13
I.5. Propriété physiques des pérovskites et leurs applications	14
I.6. Défauts dans la structure pérovskite	15
I.6.1. Description des défauts dans les cristaux.....	15
I.6.2. Défauts ponctuels	15
I.6.3. Types de défauts ponctuels.....	16
I.6.3.1. Les défauts intrinsèques.....	16
I.6.3.2. Les défauts extrinsèques.....	17
I.7. Application des oxydes de type pérovskite ABO_3	17
I.7.1. Introduction.....	17
I.7.2. Piles à combustible	18
I.7.3. Historique.....	18
I.7.4. Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (CFOS).....	19
I.7.5. Les conducteurs.....	20

I.7.6. La réduction de l'oxygène.....	21
I.7.7. Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes	22
I.7.8. Influence d'une sur-stoechiométrie en oxygène.....	23
Références bibliographiques.....	24

CHAPITRE II

METHODE DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1. Méthode de préparation des oxydes mixtes.....	28
II.1.1. Introduction.....	28
II.1.2. Historique.....	28
II.1.3. La méthode sol-gel.....	29
II.1.3.1. Définition.....	29
II.1.3.2. Principe	29
II.1.4. Terminologie.....	30
II.1.4.1. Le sol.....	30
II.1.4.2. Le gel.....	31
II.1.5. Le séchage	31
II.1.5.1. Les Xérogels	31
II.1.5.2. Les Aérogels	31
II.1.6. Le précurseur.....	32
II.1.6.1. Voie inorganique ou colloïdale.....	32
II.1.6.2. Voie métallo-organique ou polymérique.....	32
II.1.7. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.....	33
II.1.7.1. Avantages	33
II.1.7.2. Inconvénients.....	33
II.2. Techniques de caractérisations.....	34
II.2.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de fourier (FTIR)	34
II.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	36
II.2.2.1. Principe.....	36
Références bibliographiques.....	37

CHAPITRE III

Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	40
III.2. Protocole de synthèse.....	40
III.3. La synthèse par la méthode sol-gel	43
III.3.1 La synthèse de BiFeO ₃	43

III.3.2. La synthèse de $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$	43
III.4. Caractérisation physico-chimique des oxydes $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$	47
III.4.1. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB).....	47
III.4.2. Analyse d'énergie dispersive aux rayons X (EDX).....	48
III.4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction du taux de dopage.....	50
Références bibliographiques.....	53
Conclusion Générale.....	55

Liste des figures

N°	Figure	Page
I.1	<i>Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B.....</i>	6
I.2	<i>Représentations de la structure pérovskite.....</i>	7
I.3	<i>Représentation de la structure cubique idéale de la pérovskite.....</i>	8
I.4	<i>Maille de la structure pérovskite simple ABO_3 cubique.....</i>	9
I.5	<i>Phases tétragonale et cubique dans le $BaTiO_3$.....</i>	11
I.6	<i>Exemple de la structure pérovskite $BiMnO_3$ de type monoclinique.....</i>	11
I.7	<i>Exemple de la structure pérovskite $GdFeO_3$ de type Orthorhombique.....</i>	12
I.8	<i>Représentation schématique de la structure cristalline pérovskite rhomboédrique $LaCoO_3$.....</i>	13
I.9	<i>Les changements cristallographiques de l'oxyde $BaTiO_3$.....</i>	14
I.10	<i>Défauts de la structure cristalline.....</i>	16
I.11	<i>Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel.....</i>	17
I.12	<i>Schéma de fonctionnement d'une SOFC.....</i>	19
I.13	<i>Principe de fonctionnement d'une pile à combustible.....</i>	20
I.14	<i>Définition du point triple (TPB).....</i>	22
I.15	<i>Représentation schématique de la réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2,3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2,4 et 5).....</i>	23
II.1	<i>Etapes suivies durant le procédé sol-gel.....</i>	30
II.2	<i>Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage.....</i>	32
II.3	<i>Le procédé sol-gel.....</i>	33
II.4	<i>L'appareille le spectromètre FTIR.....</i>	35
II.5	<i>Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.....</i>	35
II.6	<i>Principe d'un microscope Électronique à Balayage.....</i>	36
III.1	<i>Les étapes de préparation des précurseurs.....</i>	44
III.2	<i>Les étapes de la synthèse $BiFe_{1-x}Cr_{x/2}Cu_{x/2}O_3$ par la méthode citrate.....</i>	45

III.3	<i>Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) par la méthode sol-gel</i>	46
III.4	<i>(a, b, c) Morphologie par MEB des oxydes $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$)</i>	47
III.5	<i>Images EDX de $\text{BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$.....</i>	48
III.6	<i>Images EDX de $\text{BiFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$</i>	49
III.7	<i>Spectre infrarouge d'oxyde BiFeO_3.....</i>	50
III.8	<i>Spectre infrarouge d'oxyde $\text{BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$.....</i>	50
III.9	<i>Spectre infrarouge d'oxyde $\text{BiFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$.....</i>	51
III.10	<i>Spectre infrarouge d'oxyde $\text{BiFe}_{1-x}(\text{CrCu})_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$)</i>	51

Liste des tableaux

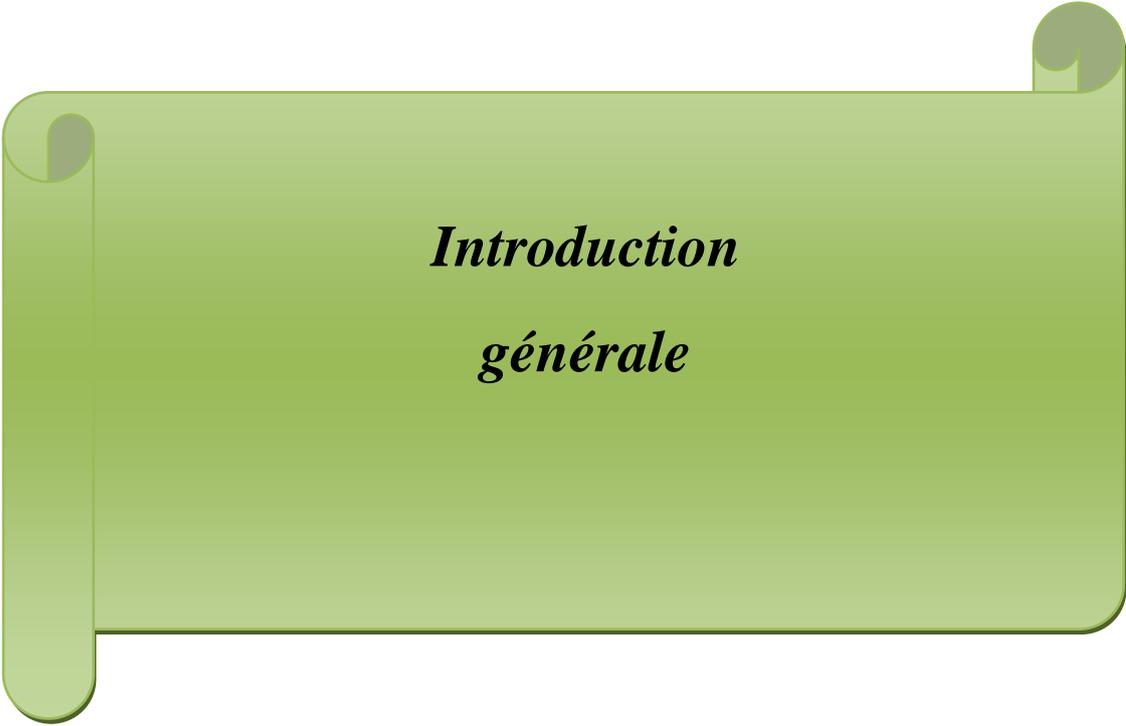
<i>N°</i>	<i>Tableau</i>	<i>Page</i>
<i>I.1</i>	<i>Quelques propriétés des oxydes de pérovskite</i>	<i>9</i>
<i>III.1</i>	<i>Caractéristiques des produits de départs</i>	<i>41</i>
<i>III.2</i>	<i>Quantités des produits de départs pour élaborer 10g d'oxyde</i>	<i>42</i>
<i>III.3</i>	<i>Volumes de l'eau distillée et l'acide nitrique pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC)</i>	<i>42</i>

Liste d'abréviation et symboles

Abréviations

Définitions

ABO ₃	oxyde de type pérovskite
a, b, c	paramètre de maille de la structure pérovskite
α β γ	angles cristallographique
AFC	les piles à basse température sont les piles alcalines
PEMFC	les piles à membrane échangeuse de proton
PAFC	Les piles à acide phosphorique
MCFC	Molten Carbonate Fuel
SOFC	Solide Oxide Fuel Cell
PAC	Les piles à combustible
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conclucting
FTIR	spectroscopie infrarouge a transformée de fourier
IR	Spectroscopie infrarouge
MEB	la microscopie électronique à balayage
EDX	d'énergie dispersive aux rayons X



Introduction
générale

Introduction Générale

Ces dernières années, la recherche sur les composés multiferroïques a progressé de manière significative. Ce progrès est largement attribuable à la découverte du couplage magnéto-électrique, où l'apparition d'une polarisation électrique se produit lors d'une transition de phase magnétique à basse température, même dans des matériaux qui ne présentent pas de propriétés ferroélectriques dans leur état non magnétiquement ordonné [1].

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie appliquée est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doit répondre à certains critères: stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et cout faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimique, l'arrangement atomique la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux [2].

Les caractérisations des oxydes type pérovskite ABO_3 dépendent fondamentalement la nature des ions A et B et de leur état de valence [3,4]. Bien que leur nature influe sur la stabilité de la structure pérovskite, le remplacement partiel des ions aux sites A ou B par d'autres ions hétérocovalents peut entraîner des modifications structurales, telles que la formation de sites vacants d'oxygène et/ou des changements dans les états de valence des cations d'origine. Sur le plan catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser l'adsorption chimique des réactifs, notamment le transport d'oxygène et le transfert d'électrons [5,6].

Les oxydes pérovskites sont habituellement fabriqués au moyen d'une diversité de techniques, telles que la réaction à l'état solide, la co-précipitation, et d'autres méthodes, en plus de la méthode sol-gel, qui fait usage notamment de complexes amorphes de citrate [7].

INTRODUCTION GENERALE

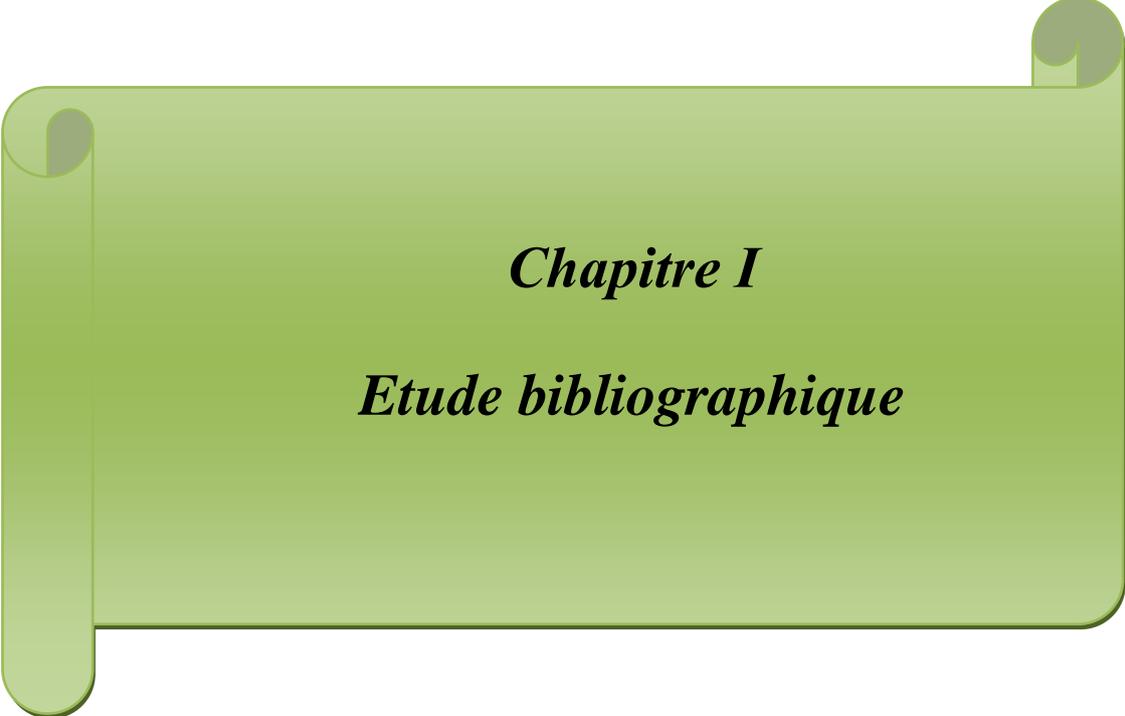
Dans le cadre de cette thèse, nous intéressons à la préparation d'oxydes mixtes de la forme $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Cr}_{x/2}\text{O}_3$ par voie sol-gel et à la caractérisation de leur structure. Nos travaux se répartissent comme suit:

- ✓ Le premier chapitre contient une revue bibliographique des oxydes mixtes de type pérovskite.
- ✓ Le deuxième chapitre comprend les procédés expérimentaux utilisés pour la formation des oxydes mixtes ABO_3 au moyen de la technique du sol-gel et comprend également les méthodes de caractérisation utilisés MEB et FTIR.
- ✓ Le troisième chapitre comprend la synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de type pérovskite $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Cr}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Enfin, nous terminons notre travail de recherche par une conclusion générale.

Références Bibliographique

- [1] N .Hur, S .Park, P.A .Sharma, J.S .Ahn, S .Guha, S.W .Cheong, Nature 429 392,(2004).
- [2] B .Seyfi , M .Baghalha , M .Kazemian ,Chem Eng J 148 306–311,(2009).
- [3] S .Ponce, M.A .Peña, J .G .Fierro, Appl, Catal, B 24 193,(2000).
- [4] M.A .Peña, J.L.G .Fierro, Chem, Rev 101, (1981-2001).
- [5] G .Saracco, G .Scibilia, A .Iannibello, G .Baldi, Appl, Catal, B 8 229, (1996).
- [6] K.S .Song, H .Xing-Cui, S.D .Kim, S.K .Kang, Catal, Today 47 155, (1999).
- [7] V.D .Nithya, R.J .Immanuel,S.T . Senthilkumar, C .Sanjeeviraja, I .Perelshtein,D . Zitoun, R.K .Selvan ,Mat Res Bull 47 1861–1868,(2012).



Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Généralité sur les oxydes mixtes

Les oxydes des métaux de transition continuent d'attirer l'attention de physiciens et de chimistes en raison de leurs nombreuses propriétés remarquables et variées. Leur large champ d'application suscite un enthousiasme considérable parmi les chercheurs du monde entier en raison des retombées technologiques souvent révolutionnaires qu'ils offrent [1]. Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique [2].

Les oxydes mixtes sont des substances d'une importance pratique considérable, étant présents dans de nombreux minerais et jouant un rôle crucial dans diverses réactions. De plus, l'industrie les produit spécifiquement pour exploiter certaines de leurs propriétés, telles que leur caractère réfractaire, leurs qualités pigmentaires, leurs propriétés catalytiques, ainsi que leurs capacités acides ou basiques, entre autres [3].

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- ✚ **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 : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BiFeO_3$
- ✚ **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 +III et B de degré d'oxydation +IV, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ [4].

I.2. Généralités sur la structure pérovskite

I.2.1. Introduction générale de la structure pérovskite

Le terme « pérovskite » a été donné par Gustav Rose en 1839 en l'honneur du minéralogiste russe Lev. A. Von Perovski . Le premier minéral, correspondant à la structure spécifique des pérovskites, est l'oxyde mixte de titane et de calcium de formule CaTiO_3 . Ces oxydes possèdent une formule générale ABX_3 , où A et B sont des cations et X un anion. L'élément X le plus courant est l'oxygène. Cependant, on peut également trouver à cette position un hydrure, un atome d'azote ou un halogène [5].

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural. Afin de présenter une introduction générale consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristalochimie de ce type structural sera donnée [6].

I.2.2. La structure pérovskite ABO_3

Les matériaux oxydes de type pérovskite ABO_3 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 [7,8].

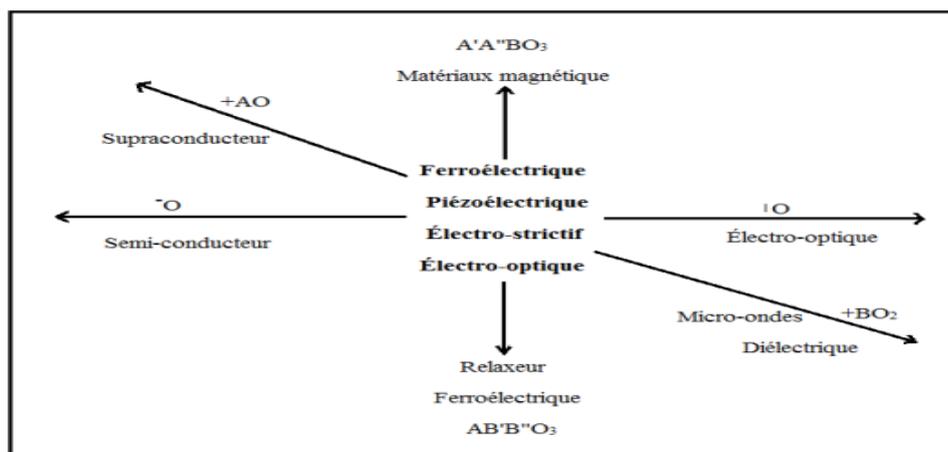


Figure I.1: Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B

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 [8].

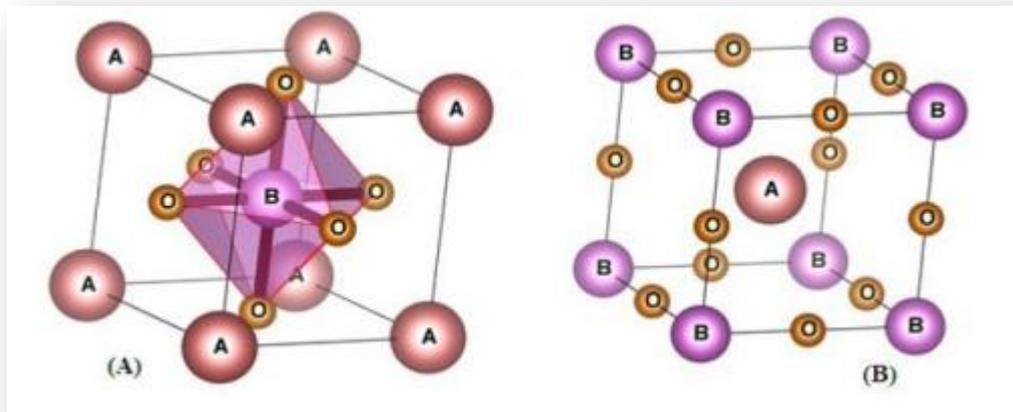


Figure I.2 : Représentations de la structure pérovskite

I.2.3. La structure pérovskite idéale

Il existe de nombreuses façons de représenter la pérovskite; parmi eux, l'idéale qui considèrerait la plus simple. Sa maille consiste d'une seule molécule ABO_3 où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (par exemple : Ba, Pb, Sr, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, Zr, Ta, ...) et O qui est l'ion d'oxygène. La structure pérovskite idéale est caractérisée par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ où les atomes A occupent les sommets de la maille, les atomes B occupent le centre et les atomes d'oxygène occupent les centres des faces [9].

En fonction du choix de l'origine, deux façons équivalentes de présenter une structure pérovskite idéale ont été utilisées. La figure I.2 (a) représente la première façon où A se trouve à l'origine, dans la position $(0, 0, 0)$, B se trouve au centre du cube, dans la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position $(0, 0, \frac{1}{2})$. La Figure I.2 (b) représente la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, ce qui amène A à occuper la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, B la position $(0, 0, 0)$ et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. [10]

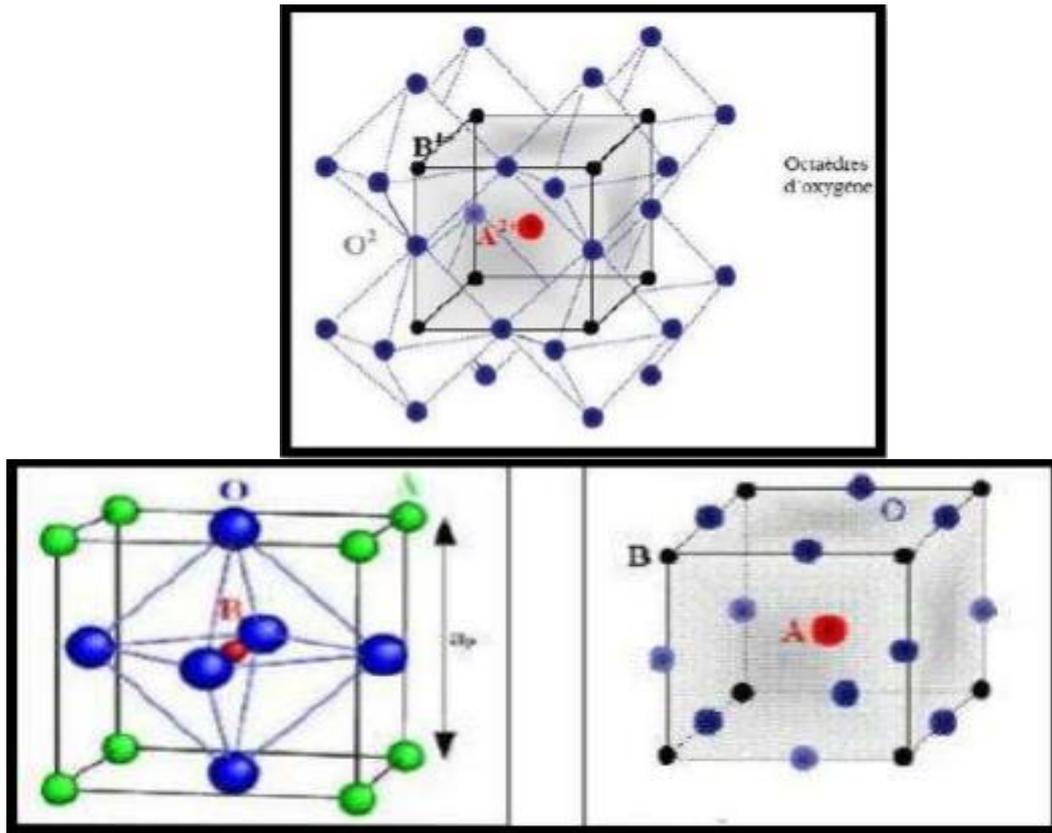


Figure 1.3: Représentation de la structure cubique idéale de la pérovskite

I.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite

I.3.1. Facteur de tolérance t

Gold Schmidt, a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite. La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations A et B. [11], La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité: $0,85 < t \leq 1$ où Le facteur de tolérance de Goldschmidt [12], t , quantifie la contrainte dans la structure pérovskite en fonction du rayon ionique (r_A , r_B et r_O) ou de la distance interatomique A-O et B-O:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)}$$

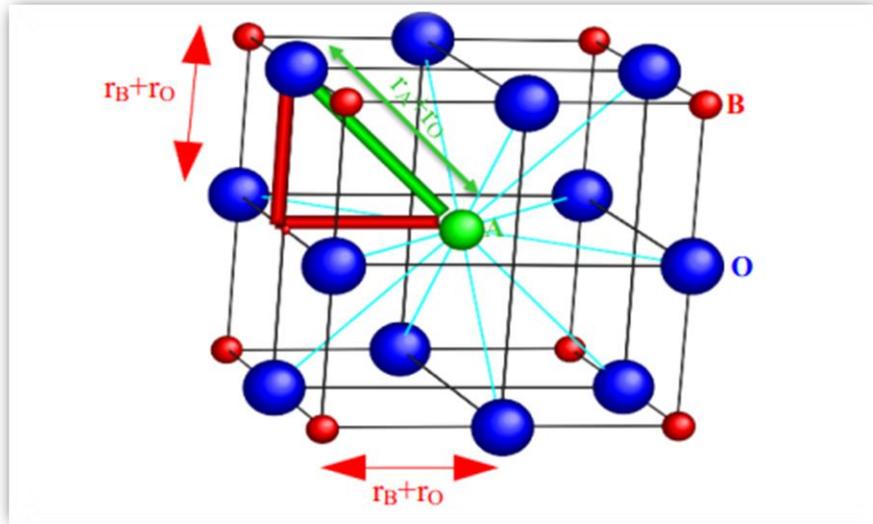


Figure I.4 : Maille de la structure pérovskite simple ABO_3 cubique

Pour une pérovskite idéale, $t = 1$; cependant la structure pérovskite existe $0,75 < t \leq 1$ [13]. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant [14] :

Tableau I. 1: Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance

T < 0.5 Ilménite	0.75 < t < 1.06 pérovskite			t < 1.06 Héxagonale
	0.75 < t < 0.95	0.96 < t < 0.99	0.99 < t < 1.06	
	Distorsion Orthorhombique	Distorsion Rhomboédrique	Cubique	

I.3.2. Ionicté des liaisons anions-cations

Le second critère de stabilité de la structure pérovskite est l'ionicté de la liaison anion-cation, La différence d'électronégtivité entre les ions d'une structure pérovskite ABO_3 permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure [15]. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicté des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

$$\Delta E = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2}$$

X_{A-O} et X_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégtivité entre A et O, B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites a base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme $BaTiO_3$ [16].

I.4. Types des pérovskites

I.4.1. Pérovskite Tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA).

Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type $PbTiO_3$, les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans $BaTiO_3$, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [17].

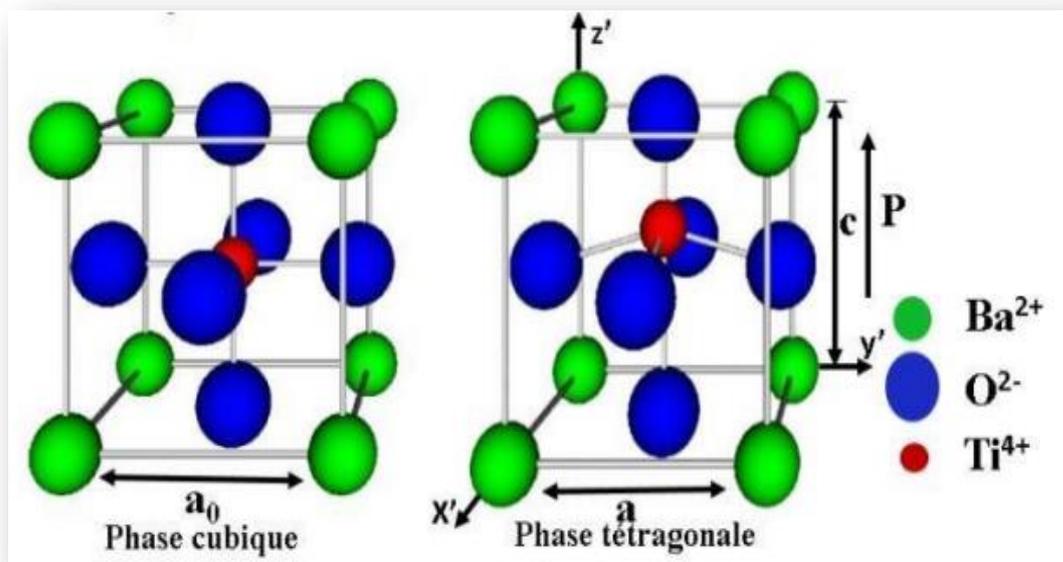


Figure 1.5: Phases tétragonale et cubique dans le BaTiO₃ |

I.4.2. Pérovskite Monoclinique et Triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO₃, BiScO₃) monocliniques ou (AgCuF₃ et CsPbI₃, PbSnO₃, BiCrO₃, etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple les phases de-type GdFeO₃ ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec a , b , c et $\beta \sim 90^\circ$ [18].

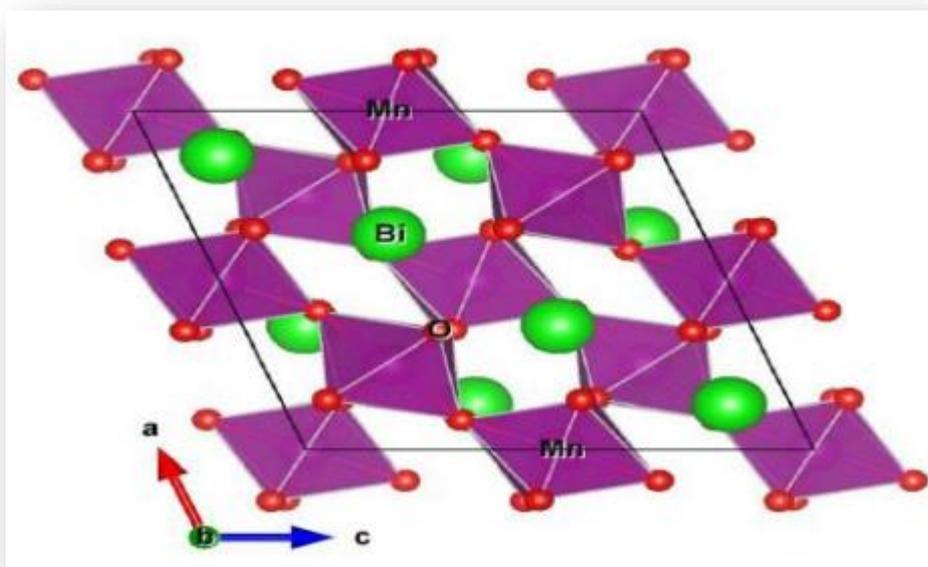


Figure I.6: Exemple de la structure pérovskite BiMnO₃ de type monoclinique

I.4.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu.

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 etc [18].

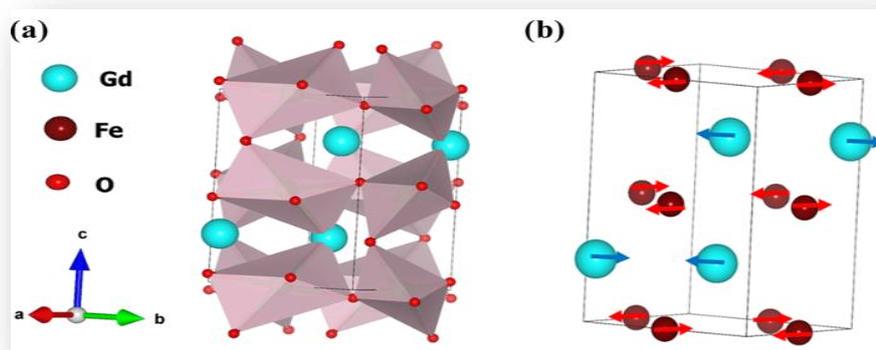


Figure I.7: Exemple de la structure pérovskite GdFeO_3 de type Orthorhombique

I.4.4. Pérovskite Rhomboédrique

Une autre distorsion est également possible résulte en une structure rhomboédrique caractérisée par trois paramètres de longueurs égales, $a = b = c$, et trois angles α , β , γ égaux, mais différents de $\pi/2$ (90°). La structure rhomboédrique est représentée sur la figure I.4. Parmi les exemples qui cristallisent dans cette structure; SmAlO_3 ($R3m$) avec $a = 5.316 \text{ \AA}$ et $\alpha = 60.19^\circ$ [10], LaCoO_3 ($R3c$) avec $a = 5.3416 \text{ \AA}$ et $\alpha = 60.99^\circ$ [19].

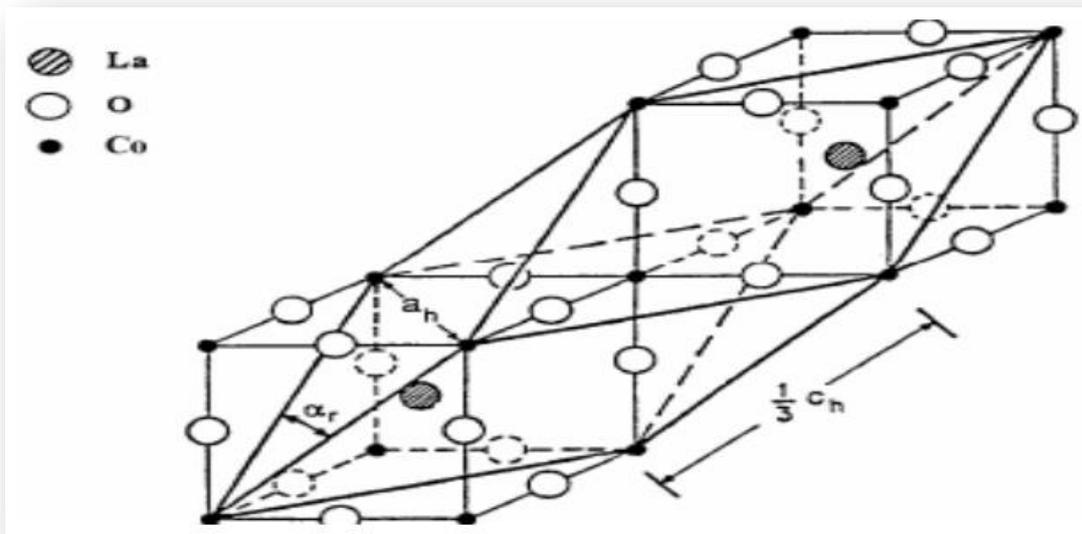
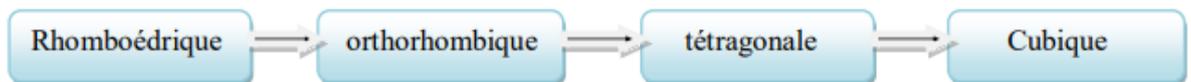


Figure I.8: Représentation schématique de la structure cristalline pérovskite rhomboédrique LaCoO_3

I.4.5. Pérovskite Polymorphisme

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



Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudocubique avec $a \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [20].

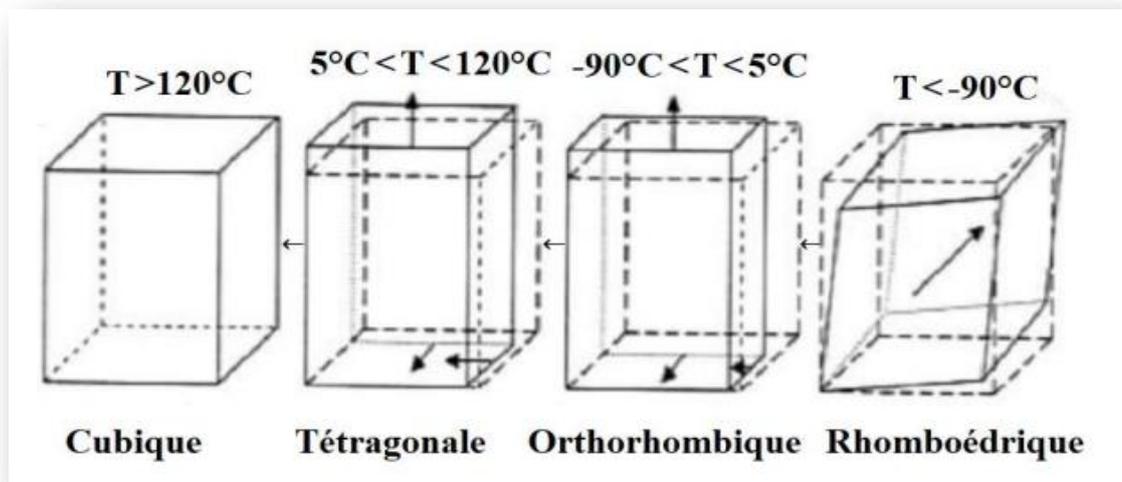


Figure I.9 : Les changements cristallographiques de l'oxyde BaTiO₃

I.5. Propriété physiques des pérovskites et leurs applications

Ces dernières années, les matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants en raison de la structure cristalline particulière qui influe sur les propriétés physiques, tels que la ferroélectricité, diélectrique, piézoélectrique, magnétorésistance, supraconductivité, l'activité catalytique et photocatalytique [21].

- ✓ **Supraconductivité** : Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.
- ✓ **Piézoélectricité** : Ces pérovskites transforment la pression mécanique en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.
- ✓ **Catalyseurs** : Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.
- ✓ **Magnétorésistance** : Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.
- ✓ **Ferroélectricité** : La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO₃, et PZT [22].

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Où les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs.

I.6. 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 générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [23].

I.6.1. 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 [9].

I.6.2. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la figure ci-dessous, (Figure I.8) [9]:

- **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 [24].
- **Substitution**: La présence d'un atome étranger a 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 [9].
- **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 [25].

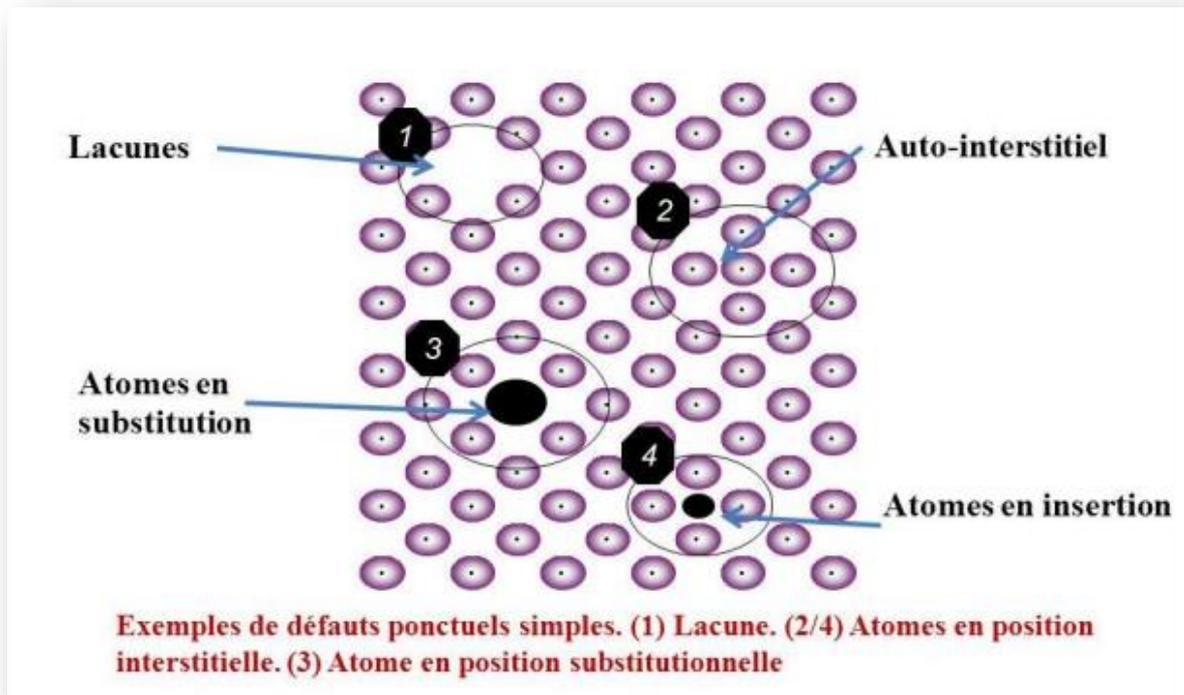


Figure I.10 : Défauts de la structure cristalline

I.6.3. Types de défauts ponctuels

Ils se classent en deux catégories : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques.

I.6.3.1. 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, soit que la création d'un défaut entraîne l'autre, par exemple, un atome se met en auto substitution et laisse une lacune, soit que les défauts s'attirent et s'associent car ils sont plus stables, par exemple lorsqu'ils créent chacun une charge opposée de l'autre [24].

- **Défaut de Schottky** : C'est quand un atome quitte sa position normale pour se placer en position superficielle où s'élimine du solide ; il résulte dans les deux cas une lacune. Dans les solides ionique la présence de lacunes cationiques implique la présence de lacunes anioniques ; afin d'assurer la neutralité électrique locale du cristal, ces lacunes étant en générale assez proches dans l'espace [26].

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

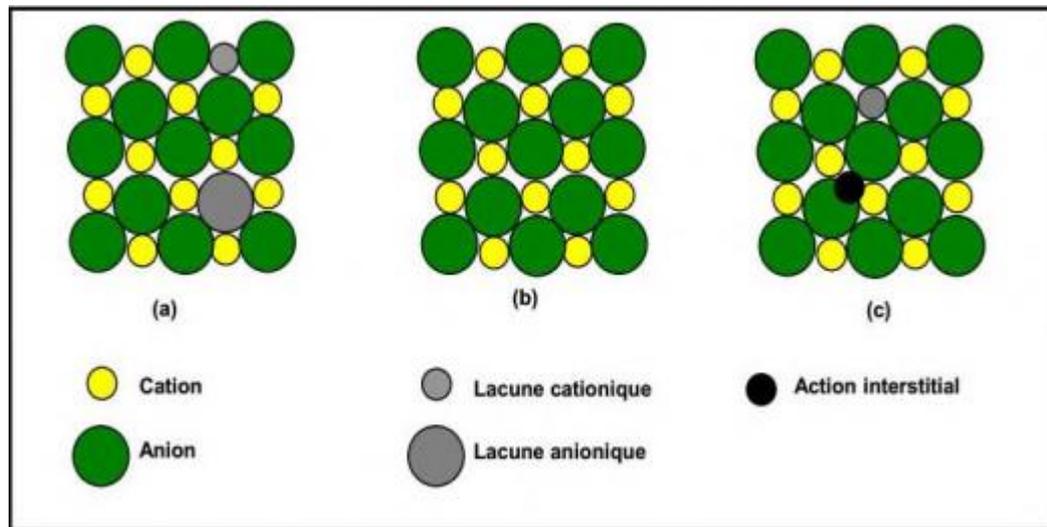


Figure I.11: Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel

I.6.3.2. Les défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques correspondent à des impuretés (atomes étrangers) placés dans le cristal soit en substitution d'un cristal soit en substitution d'un atome du réseau (c'est le cas de dopage des semi-conducteurs), soit en position interstitielle [24].

I.7. Application des oxydes de type pérovskite ABO_3

I.7.1. Introduction

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc., en raison de la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, piézoélectrique et propriétés électro-optique, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz, ...etc. [28].

Cependant, le rendement photocatalytique de ces matériaux a été rarement signalé jusqu'à ce jour. Parmi les divers photos catalyseurs semi-conducteurs d'oxydes l'oxyde de titane (TiO_2) a été avéré être l'un des matériaux les plus appropriés pour des applications environnementales répandues, en raison de son exceptionnelle propriétés optiques et

électroniques, une forte puissance d'oxydation, de non toxicité, faible coût et à long terme de stabilité contre la photo corrosion [29-30]. Mais, l'efficacité de l'utilisation de lumière solaire est très faible en raison de largeur de bande interdite (3,2 eV) de TiO_2 [30]. Bien que les méthodes de modification diverses sont employées pour améliorer TiO_2 , la technique de TiO_2 oxydation photo catalytique ne peut pas toujours satisfaire les besoins pratiques. Par conséquent, il est intéressant de développer un nouveau type de photo catalyseur. Dong et al. [31] et Yin et al. [32] ont rapporté l'activité photo catalytique des matériaux pérovskites nouvelles. Comme un important matériau fonctionnel, LaFeO_3 avec une structure de pérovskite type ABO_3 typique a de nombreux champs d'application, tels que l'oxydation catalytique, états de surface électroniques et ces caractères sensibles au gaz [33-34].

I.7.2.Piles à combustible

L'intérêt de respecter l'environnement et de voir les stocks limités d'énergies fossiles nous amène à rechercher d'autres sources de production d'énergie et à améliorer, comme l'énergie produite par les piles à combustible. En effet, les piles à combustible sont très intéressantes, car elles ont les propriétés suivantes caractéristiques :

- Elles polluent peu.
- Elles sont silencieuses.
- Elles ont un rendement énergétique très élevé (jusqu'à 70% en cogénération).
- Elles nécessitent peu d'entretien.
- Elles peuvent être miniaturisées (sans influencer leur rendement).
- Elles utilisent l'hydrogène comme combustible, l'élément le plus abondant sur terre [35].

I.7.3.Historique

Les piles à combustible convertissent l'énergie chimique d'un combustible directement en électricité. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau [35].

Il s'agissait d'une cellule hydrogène-oxygène dans laquelle des lames poreuses de platine étaient utilisées comme électrodes et une solution d'acide sulfurique comme électrolyte. Ce fut donc Grove, et non Schönbein, qui revendiqua cette découverte en 1845.

Grove sera également le concepteur d'une batterie composée de cinquante cellules pouvant produire de l'oxygène et de l'hydrogène depuis l'électrolyse de l'eau [36].

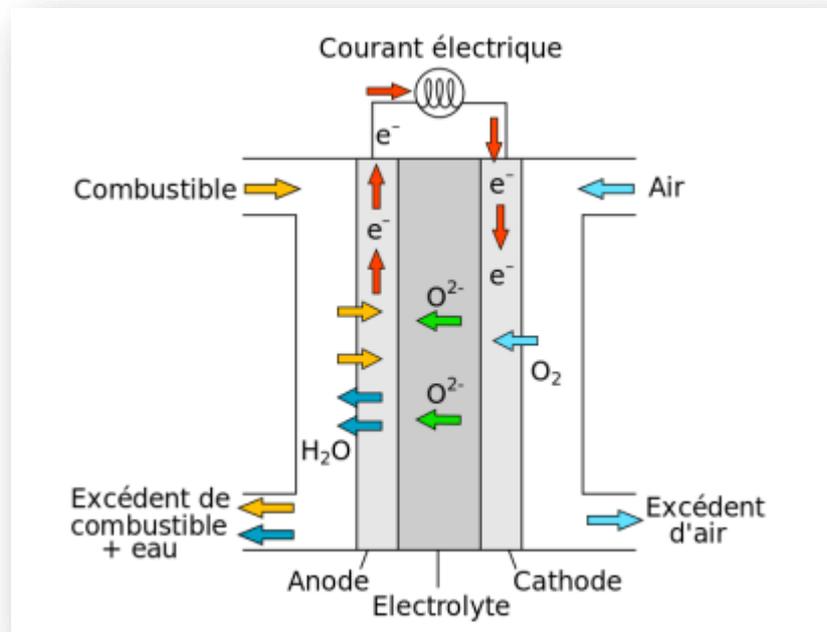


Figure I.12 : Schéma de fonctionnement d'une SOFC

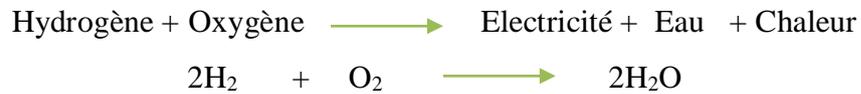
Cependant, certains chercheurs ont continué à s'intéresser à cette technologie alors que différents types de piles à combustible ont été inventés [37], qui se différencient par le type d'électrolyte utilisé et la température de fonctionnement. On distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température. Les piles à basse température sont les piles alcalines (AFC), les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et les piles à acide phosphorique (PAFC). Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000 °C. Deux types ont été développés, les piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) et les piles à oxyde solide (SolidOxide Fuel Cell, SOFC) [38].

I.7.4. Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (CFOS)

Les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC) sont les piles à combustible (PAC) les plus prometteuses dans la mesure où leur fonctionnement à haute température (700 – 1000 °C) permet la cogénération. Leur rendement électrique est de l'ordre de 40%.

Couplées à des turbines à gaz avec un alternateur, le rendement de l'ensemble atteint 60% et 70% si les gaz sont pressurisés à l'entrée de la pile. Leur puissance peut aller de 10 kilowatts à quelques mégawatts [39].

On peut dire que le fonctionnement de toutes les piles à combustible, quelque soit leur technologie (alcaline, carbonate fondu, polymère, céramique, etc.), repose sur le même principe, à savoir qu'elles sont alimentées en Hydrogène et en Oxygène qui en se combinant dans le cœur de la pile donne lieu à des dégagements de chaleur, d'eau et d'électricité [40].



Dans la pile, une réaction d'oxydoréduction se forme permettant de créer l'électricité et la chaleur. Au niveau de l'anode, la molécule d'hydrogène, au contact d'un catalyseur, se décompose et libère des électrons qui vont créer le courant électrique. C'est l'oxydation.



D'autre part, au niveau de la cathode, l'oxygène, au contact avec les électrons libérés par la précédente réaction réagit. C'est la réduction [41].

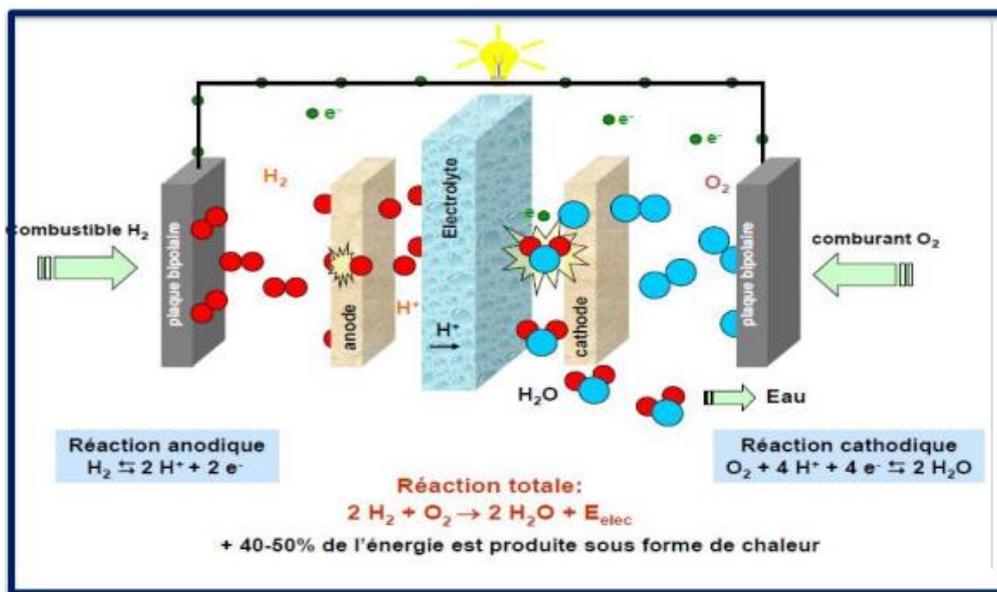


Figure I.13: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

I.7.5. Les conducteurs

Les matériaux conducteurs électroniques ou essentiellement électroniques utilisés comme cathode de pile SOFC sont des pérovskites formulées ABO_3 , où A est généralement une terre rare et B un métal de transition. La raison de cette complication est l'assemblage et

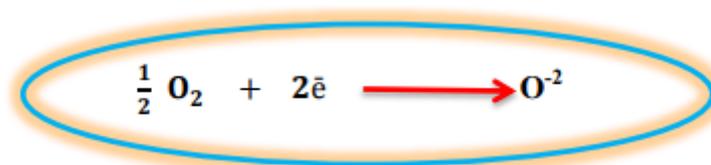
le fonctionnement dans des conditions physico-chimiques et thermiques sévère d'un électrolyte comprimé, d'électrodes poreuses et de matériaux connectés... [42].

La plupart des phases solides présentent une conductivité électrique mesurable à température ordinaire, même en l'absence d'un champ électrique élevé. Cette conductivité s'échelonne à température ordinaire, entre des valeurs très faibles ($10\text{-}15 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) dans le cas des métaux. On peut distinguer trois types de conducteurs, suivant que le transport du courant est assuré de manière prédominante :

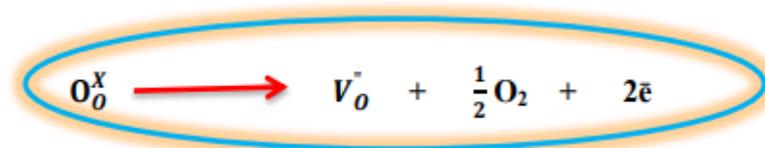
- ❖ Par des électrons : conducteurs électroniques (métaux, semi-conducteurs, Supraconducteurs).
- ❖ Par des atomes chargés : conducteurs ioniques, ou à la fois avec des contributions de même ordre de grandeur.
- ❖ Par des électrons et des atomes chargés : conducteurs mixtes [43].

I.7.6. La réduction de l'oxygène

La cathode de pile à combustible (SOFC) ; est le siège de la réduction de l'oxygène ; selon la réaction suivante [42] :



Elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est absorbé puis séparé et réduit en ions en raison de la présence de lacunes d'oxygènes. L'endroit où cette réaction a lieu et l'emplacement des électrons cathodiques et des vides d'oxygène de l'électrolyte et de l'oxygène gazeux en même temps est appelé le point triple. Cette réaction peut être résumée par une équation selon la notation Kröger-Vink [44] :



O_0^X : Un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

V_o'' : représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte.

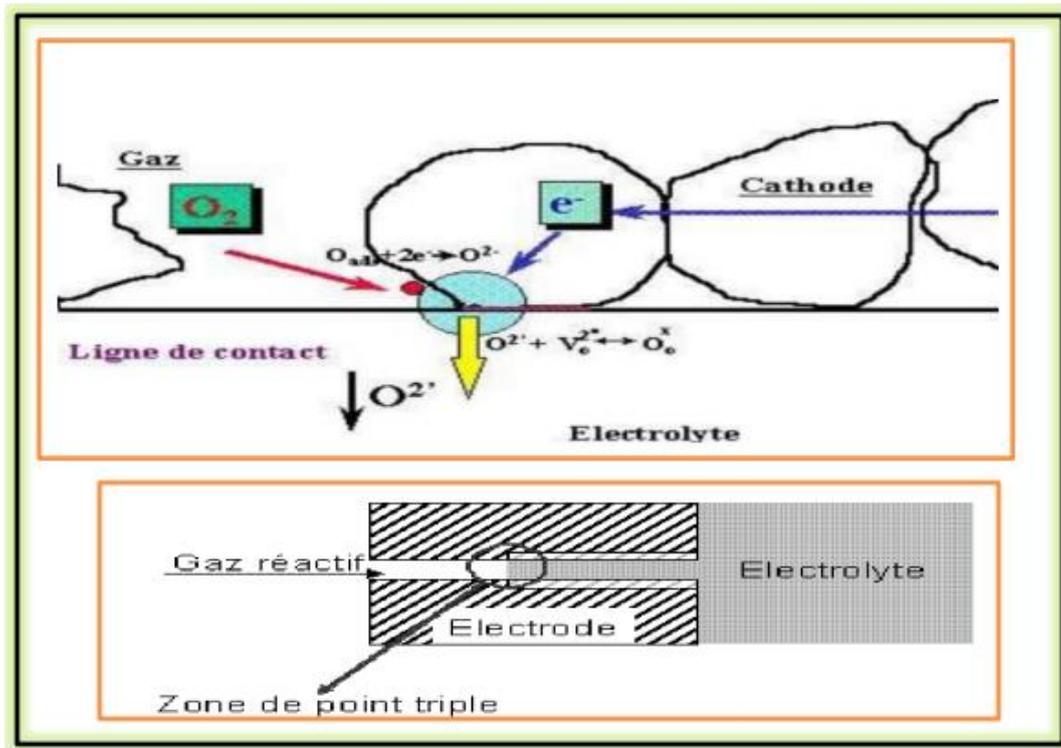


Figure I.14 : Définition du point triple (TPB)

I.7.7. Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes

La présence simultanée de l'oxygène de la phase gazeuse, des électrons de la cathode et des lacunes d'oxygène de l'électrolyte limite la surface de la zone réactionnelle. L'amélioration potentielle est également représentée dans l'utilisation d'une cathode conductrice électronique et ionique (Mixed Ionic/Electronic Conducting, MIEC), ce qui conduit à la possibilité d'annuler la limitation de la réduction de l'oxygène sur toute la surface de la cathode.

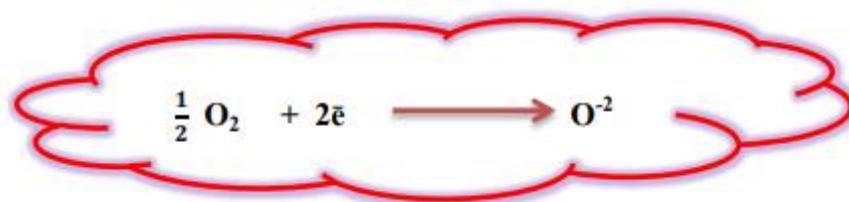
L'augmentation de la tension des électrodes peut transférer les ions O_2 formés à travers la cathode à l'électrolyte, ce qui indique que le matériau de la cathode n'est pas seulement un bon conducteur électronique non seulement c'est un bon conducteur d'ions et il a de bonnes propriétés électriques pour réduire l'oxygène. Cette surface est K.

La plupart des études relatives aux conducteurs mixtes dépendent des oxydes de type pérovskite ABO_3 (Lanthane, Busmuth, Gadolinium, Néodyme ou Cérium...) et des métaux de

transition (Chrome, Manganèse ou Cobalt,... etc). BiCrO_3 qui sont caractérisés par le type pérovskite.

I.7.8. Influence d'une sur-stoechiométrie en oxygène

La conductivité ionique peut être améliorée par l'existence d'une sur stoechiométrie en oxygène. Où est la réaction électrochimique globale qui se produit à la cathode d'une pile SOFC est la réduction de l'oxygène [45] :



Il peut également être divisé en plusieurs étapes

- 1-Diffusion de molécules gazeuses O_2 .
- 2-Adsorption, dissociation, réduction d' O^{2-} et insertion des ions dans la cathode.
- 3-Diffusion en surface de l'oxygène adsorbé.
- 4-Diffusion à cœur des ions O^{2-} .
- 5-Transfert des ions O^{2-} de la cathode vers.
- 6- incorporation dans l'électrolyte de l'oxygène adsorbé via le point triple TPB [46].

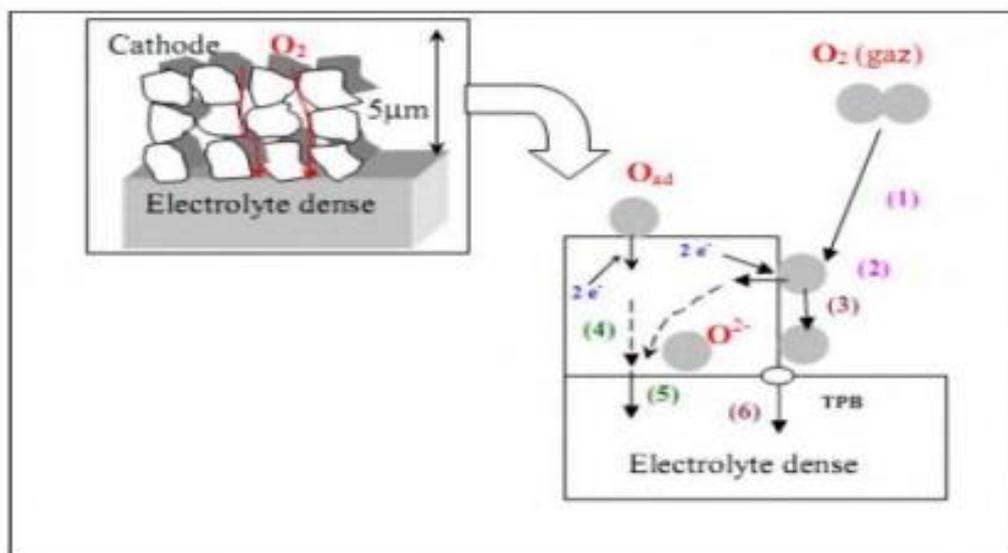


Figure I.15: Représentation schématique de la réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2,3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2,4 et 5)

Références Bibliographique

- [1] http://www.univusto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=2769.
- [2] K.Zouaoui, Synthèse et caractérisation physique et chimique de Composés de Type Pyrochlore de Formule générale $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$. Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran (2014).
- [3] H. Korichi, Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$. application catalytique. Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran (2014).
- [4] R .Djenhi, F .Chouikh, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddelsohden-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, (2007).
- [5] J. Jiang, A. Kucernak, J. Electrochim Acta. 47-1967. (2002).
- [6] V.M. Goldschmidt. Geochemis cheverteilungen gesetzeder elemente. Tom V, P7-8, (1928).
- [7] B. Ilschner et Ch. Janot, Matériaux émergents, 19-118. (2001).
- [8] C. Lecat-Tillier et al. Européen Polymer Journal, 5-437. (1980).
- [9] O. Ben Mya. Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$.Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra(2015).
- [10] C. Perca , Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$ (où $d=0$ et 0.5).Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI,(2005).
- [11] K. Adaika, synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra ,(2015).
- [12] W. Goldshmidt, Geochemische Verteilungesetze der Elemente VII, VIII, 1927, 1928.
- [13] D.M .Smyth, Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors, Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater, 18 1-3, 355-375, (1989).
- [14] E.J .Baran,P.J.Aymonino:"Some Remarks on the Influence of Cations on the Vibrations of Inorganic Oxoanions", Anales Asoc.Quím.Argent,56-11, (1968).

- [15] L. Pauling, *The chemical bond*, vol. 152. Cornell University Press Ithaca, 1967.
- [16] T.R. Shtrout et A. Halliyal, «Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors», *American Ceramic Society* 66 4, (1987).
- [17] E. J. Baran, P. J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56- 11(1968).
- [18] M. Lebid, *Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés* (2012).
- [19] G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat, *Journal of Solid State Chemistry*, 61(3), 301-307,(1986).
- [20] G. J. McCarthy, P. V. Gallagher, C. Sipe, *Materials Research Bulletin*, 8, 1277- 1284, (1973).
- [21] L. Etgar, *Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells*, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, (2016).
- [22] W.H. Dong, G.K. Hyun, S.L. Jae, K. Jindo, L. Wei, O.H. Se, *J. Phys. Chem. B* 109- 2093, (2005).
- [23] O. Madler, R. Roy, *the Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974)
- [24] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Édition Dunod, Paris, 642,(1972).
- [25] L. Smart, E. Moore, *Introduction à la Chimie du Solide*, Masson, Paris, 147-148, (1997).
- [26] A. BENAICHA, *Synthèse Et Propriétés Des Oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{CuXO}_3$* . These Doctorat. Département Sciences de la Matière. Université Mohamed Khider Biskra 2018.
- [27] F.A. Kröger, et H.J. Vink, Ed. F. Seitz et D. Turnbull, *Solid State Physics*, Academic Press New-York 3 307,(1966).
- [28] Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 125 15718,(2003).
- [29] N. Serpone, E. Pellizzetti, *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, Wiley Publisher 1,(1989).
- [30] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 69,(1995).
- [31] W.H. Dong, G.K. Hyun, S.L. Jae, K. Jindo, L. Wei, O.H. Se, *J. Phys. Chem. B* 109 2093,(2005).
- [32] J. Yin, Z.G. Zou, J.H. Ye, *J. Phys. Chem. B* 108 12790,(2004) .

- [33] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, *Appl. Catal. B* 29 239,(2001).
- [34] K.Y. Li, D.J. Wang, F.Q. Wu, T.F. Xie, T.J. Li, *Mater. Chem. Phys.* 64 269 ,(2000).
- [35] W.R .Grove, *On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum*, *Philosophical Magazine and Journal of Science* 14 127-130, (1839).
- [36] N.Q. Minh,T .Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier Science Ltd, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford,Shannon ,Tokyo, (1995).
- [37] K .Hilpert, W .Quadackers and L .Singheiser ,*Inte Interconnects*, 4 1054-1073, (1995).
- [38] B. C. H .Steele, *Journal of Materials Science*, 36 1053, (2001).
- [39] M .Dokiya, T.F .Fuller, A .Hamnett, T .Iwasita, K.V .Kordesch, A.B .LaConti, G .Sandstede, G.G.Schere, J.R .Selman et H .Yokokawa, *Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications*, Ed. W .Vielstich A .Lamm et A.H .Gasteiger, 1, (2004).
- [40] E .AGLZIM: *Caractérisation Par Spectroscopie d'impédance De l'impédance Complexe d'une Pile A Combustible En Charge , Evaluation De l'influence De l'humidité , thèse de doctorat*, Université Henri Poincaré ,Nancy 1, (2009).
- [41] <https://h2sys.fr/technologies/pile-a-combustible/>
- [42] J.E.H .Sansom,L .Hildebrandt Et P.R .Slater,*Ionics*, 8 155, (2002).
- [43] F.A .Kröger,etH.J .Vink, Ed.F .Seitz et D .Turndull, *Solid State Physics*, Academic Press New-York 3-307, (1966).
- [44] S.P .Jiang, H .Sasaki, S .Otohi, A .Kajimura et M .Ippommatsu, *Solid State Ionic* 62 125, (1993).
- [45] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara Et Y. Takita, *Solid State Ionics*, 31-37 136, (2000).
- [46] Steele; B.C.H.; *Solid State Ionics* 94 239-248, (1997).



Chapitre II
Préparation du synthèse et technique
de caractérisation

II.1. Méthode de préparation des oxydes mixtes

II.1.1. Introduction

Dans la préparation des oxydes mixtes (spinelles, pérovskites, pyrochlores, etc.), différentes méthodes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques sont utilisées. Les propriétés de ces oxydes dépendent du mode et des conditions de préparation, ainsi que de la température de synthèse. Le but est également d'augmenter leurs surfaces spécifiques par effet géométrique, ce qui leur confère une plus grande activité catalytique. Différents procédés de synthèse d'oxydes mixtes sont connus: par voie solide, ou par voie liquide comme la méthode sol-gel, la coprécipitation, la combustion, la microémulsion, l'hydrolyse à la flamme, etc [1].

II.1.2. Historique

La méthode sol-gel est connue depuis plus de 150 ans ; la première synthèse par ce procédé d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, Jacques-Joseph Ebelmen qui décrivit dès 1845, selon ses observations, « sous l'action d'une atmosphère humide un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide ». Le procédé sol-gel était né cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière [2].

Le premier brevet Sol-Gel a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles. Plusieurs autres brevets ont suivis pour la production d'autres produits, en particulier des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques. L'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif et le premier congrès international « Glass and Glass Ceramics from Gels » ne s'est tenu qu'en 1981 à Padoue [2].

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

II.1.3. La méthode sol-gel

II.1.3.1. Définition

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». Brièvement. Un sol est une suspension ou une dispersion homogène et stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Vander Waals), ne soient pas surpassées par la gravitation. Un gel est un solide polymérique ou colloïdal présentant une structure en réseau dans laquelle se trouve piégé un fluide. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique. L'utilisation de la méthode sol-gel est donc fonction de l'aptitude des précurseurs à former un sol ou un gel [4, 5].

II.1.3.2. Principe

Le principe d'une réaction sol-gel est le suivant : des précurseurs métalliques (sous forme alcoxydes ou sous forme de sels) sont dissous au sein d'un solvant (aqueux ou non). La transition sol-gel du système provient alors d'un déclenchement de réactions d'hydrolyse puis de condensation qui vont permettre la formation de ponts hydroxos (M-OH-M) ou oxos (MO-M) entre les atomes métalliques M et ainsi mettre en place un réseau tridimensionnel gonflé de solvant que l'on appelle gel. Pour obtenir le matériau final, il s'ensuit finalement des étapes de séchage du gel (élimination de la phase liquide), de mise en forme éventuelle (poudre, revêtement, monolithe...) ainsi que différents traitements thermiques adaptés à la nature du matériau (calcination et frittage) voir la figure II.1 [6, 4].

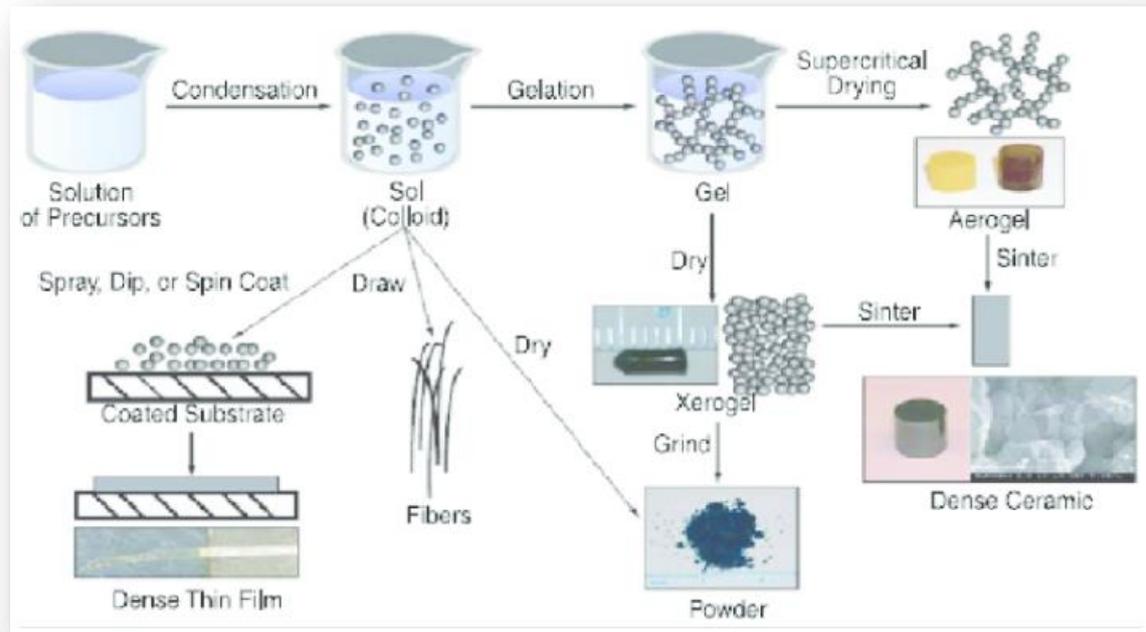


Figure II.1 : Etapes suivies durant le procédé sol-gel

II.1.4. Terminologie

II.1.4.1. Le sol

Un sol est une suspension ou une dispersion homogène et stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation [7].

La stabilité du sol ou sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Van der Waals) [8]. L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel [9,10].

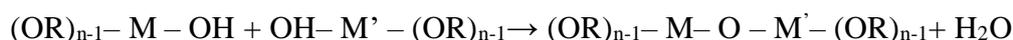
➤ *Réaction d'hydrolyse :*



II.1.4.2. Le gel

Un gel est un solide polymérique ou colloïdal présentant une structure en réseau dans laquelle se trouve piégé un fluide. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique. L'utilisation de la méthode sol-gel est donc fonction de l'aptitude des précurseurs à former un sol ou un gel [7].

➤ *Réaction de Condensation-polymérisation :*



II.1.5. Le séchage

Le fait d'avoir un matériau à partir du gel, passe par un processus de séchage qui comprend l'extraction du solvant à l'extérieur du réseau polymère. Ce séchage pourrait entraîner un rétrécissement du volume. Quand le gel se solidifie, il faut que l'alcool ou l'eau s'échappe au même temps. Le mécanisme d'évaporation est dû aux trous et canaux dans le matériau sol-gel poreux. Pour obtenir différents types de produits, il existe de nombreuses méthodes de séchage [11] :

II.1.5.1. Les Xérogels

Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants [12].

II.1.5.2. Les Aérogels

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées. La figure ci-dessous montre les différentes méthodes de séchage de gel [12].

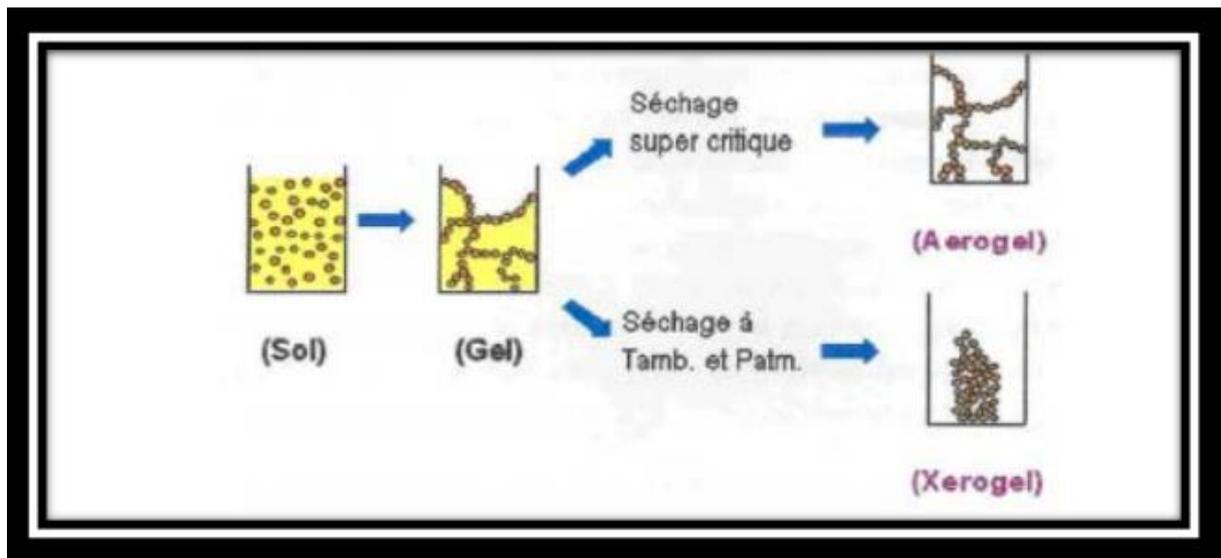


Figure II.2 : Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage

II.1.6. Le précurseur

Le précurseur est considéré comme un réactif chimique permettant d'amorcer la réaction: c'est soit un alcool (formule alcool $M(OR)_n$: où M est un métal, par exemple Si ou Zr , et R un groupement alkyle organique (C_nH_{n-1}) ou un sel métallique. Il existe deux façons de la synthétise sol-gel qui sont:

II.1.6.1. Voie inorganique ou colloïdale

Construit à partir d'une solution aqueuse de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures). Cette voie est peu coûteuse mais difficile à contrôler, elle est donc rarement utilisée. Par conséquent, c'est la méthode préférée pour obtenir des matériaux céramiques.

II.1.6.2. Voie métallo-organique ou polymérique

Obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Ce chemin est relativement coûteux mais permet d'un contrôle assez facile de la taille des particules (La granulométrie). [13]



Figure II.3 : Le procédé sol-gel

II.1.7. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

II.1.7.1. Avantages

- ✓ Obtention des poudres fines.
- ✓ Formation des films de verre et de céramiques utilisables en microélectronique.
- ✓ 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.
- ✓ Synthèse d'oxydes mixtes par décomposition organique partielle à basse température facilement [14].
- ✓ La haute pureté.
- ✓ L'homogénéité des produits finaux (car les réactifs sont mélangés aux niveaux moléculaire) [15].

II.1.7.2. Inconvénients

Malgré ces avantages, la technique sol gel a les inconvénients suivants :

- ✓ Coût élevé des alcoxydes.
- ✓ Changement volumique important durant l'élaboration du matériau.

- ✓ Grande porosité résiduelle [16].
- ✓ La présence de fissures durant le séchage des gels dans le cas des dépôts de couches minces, et pour cette raison, un séchage hypercritique est recommandée.
- ✓ Prendre beaucoup de temps dans les opérations (La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois) [14].

II.2. Techniques de caractérisations

Parmi les nombreuses techniques physique et chimiques de caractérisation des oxydes mixtes, nous utilisé les méthodes suivantes dans nos travaux :

II.2.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de fourier (FTIR)

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est largement employée pour étudier les vibrations des liaisons chimiques présentes dans une molécule [17]. Cette méthode, rapide et précise, est utilisée pour identifier les groupements fonctionnels et pour obtenir des informations microscopiques sur leurs conformations ainsi que sur d'éventuelles interactions [18].

Cette méthode peut aussi offrir des données sur les caractéristiques des structures, car la fréquence de vibration cation-oxygène est influencée par la masse du cation, la configuration de la liaison cation-oxygène et le paramètre de maille [19].

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR (15600- 4000 cm^{-1}), le moyen (4000- 400 cm^{-1}) et l'IR lointain (400- 40 cm^{-1}). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules [20].

Cette méthode permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques des structures, car la fréquence de vibration du cation-oxygène est influencée par la masse du cation, la nature de la liaison cation-oxygène et le paramètre de Maille [21]. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Qualitatifs :** Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe présentent des caractéristiques distinctives.
- **Quantitatifs:** L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de cette absorption [22].

L'appareille utilisée est le spectromètre FTIR Cary 630. Le spectromètre FTIR Cary 630 est un instrument de paillasse flexible offrant des performances élevées et une facilité d'utilisation extraordinaire dans un design ultra-compact. Sa modularité offre une flexibilité d'échantillonnage pour l'analyse des solides, liquide et gaz . Grâce au système optique, une variété étendue d'unités peut être échangée en quelques secondes, offrant ainsi rapidement des informations quantitatives et qualitatives de qualité supérieure. Avec l'ajout du logiciel Micro LAB très intuitif, il devient possible d'analyser des échantillons sans nécessiter de préparation préalable, et ce de manière rapide [23].



FigureII .4 : L'appareille le spectromètre FTIR

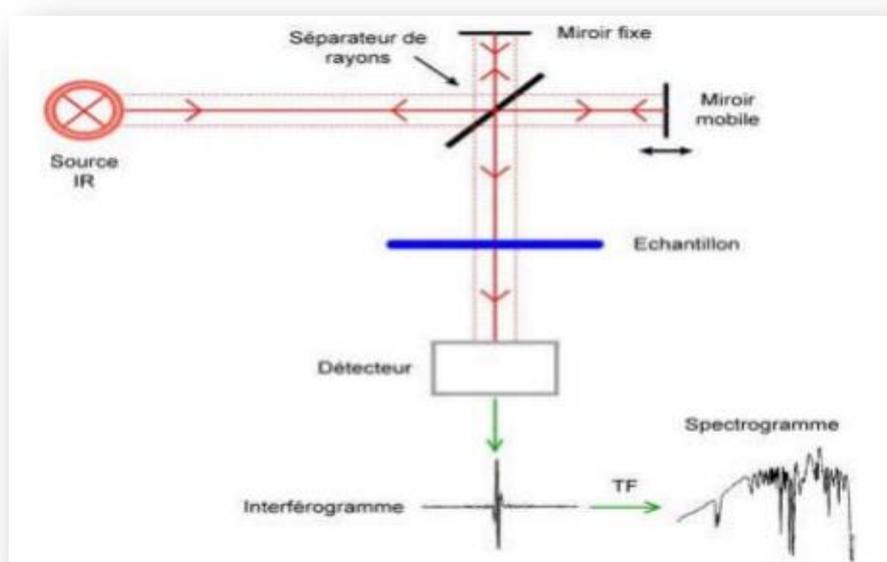


Figure II.5 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

II.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie employée pour connaître la morphologie (forme, dimension, arrangement de particules, etc.), la topologie de surface (relief, texture, etc.), la composition chimique (ratios relatifs d'éléments chimiques) et fournir de précieuses informations cristallographiques (structure atomique). Cette technique permet d'analyser d'une multitude d'échantillons de toutes formes, compositions et tailles. Il permet aussi d'obtenir des images à fort grossissement et à haute résolution [24].

II.2.2.1. Principe

Dans un microscope Électronique à Balayage, un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié ci-contre. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS) [25].

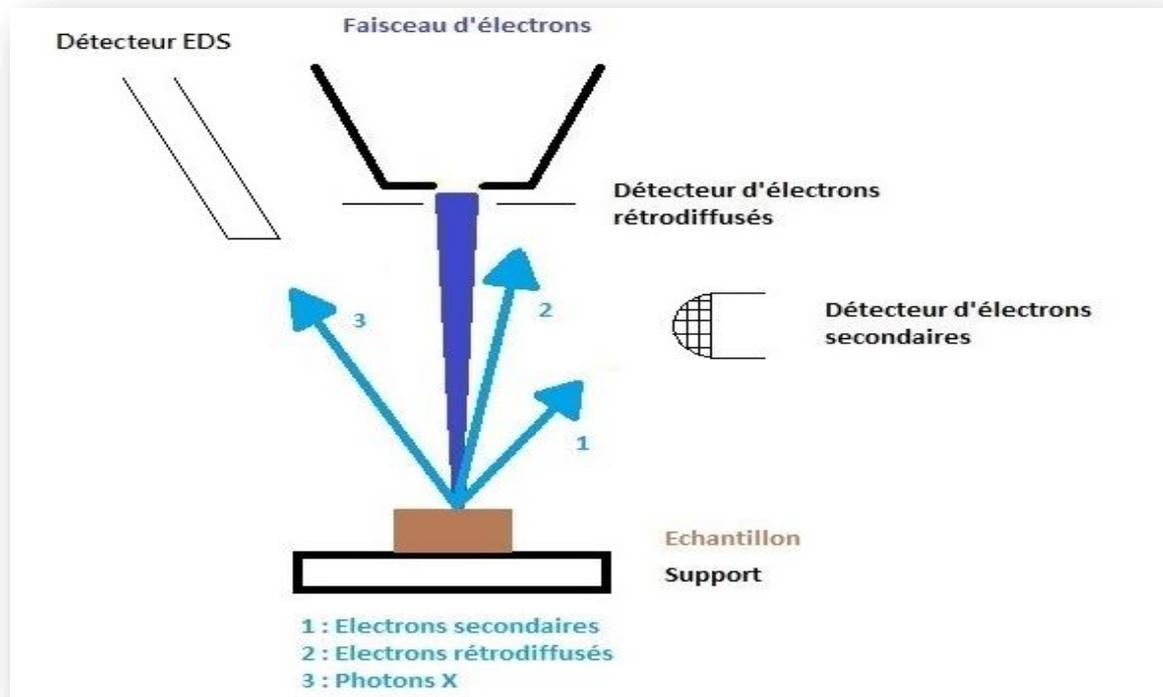


Figure II.6 : Principe d'un microscope Électronique à Balayage

Références Bibliographique

- [1] M.Lebid, Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 .Thèse de doctorat, Université Mohamed khider –Biskra (2012) .
- [2] J. Livage, Revue du verre, 6, 5-206. (2000) .
- [3] R. Djenhi, Chouikh, F. Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddelsheden-Popper $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ en vue de les utiliser comme electrocataliseur. Mémoire de Magister, Université de Jijel (2007).
- [4] C. Brinker, G.W. Scherer, Academic Press, (1990).
- [5] A. C. Pierre, Ed. Septima, Paris, 45, (1992).
- [6] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry, 18, 259-341, (1988).
- [7] C.J .Brinker et G.W .Scherer, “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing“,Academic Press, New York, (1990).
- [8] C .Viazzi, thèse de l’Université de Toulouse 24-25, (2007).
- [9] A.C .Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris,(1992).
- [10] H .Dislich, P .Hinz, J .Non-Cryst, Solids 48 11-16, (1982).
- [11] <https://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologiesprocedes/304-sol-gel-un-proc>
- [12] S.Zouaoui, Zine. K, synthèse par voie Sol-gel et caractérisation de l’oxyde $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$). Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra(2019).
- [13] <https://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologiesprocedes/304-sol-gel-un-procede-issu-de>
- [14] I .Aaoui, Contribution à la synthèse et la caractérisation des matériaux céramiques de type pérovskite MTiO_3 ($M=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) et l’élaboration des solutions solides BaZ_x et SrCa_x , Université Sidi Mohammed Ben Abdellah Fès, (2017).
- [15] A .Benchouk,CEpoxydation du cyclohexne par le 2% $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$.Mémoire de master, Université Abou -Bakr Belkaid – Tlemcen, (2008).
- [16] G.D.R .Mico, ILLGrenoble.Méthodes d’élaboration de matériaux, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, 26-31 mai, (2014).
- [17] W .Brügel, An introduction to infrared spectroscopy, Methuen & Co, Ltd, (1962).
- [18] R.T .Conley, Infrared Spectroscopy.,Alin and Bacon Inc, (1966).
- [19] H .Fodil, « Etude physicochimique des oxydes mixtes $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ »Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Chimie industrielle, 63, (2016).

- [20] K .Grosser, Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms. VCHPublishers, (1993).
- [21] Z .Cranjak Orel, I .Mušivec, Nanostructured Materials, Vol 12 399 – 404,(1999).
- [22] T .Jean DAOU, Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg (France), (2007).
- [23] <https://www.physitek.fr/produit/spectrometre-ftir-tri-plastique-cary-630/>
- [24] <https://www.fsg.ulaval.ca/recherche/lab-en-ligne/equipements/microscope-References bibliographiques 44 electronique-a-balayage-meb-ou-scanning-electron-microscope-sem/>.
- [25] <https://mea.edu.umontpellier.fr/meb/>



Chapitre III
Résultats et discussions

III.1. Introduction

Ce chapitre explique comment synthétiser et caractériser des oxydes mixtes de type pérovskite (ABO_3) $BiFeO_3$ dopé en site B par la méthode sol-gel.

La méthode sol-gel est l'une des techniques les plus simples pour fabriquer des nanostructures et des microstructures de haute qualité. Cette méthode offre de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes de synthèses, facilité de mise en œuvre, faible coût et haute qualité [1], car cette méthode dépend du principe de transition des matériaux de la phase de solution ou de la longueur d'accès à la phase gel ou gélative [2]. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par :

- ❖ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- ❖ microscopie électronique à balayage (MEB).

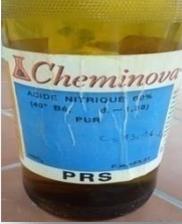
III.2. Protocole de synthèse

Pour la préparation des oxydes mixtes de type pérovskite $BiFe_{1-x}Cr_{x/2}Cu_{x/2}O_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) la méthode sol-gel a été utilisée. Elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable, en respectant la condition $\sum n \text{ acide citrique} = \sum n \text{ Métaux}$ [3].

Les réactifs utilisés $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, $[Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$, $[C_6H_8O_7 \cdot H_2O]$ sont dissoutes dans l'eau distillée mais $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ sont dissoute complète dans l'acide nitrique.

Les réactifs utilisés dans la synthèse sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.1: Caractéristiques des produits de départs

Précurseur	Produits commercialisée	Masse molaire (g/mol)	Pureté %	Fournisseur
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485.11	99.0	Biochem Chemopharm
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404.00	99.0	Biochem Chemopharm
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400.15	99.0	Biochem Chemopharm
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241.6	99.5	Biochem Chemopharm
	Acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$	210.14	99.5	Biochem Chemopharm
	HNO_3	63	69.0	Biochem Chemopharm

Les quantités des réactifs et le volume de solvant pour préparer 10g d'oxyde sont résumées dans le tableau III.2

Tableau III.2: Quantités des produits de départs pour élaborer 10g d'oxyde

	Oxydes	Les masses en grammes				
		Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O
X = 0	BiFeO ₃	15.5074	12.9146	/	/	13.435
X = 0.1	BiFe _{0.9} Cr _{0.05} Cu _{0.05} O ₃	15.4979	11.6160	0.3859	0.6391	13.4267
X = 0.2	BiFe _{0.8} Cr _{0.1} Cu _{0.1} O ₃	15.4884	10.3190	0.7713	1.2775	13.4185

Tableau III.3 : Volumes de l'eau distillée et l'acide nitrique pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC)

Oxydes	Volumes l'acide nitrique (ml)	Volumes l'eau distillée (ml)			
	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O
BiFeO ₃	10ml acide nitrique dans 20ml d'eau distillé.	64.573	/	/	67.175
BiFe _{0.9} Cr _{0.05} Cu _{0.05} O ₃	10ml acide nitrique dans 20ml d'eau distillé.	58.080075	1.9295	3.1959	67.1335
BiFe _{0.8} Cr _{0.1} Cu _{0.1} O ₃	10ml acide nitrique dans 20ml d'eau distillé.	51.595	3.8565	6.3875	67.0925

III.3 La synthèse par la méthode sol-gel

III.3.1 La synthèse de BiFeO_3

La synthèse de la ferrite de bismuth par la méthode sol-gel voie citrate est réalisée selon le protocole suivant : Le précurseur, nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est dissous dans l'acide nitrique dilué sous agitation magnétique pendant 20 min à température ambiante. Après la dissolution complète de précurseur, on y ajoute, la solution nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ qui a été dissoute dans le solvant approprié l'eau distillée, puis le mélange est mis sous agitation magnétique durant 30min .Une fois le mélange est homogène, on y introduit le complexant l'acide citrique agent chélatant dissout dans l'eau distillée au préalable goutte à goutte sous agitation magnétique. Lorsque les réactifs en solution sont complètement homogènes, le bécher est ensuite plongé dans un bain marie dont la température est maintenu à 80°C sous agitation magnétique rigoureuse pour assurer la complexation des cations, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux formé par évaporation de l'eau durant quatre heures environ.

Ce gel obtenue est placé à l'étuve 24 h à 100°C , la poudre obtenue est broyée pendant 1h et calcinée dans un four à température 850°C et la vitesse $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant 6 heures.

III.3.2. La synthèse de $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$

Le composé $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2,$) dopé au site B avec du nitrates de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et nitrates de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, où nous avons utilisé les même étapes qui ont été mises en œuvre dans la préparation de BiFeO_3 .

Les étapes de la synthèse de $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ sont illustrées sur la figure III.1 et la figure III.2

Réactifs	Préparation des précurseurs
Nitrates de Bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 	 15.4979g dans 20 ml de l'eau distillé et 10ml d'acide nitrique.
Nitrates de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 	 11.616015 g dans 58.080075 ml de l'eau distillée .
Nitrates de Chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 	 0.63918g dans 3.1959 ml de l'eau distillée.
Nitrates de Cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 	 0.3859g dans 1.9295 ml de l'eau distillée
Acide Citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 	 13.4267g dans 65.1335 ml de l'eau distillée

Figure III.1: Les étapes de préparation des précurseurs



Figure III.2: Les étapes de la synthèse $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ par la méthode citrate

L'ensemble du processus utilisé pour élaboration des poudres $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ est représenté sur la figure III.3.

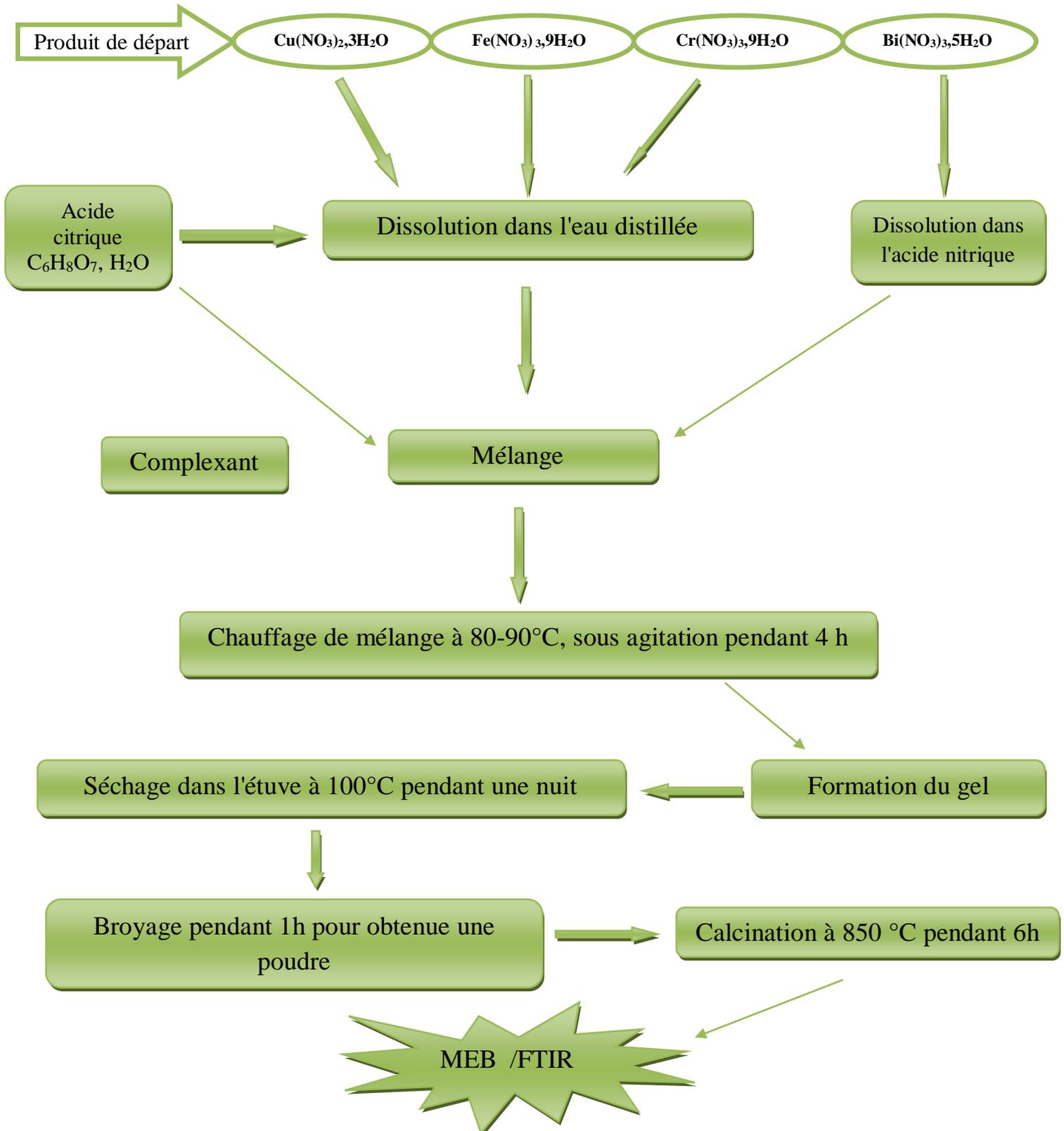


Figure III.3: Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq X \leq 0.2$) par la méthode sol-gel

Ce chapitre sera consacré à la présentation ainsi qu'à la discussion de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

III.4. Caractérisation physico-chimique des oxydes $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$

III.4.1. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous permet de voir la dépendance éventuelle, morphologique ou dimensionnelle des grains liés à l'augmentation de la teneur en chrome et cuivre dans le site B (Fe) d'oxyde BiFeO_3 . Les micrographies MEB des oxydes $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) sont présentées sur la Figure III.4 (a, b, c).

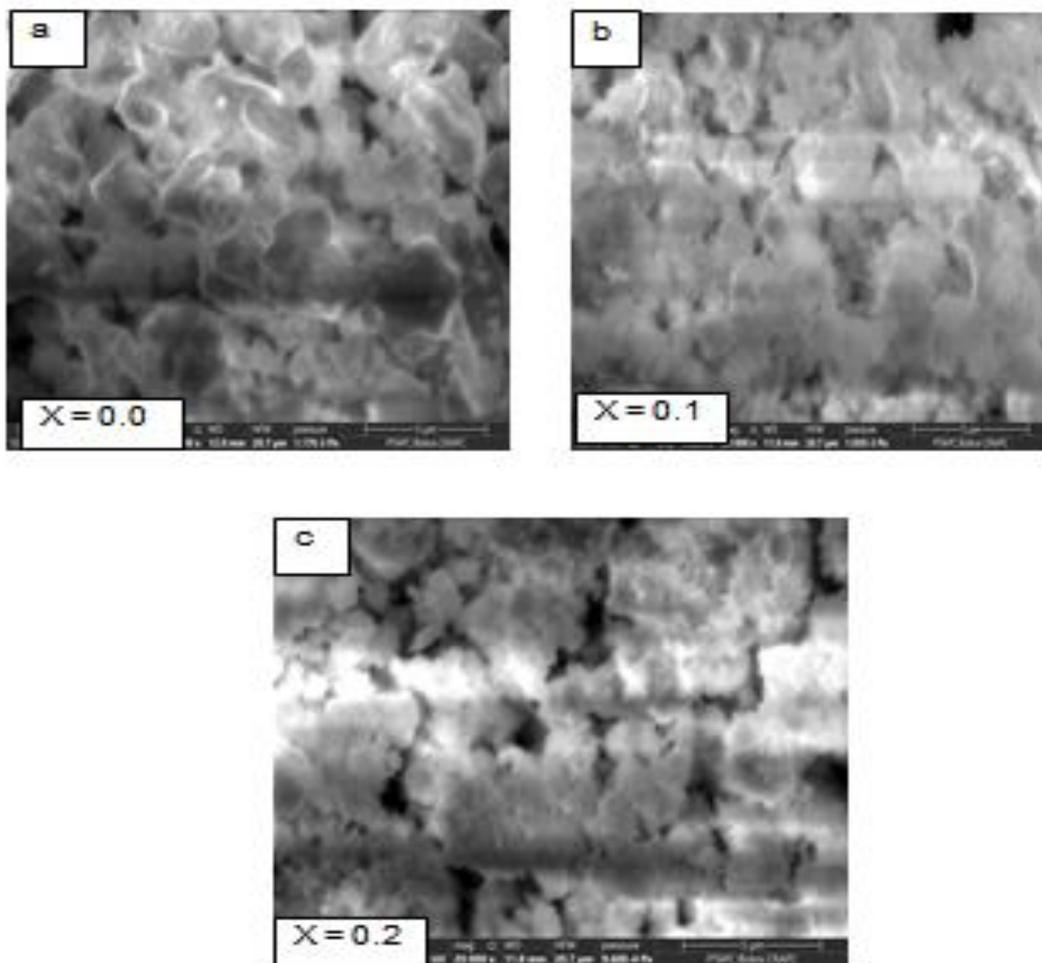


Figure III.4 : (a, b, c) Morphologie par MEB des oxydes $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$)

Les micrographies MEB (a, b, c) montre que les microparticules BiFeO_3 non dopé et dopé au (Cr et Cu) au site B (Fe) à 0 %, 10 %, 20 % ; ces particules sont de forme presque sphérique sur la surface micrométrique et s'agglomèrent à certains endroits. L'agglomération des particules dans le cas présent peut survenir en raison d'une forte interaction inter particulaire. Bien qu'une détermination précise de la taille des particules la distribution est difficile en raison de l'agglomération, l'aire de répartition semble être d'environ [30.68, 49.21, 53.18] μm respectivement avec des pores variables volumes [4.5].

III.4.2. Analyse d'énergie dispersive aux rayons X (EDX)

Les compositions $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr Cu})_{x/2}\text{O}_3$; ($0 \leq x \leq 0.2$) ont vérifiées à l'aide d'analyse d'énergie dispersive aux rayons X (EDX) comme indiquent les figures III.(5.6) respectivement confirment la présence d'ions Bi, Fe, Cr, Cu dans les matrices étudié.

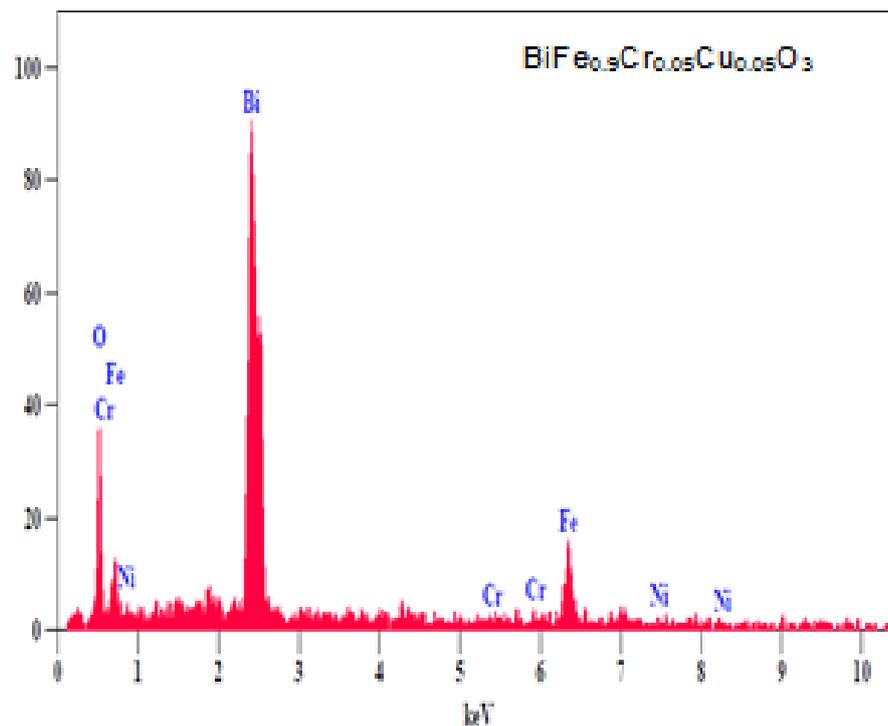


Figure III.5 : Images EDX de $\text{BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$

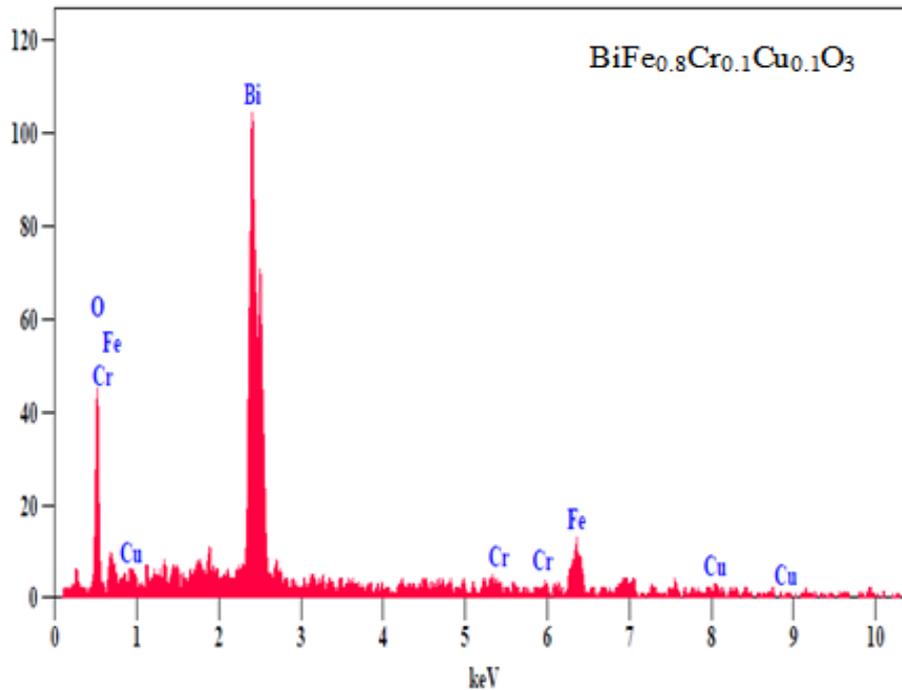


Figure III.6 : Images EDX de $\text{BiFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$

III.4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction du taux de dopage

Les fréquences de vibration dans l'infrarouge sont essentielles dans la détermination des structures cristallines [6]. L'analyse IR des échantillons synthétisés est importante à la fois pour le contrôle du processus de réaction et les propriétés des matériaux obtenus.

Les spectres infrarouges des échantillons $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) obtenus après calcination à 850°C pendant 6h. Figures III. (7, 8, 9, 10) sont présentés dans la région du spectre IR de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

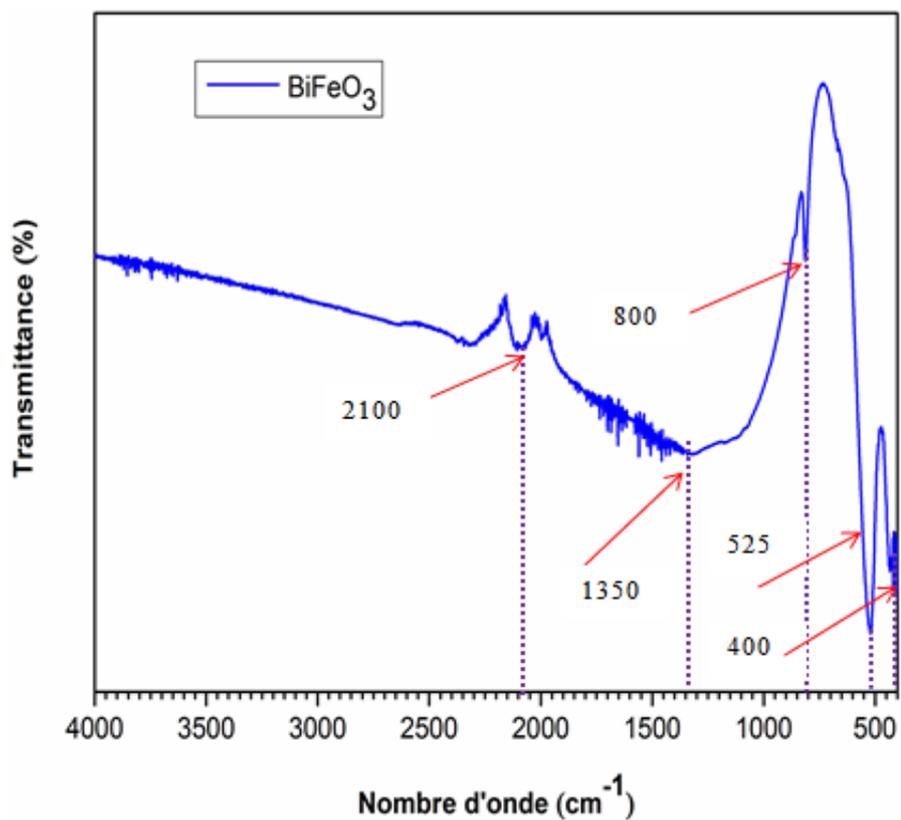


Figure III.7 : Spectre infrarouge d'oxyde BiFeO_3

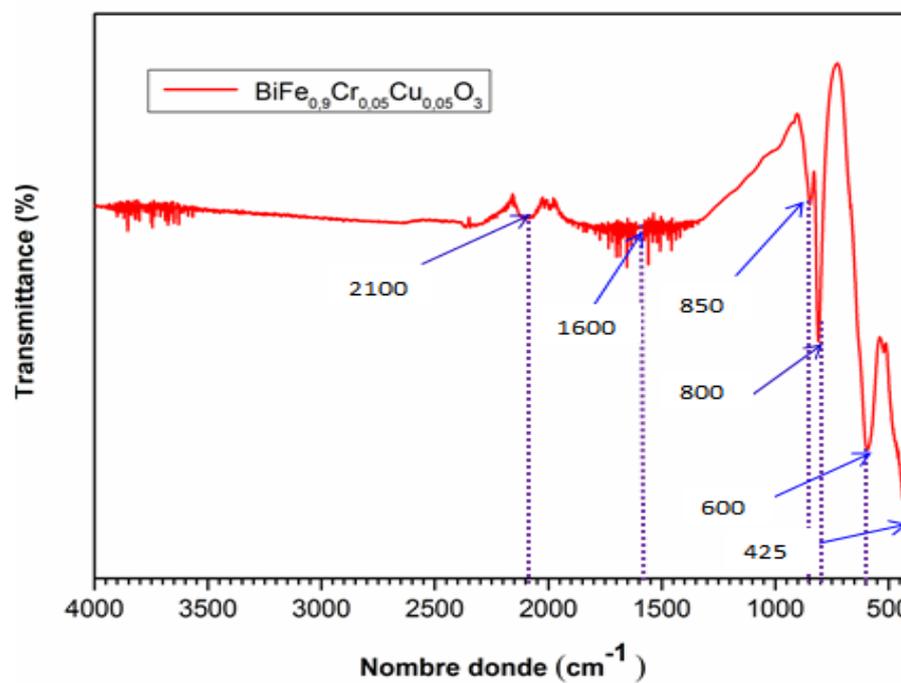


Figure III.8 : Spectre infrarouge d'oxyde $\text{BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$

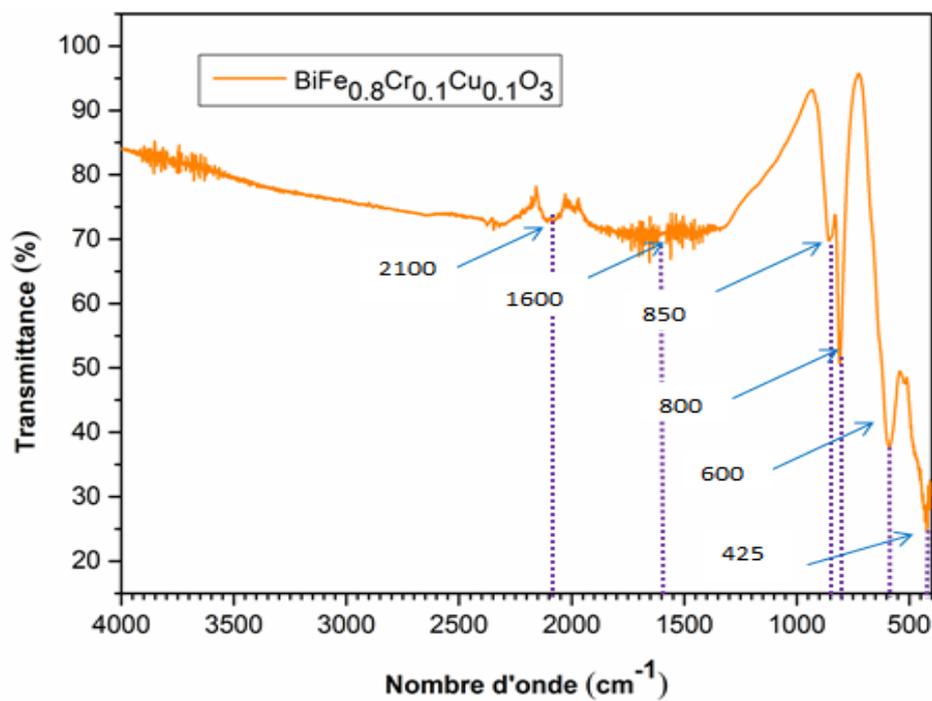


Figure III.9 : Spectre infrarouge d'oxyde $\text{BiFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$

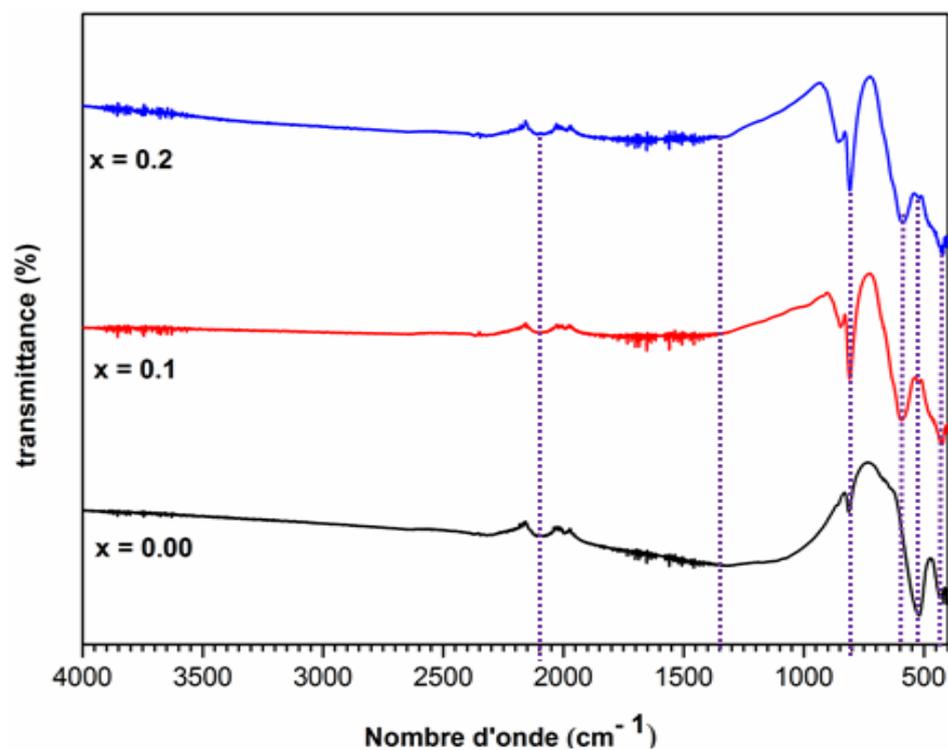


Figure III.10 : Spectre infrarouge d'oxyde $\text{BiFe}_{1-x}(\text{CrCu})_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$)

Le spectre d'absorption FTIR de la composition BiFeO_3 (Figure III.7), révèle deux bandes fortes dans la région de $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Les bandes vers 400 cm^{-1} et 525 cm^{-1} ont été attribués respectivement aux vibrations d'élongation Fe-O et de déformation O-Fe-O de l'octaèdre FeO_6 dans la structure pérovskite [7,8].

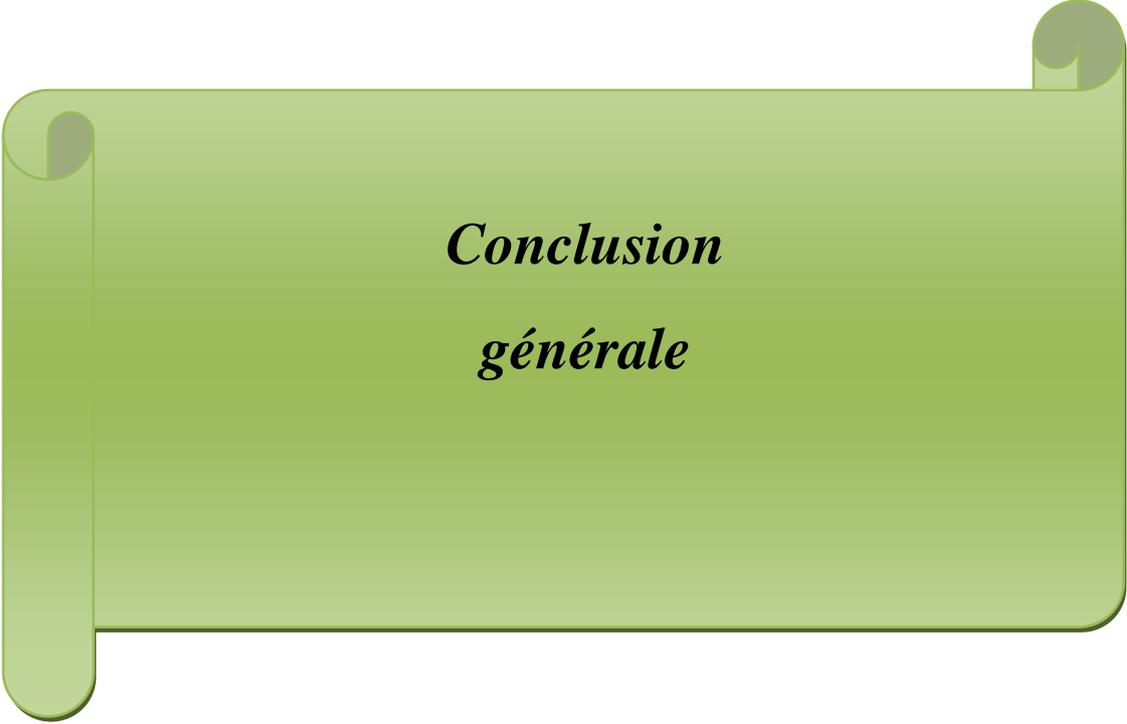
Les spectres FTIR pour les échantillons $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_3$; ($x = 0.1, 0.2$) (Figure III.8,9) montrent deux bandes fortes entre 425 et 600 cm^{-1} ; les bandes de fréquence plus élevée d'environ 600 cm^{-1} , ont été attribuées à la vibration d'élongation M-O (Fe-O, Cr-O, Cu-O, Bi-O) et les bandes de fréquences inférieures d'environ 425 cm^{-1} correspondant au mode de déformation qui est sensible à la variation d'angle de liaison M-O-M (M = Fe, Cr, Cu, Bi). Ces bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 [7].

Pour l'ensemble des échantillons de la série $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Cu}_{x/2})\text{O}_3$; ($0 \leq x \leq 0.2$) l'apparition d'une bande d'absorption autour de 800 cm^{-1} , 850 cm^{-1} , Cette bande attribuée aux nitrates qui peuvent être restés dans les échantillons [9, 10]. Et on a deux bandes d'absorption à environ 2100 cm^{-1} attribué au C=O, ainsi les bandes à environ 1350 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} montrent la présence du groupe nitrate ce qui signifie l'existence des groupes (NO_3^-) [11, 12, 13].

Références Bibliographique

- [1] A.E Danks, ;Hall, S.R.; Schnepf, Z. The evolution of „sol–gel“ chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horizons* 3, 91–112, (2016).
- [2] M ,Ebelmen,. Sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers. *Ann. Chim. Phys* 16 129, (1846).
- [3] M .Lebid, Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium. Thèse de doctorat de l'Université Mohamed Khider, Biskra, (2016).
- [4] S. Layek, S. Saha, and H. C. Verma, *AIP ADVANCES* 3, 032140, (2013).
- [5] R.Beerelli, P.Suvarna, *J. Water Environ. Nanotechnol.*, 8(3) : 285-292, (2023).
- [6] A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides* (Wiley, England, (1990) .
- [7] M. Yousaf, Y. Lu, E. Hu, B. Wang, M. Niaz Akhtar, A. Noor, M. Akbar, M. A. K. Yousaf Shah, F. Wang, B. Zhu, *Colloid and Interface Science*, 608, 1868-1881, (2022).
- [8] S. Neogi, R. Ghosh, *Appl. Mater. Today* 29, 101611, (2022).
- [9] I. Szczygiel, K. Winiarska, A. Bieńko, K. Suracka, D. Gaworska-Koniarek, *J. Alloys Compd.* 604, 1–7, (2014).
- [10] M. Amin, H. M. Rafique, M. Yousaf, S. M. Ramay, M. Saleem, S. K. Abbas, S. Atiq, *Materials Science: Materials Electronics*, 28, 17234–17244, (2017).
- [11] S. Ruby, D. R. Rosaline, S. S. R. Inbanathan, K. Anand, G. Kavitha, R. Srinivasan, H. Algarni, *Nanoscience and Nanotechnology*, 20, 1851-1858, (2020).
- [12] A.C.Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel*, Collection FORCE RAM, Editions Septima. Paris, (1992).

- [13] C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, AcademicPress, San Diego, New York, (1990)



*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Notre travail est consacré à la synthèse des pérovskites par la méthode sol-gel (ou citrate). $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr Cu})_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) synthétisé à partir de nitrates métalliques et l'acide citrique joue un rôle important comme un agent complexant dans le processus de synthèse et en utilisant l'eau et l'acide nitrique comme solvant des produits de départ.

Micrographie MEB montre pour microparticules BiFeO_3 non dopé et dopées au (Cr et Cu) au site B (Fe) avec pourcentage 0 %, 10 %, 20 % ; ces particules sont de forme presque sphérique sur la surface micrométrique et s'agglomèrent à certains endroits. L'agglomération des particules dans le cas présent peut survenir en raison d'une forte interaction interparticulaire. Bien qu'une détermination précise de la taille des particules la distribution est difficile en raison de l'agglomération, l'aire de répartition semble être d'environ [30.68, 49.21, 53.18] μm , avec des pores variables volumes et diamètres moyens des pores.

L'examen par spectroscopie infrarouge (IRTF) pour toutes les compositions a révélé deux bandes fortes entre 400 et 600 cm^{-1} . Les bandes de fréquence plus élevée ont été attribuées à la vibration d'élongation M-O (Fe-O, Bi-O, Cr-O, Cu-O,) et les bandes de fréquences inférieures correspondant au mode de déformation qui est sensible à la variation d'angle de liaison M-O-M (M = Fe, Bi, Cr, Cu,). Ces bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 .

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des matériaux $\text{BiFe}_{1-x}(\text{CrCu})_{x/2}\text{O}_3$ avec une structure pérovskite ABO_3 par méthode sol-gel (citrate) et l'effet de la co-substitution de Cr et Cu dans le sous-réseau B sur le site Fe a été étudié par différentes techniques. Les images MEB ont révélé la formation de structures irrégulières observées dans le BFO pur ainsi que substitué avec Cr et Cu ensemble avec différents pourcentages de substitution en poids, ($x = 0\%$, 10% , 20%), cette agglomération et cette hétérogénéité ont montré une morphologie irrégulière dans tous les matériaux. La spectroscopie FTIR a révélé deux bandes fortes entre 400 et 600 cm^{-1} où ces bandes sont liées à l'environnement de l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 .

Mots clés : sol gel, Oxydes pérovskites, MEB, IR

Abstract

In this work, we prepared $\text{BiFe}_{1-x}(\text{CrCu})_{x/2}\text{O}_3$ materials with ABO_3 perovskite structure by sol-gel (citrate) method and the effect of Cr and Cu co-substitution in B sublattice on Fe site was studied by different techniques. SEM images revealed the formation of irregular structures observed in pure BFO as well as substituted with Cr and Cu together with different weight substitution percentages, ($x = 0\%$, 10% , 20%), this agglomeration and heterogeneity showed an irregular morphology in all materials. FTIR spectroscopy revealed two strong bands between 400 and 600 cm^{-1} where these bands are related to the environment of the MO_6 octahedron in ABO_3 perovskite.

Key words: sol gel, perovskite oxides, SEM, IR

المخلص

في هذا العمل قمنا بتحضير مواد $\text{BiFe}_{1-x}(\text{CrCu})_{x/2}\text{O}_3$ ذات بنية بيروفسكايت ABO_3 بطريقة محلول هلام (سترات) وتمت دراسة تأثير الاستبدال المشترك بالكروم والنحاس في الشبكة الفرعية B في موقع (Fe) وقمنا بدراستها بتقنيات مختلفة. كشفت صور MEB عن تكوين هياكل غير منتظمة لوحظت في BFO النقي وكذلك المستبدل بالكروم والنحاس معاً بنسب مختلفة من الاستبدال بالوزن ($x = 0\%$, 10% , 20%) وقد تبين هذا التكتل وعدم التجانس وجود مورفولوجيا غير منتظمة في جميع المواد. أظهر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) نطاقين قويين بين 400 و 600 سم^{-1} حيث ترتبط هذه النطاقات بالبيئة المحيطة بثماني أوجه MO_6 في بيروفسكايت ABO_3 .

الكلمات المفتاحية: محلول هلام، أكاسيد البيروفسكايت، MEB، الأشعة تحت الحمراء

دَعَوَاهُمْ فِيهَا سُبْحَانَكَ اللَّهُمَّ
وَتَحِيَّتِهِمْ فِيهَا سَلَامٌ
وَأَخِرُ دَعَوَاهُمْ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ



تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيدة(ة): ليلى حسني رابيا

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 2019.534832 الصادرة بتاريخ: 2023.09.10

المسجل بكلية: علوم الطبيعة والحياة قسم: علوم المادة

والمكلف بانجاز أعمال بحث : مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: Synthèse et caractérisation d'un nouveau

matériau à base de métaux de transition

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2024/06/02

إمضاء المعني بالأمر