



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Science Exactes et de des Sciences
De la nature et la vie
Département des Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : chimie
Chimie des matériaux
Réf :

Présenté et soutenu par :
SOLTANE MALAK

Intitulé :

Influence de la méthode de préparation
sur les propriétés
Physico-chimiques d'un matériau oxyde
 $BaNiO_3$

Jury :

Dr	MAKHOULFI SOFIANE	M.C. A	UNIVERSITE DE BISKRA	PRESIDENT
Dr	OMARI ELIES	M.C.A	UNIVERSITE DE BISKRA	RAPPORTEUR
Dr	MEKLID ABDELHAK	M.C. A	UNIVERSITE DE BISKRA	EXAMINATEUR

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Louange à Dieu, qui m'a permis d'achever ce travail, m'a ouvert les portes de la connaissance et de l'apprentissage et a guidé mes pas dans ce parcours académique.

Je voudrais exprimer mes sincères remerciements et ma reconnaissance au professeur Dr. OMARI ELIES, le superviseur de ce travail, pour les conseils judicieux, les précieux commentaires et le soutien continu qu'il m'a apporté, qui ont eu un impact significatif sur la production finale de ce mémorandum.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements aux membres du comité de discussion :

Dr. MAKHLOUFI SOFIAINE, président du comité, Dr. ABDELHAK MEKLID, membre du comité, Cela est dû à leur acceptation de discuter et d'évaluer ce travail, Je tiens à remercier mon amie SHAMS LABIDI pour son aide précieuse et lui souhaite du succès dans sa carrière universitaire.

Je ne peux que remercier mes professeurs du Département des sciences des matériaux pour leurs efforts tout au long de mes années d'études.

Enfin, je voudrais remercier ma généreuse famille, qui a été mon premier et constant soutien, et tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé.



إهداء

أهدي ثمرة جهدي هذه إلى من أوداني بهما الله براء وإحسانا والذي

الكريمين ، أطال الله في عمرهما،

والبسهما لباس الصحة والعافية

إلى خير سند ، أخوتي الأعزاء كل باسمه ، إلى ابن عمي أيوب الذي جاد علي بوقته
وأكرمني بفضله وكان خير عون لي في مسيرتي الدراسية ، وإلى ابنه عمي نرجس التي
كانت خير داعم إلي ، من علمني ولم يبخل بعطاءه ، أساتذتي الأفاضل كل باسمه
ومقامه ، إلى نفسي التي راهنت على النجاح.

أهديكم عملي المتواضع عرفان لكم بالجميل على دعمكم المستمر لي

جازاكم الله كل خير.

سلطان ملاك

Sommaire

LISTE DES FIGURES**LISTE DES TABLEAUX**

Introduction générale	1
Référence.....	3

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes.....	4
I.1.1. Classification structurale des oxydes.....	4
I.2. Généralités sur la Structure pérovskite.....	6
I.2.1. Introduction.....	6
I.2.2. Structure pérovskite idéale.....	6
I.2.3. Valence des cations A et B.....	7
I.2.4. Stabilité de la structure.....	8
I.2.5 Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels.....	10
I.3. Propriétés des matériaux pérovskite et leurs applications.....	10
I.3.1 Propriétés électriques.....	10
I.3.2. Propriétés catalytiques.....	11
I.3.3. Propriétés électrochimiques.....	11
I.3.4. Propriétés physiques.....	12
Référence.....	13

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

II.1. Introduction.....	15
II .2. Méthodes de préparation des oxydes.....	15

II.2.1. La méthode céramique.....	15
II.2.2. Les méthodes de chimie douce.....	16
II.2.2.1. La méthode de Co-précipitation.....	16
II.2.2.2. La méthode auto-Combustion.....	17
II.2.2.3. La méthode sol-gel.....	17
II.2.2.3.1. Description de la méthode sol gel.....	17
II.2.2.3.2 Principe du procédé sol-gel	18
II.2. 2.3 .3 Catégories du procédé sol-gel	18
II.2. 2.3 .4 Les inconvénients du procédé sol gel.....	19
II.2. 2.3 .5 Les avantages du procédé sol-gel.....	19
II.3. Techniques de caractérisations.....	21
II.3.1. Diffraction des rayons X- Méthode des poudres.....	21
II.3.1.1. Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	23
II.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)	23
II.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	25
II.3.1. Principe.....	26
Références.....	27

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction.....	32
III.2. Préparation de l'oxyde BaNiO ₃ par voie sol-gel.....	32
III.2.1. Synthèse de l'oxyde BaNiO ₃ par la méthode citrate.....	34
III.3 Caractérisations structurales des poudres d'oxyde BaNiO ₃	41
III.3.1 Etude structurale par diffraction des rayons X.....	41
III.3.1.1 Evolution des paramètres de maille à 900°C en fonction du temps de maintien	43

III.3.2 Analyse par la spectroscopie IR.....	44
III.3.3 Détermination de la bande interdite (E_g)	45
Références.....	48
Conclusion générale	51
Résumé	53
ملخص.....	53
Abstract.....	53

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : La structure pérovskite BaTiO ₃	4
Figure I.2 : La structure spinelle.....	5
Figure I.3 : La structure pyrophores.....	5
Figure I.4 : Représentation schématique d’une maille de la structure pérovskite idéale.....	7
Figure. I.5 : Dans la pérovskite cubique ABO ₃ , les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure.....	7
Figure. I.6 : Tableau périodique d’atomes pouvant être sur les sites A et B de la maille pérovskite.....	9

Chapitre II

Figure II.1 : Diagramme simplifié du procédé sol gel.....	20
Figure II.2 : Principe de la loi de Bragg.....	22
Figure II.3 : Principe du diffractomètre à poudre.....	22
Figure II.4 : diffractomètre Bruker D8 Advance.....	23
Figure II.5 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S.....	25

Chapitre III

Figure III.1 : Le processus de formation du gel.....	36
Figure III.2 : formation de gel.....	37
Figure III.3 : La poudre obtenue après séchage pendant 12 h à 90 °C et broyage pendant 20 min.....	37
Figure III.4 : Cycle thermique de calcination.....	38
Figure III.5 : calcination sur le four programmable avec une vitesse 5°C/min à Température 900° dans le différent moment (2h-4h-6h)	39
Figure III.6 : la poudre résultant de la calcination.....	39

Figure III.7 : Étapes pour préparer le composé BaNiO₃ par la méthode sol gel.....40

Figure III.8 : Diagramme de diffraction de rayons X des poudres BaNiO₃ à différentes périodes de calcination (2h-4h-6h) ; (H) hexagonale, (O) orthorhombique, (±) cubique.....42

Figure.III.9 : Spectres infrarouges de l'oxyde BaNiO₃ à différentes durées de calcination.....45

Figure.III.10(a,b) : Spectres d'absorption UV-Visible et courbes de Tauc de l'oxyde BaNiO₃

Obtenus après des durées de calcination variables.....47

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau III.1 : Caractéristiques des produits de départs.....33

Tableau III.2 : Quantités des produits de départs.....34

Tableau III.3 : Taille moyenne des cristallites des échantillons.....43

Tableau III.4 : Résultats de l’affinement CELREF pour les différentes compositions.....44



***Introduction
Général***

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

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

Généralement, les ions du site A sont analytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.) [3,4]. Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, Co-précipitation, la technique hydrothermale et la sol-gel. [4] Les pérovskites à base de Baryum BaMO_3 présentent de fortes activités catalytiques dans divers champs d'applications

et une stabilité thermique élevée tout en montrant des températures de fusion élevée, une excellente stabilité contre la réduction et l'oxydation atmosphère, grande conductivité électrique sont considérés comme de catalyseurs potentiels en substitution aux métaux nobles tels que le platine et le palladium.

De telles propriétés les rendent plus intéressantes en particulier comme électrode ou matériau d'interconnexion pour les oxydes solides dans les piles à combustible (SOFC, PEMFC, PCFC), ainsi que pour d'autres applications catalytiques nécessitant des matériaux hautement réfractaires (traitement à haute température des gaz d'échappement, capteurs de gaz, photocatalyse sous lumière visible, notamment pour la dégradation de polluants organiques, etc.). [5,8]. A partir de ces références, les études intenses de base de Baryum et Nickel ont surtout porté sur les propriétés structurales (défauts chimiques) et les propriétés électriques. Dans ce cadre, la préparation et l'étude des caractérisations d'oxydes BaNiO_3 nous a semblé très intéressantes.

Notre travail consiste alors à synthétiser et étudier l'influence le temps de calcination sur les propriétés physicochimiques de l'oxyde pérovskite BaNiO_3

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres principaux dans lesquels nous présentons la démarche scientifique suivie et les résultats obtenus :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives aux oxydes mixtes de type pérovskite.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales : méthodes de préparation, techniques de caractérisation physico-chimiques.
- Le troisième chapitre porte sur la synthèse des oxydes de BaNiO_3 par la méthode sol-gel, ainsi que sur leur caractérisation approfondie, comprenant l'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie d'absorption UV-visible.

Nous concluons notre travail par une conclusion globale qui reprend tous les résultats que nous avons obtenus.

RÉFÉRENCES

- [1] PONCE, S. M. A. P ; PEÑA, M. A ; FIERRO, J. L. G. (2000). Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. *Applied Catalysis B : Environmental*, 24(3-4), 193-205.
- [2] PEÑA, M. A ; FIERRO, J. L. G. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical reviews*, 101(7), 1981-2018.
- [3] BENAICHA, A. (2018). Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [4] OMARI, E. (2021). Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques $\text{La Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Cu, Zn, Co).
- [5] JUNITA, J; JAYALAKSHMI, D; RODNEY, J. D. (2023). Combustion-derived BaNiO_3 nanoparticles as a potential bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(38), 14287-14298.
- [6] ZHANG, L; MEI, L; WANG, K; LV, Y; ZHANG, S; LIAN, Y; DING, L. (2023). Advances in the application of perovskite materials. *Nano-Micro Letters*, 15(1), 177.
- [7] MOHANTY, D; HUNG, I. M. (2023). Perovskites for fuel cell applications. In *Perovskite Metal Oxides* (pp. 395-418). Elsevier.
- [8] CAO, J; JI, Y; SHAO, Z. (2022). Perovskites for protonic ceramic fuel cells: a review. *Energy & Environmental Science*, 15(6), 2200-2232.

Chapitre I

Etude bibliographies

I.1. Généralité sur les oxydes mixtes

Le domaine d'application des oxydes de métaux de transition a suscité l'intérêt des physiciens et des chimistes en raison de leurs propriétés multiples et de leur vaste portée.

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes qui contiennent plusieurs types de cations métalliques de différents états d'oxydations. Ces cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} donnant une structure cristallographique très distinctive. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale, ces cations modifient les propriétés physiques telles que la structure cristalline, la conductivité électrique et la surface spécifique, tout en apportant des modifications majeures aux propriétés électrochimiques de ces matériaux [1].

I.1.1. Classification structurale des oxydes

Les oxydes mixtes peuvent être divisés 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 : $BaNiO_3$, $BaTiO_3$.

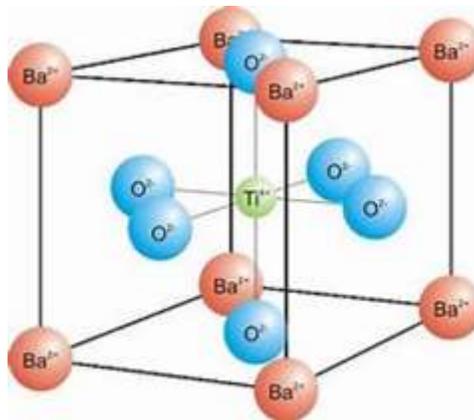


Figure I.1 : La structure pérovskite $BaTiO_3$

-**Les spinelles** : des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations A^{2+} et B^{3+} cas de $(MgAl_2O_4)$ et des spinelles formés des cations A^{2+} et B^{2+} ($MnAl_2O_4$) [2].

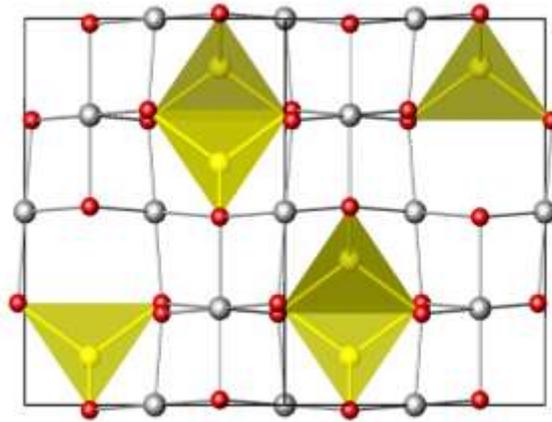


Figure I.2 : La structure spinelle

-**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 : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ [1].

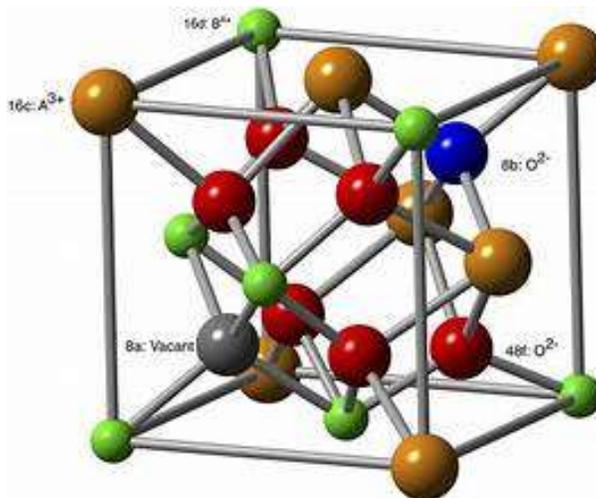


Figure I.3 : La structure pyrophores

I.2. Généralités sur la Structure pérovskite

I.2.1. Introduction

Le terme pérovskite revient à l'année 1830 par le minéralogiste Gustav Rose à partir d'échantillons provenant de l'Oural ramenés par Lev Alexeïevitch Pérovski, le terme pérovskite retourne CaTiO_3 , qui possède une structure cristalline distinctive cette expression a ensuite été appliquée à tous les composés de forme similaire pour elle c'est l'une des principales familles d'oxydes cristallins.

La forme générale de la structure pérovskite est ABX_3 qui rassemble à la structure de minéral d'origine où A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X représente l'oxygène, le soufre ou un halogène.

I.2.2. Structure pérovskite idéale

La structure pérovskite idéale est une structure cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, de formule chimique ABO_3 [3]. Sa maille consiste d'une seule molécule ABO_3 où A représenté un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 occupent les sommets dans la position (0, 0, 0) et B un cation de rayon plus faible se trouvent au centre dans la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 et O qui est l'ion d'oxygène [4].

Donc on peut distinguer deux types de pérovskites [5] :

a). 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 (BaNiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , CaTiO_3 , PbTiO_3 , BaMnO_3 , KnbO_3).

b). Les structures pérovskites complexes : Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$).

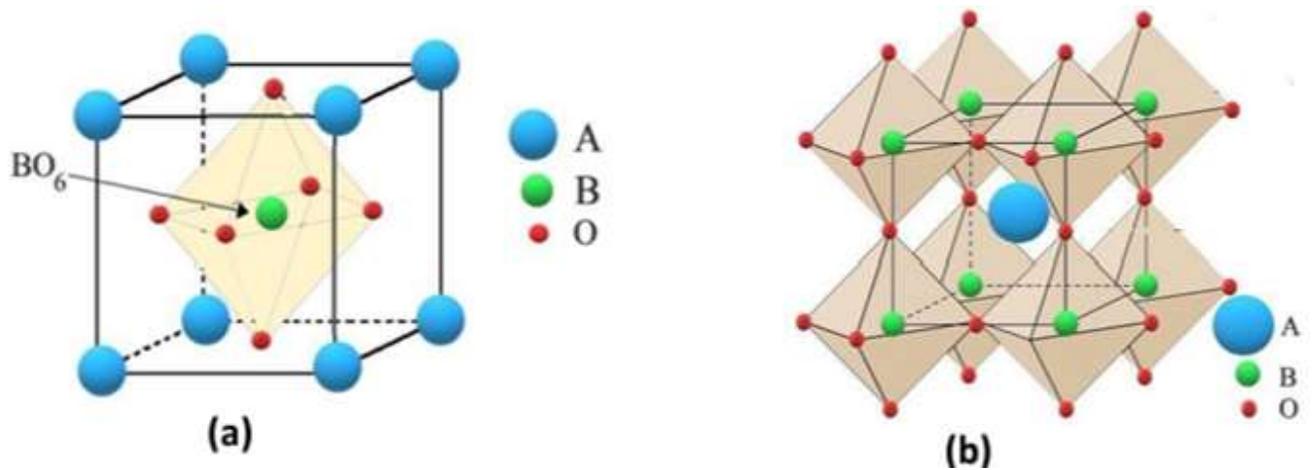


Figure I.4 : Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale

1	IA											0						
1	H											He						
2	Li	IIA											Ne					
3	Na	Mg											Ar					
4	K	Ca	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII		IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	VIIIB	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Atom de site A
 Atom de site B

Figure I.5 : Tableau périodique d'atomes pouvant être sur les sites A et B de la maille pérovskite

I.2.3. Valence des cations A et B :

Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique 2p, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations A et B doit être de +6 pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste fixe. L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes : $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$ ($KNbO_3$), $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ ($SrTiO_3$), $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$ ($LaTiO_3$).

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

I.2.4. Stabilité de la structure :

Grace aux études de la structure de la pérovskite, des distorsions se produisant au niveau de la structure sont parfois observées en effet la nature de cette structure dépend de la taille des cations A qui est un facteur essentiel de stabilité. La taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former l'octaèdre avec l'oxygène, formant ainsi la structure stable, Les liaisons entre les oxygènes et les atomes A et B étant iono covalentes, V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité, dit facteur de tolérance t, qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion O [3].

- **Le facteur de tolérance « t »** : dans le cas de la pérovskite idéale, le paramètre de la maille cubique a peut-être lié aux rayons ioniques par la relation :

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

Où les rayons r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des A^{m+} , B^{n+} et O^{2-} respectivement.

Les deux relations sont expliquées sur la figure. I.6.

Le rapport des deux expressions est le facteur de tolérance t (ou facteur de Goldschmidt

[6], le fondateur de la science de la chimie des cristaux), pour les pérovskites, devrait

Évidemment être 1 dans le cas idéal :

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

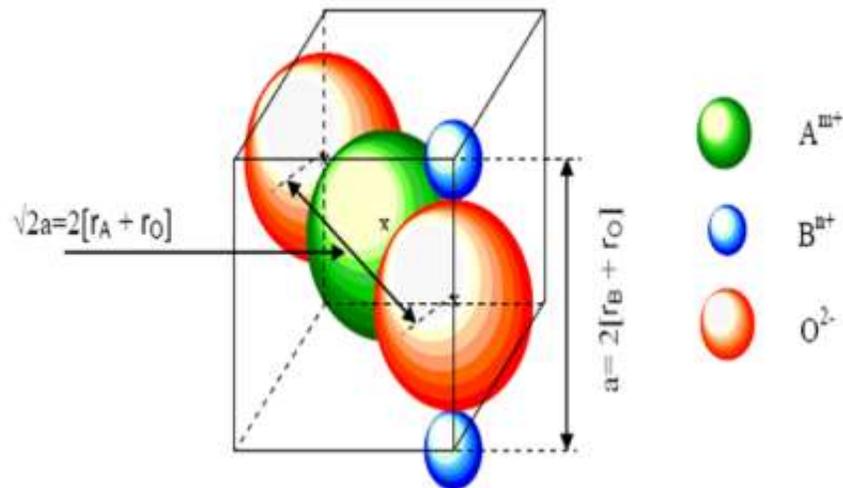


Figure. I.6 : Dans la pérovskite cubique ABO_3 , les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure.

Pour que la structure pérovskite soit stable il faut que ce facteur obéisse à la relation suivante :

$0,88 \leq t \leq 1,09$ La structure idéale est conservée pour $0,95 < t < 1$.

Pour des valeurs de t comprises entre 0,77 et 0,95 ; différents types de distorsions peuvent Survenir (orthorhombique, rhomboédrique, etc.) provoquant un abaissement de la symétrie.

-si $t > 1$: phase hexagonale ($BaTiO_3$ $T < 200K$)

-si $0,95 < t \leq 1$: phase cubique ($SrTiO_3$)

-si $0,9 < t \leq 0,95$: phase quadratique ($PbTiO_3$)

-si $0,8 < t \leq 0,9$: phase orthorhombique ($CaTiO_3$, $RMnO_3$, avec $R = Gd, Tb, Dy$) [3]

I.2.5 Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels :

Grace a des études approfondies sur les pérovskites ces dernières années, leurs oxydes sont de bons candidats en électronique moderne en raison de leurs propriétés intrinsèques les pérovskites ont déjà montré de grandes aptitudes pour les réactions d'oxydation notamment les réactions d'oxydation des hydrocarbures comme le méthane [7,8], appareils à micro-ondes, pressiomètres et dispositifs électroniques ultrarapides. Supraconducteurs à des températures relativement élevées ; ils convertissent la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) ; ils sont de bons catalyseurs d'interaction et changent soudainement de résistance électrique, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique (magnétorésistance). Ces substances sont également utilisées dans des applications très demandées dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques et les piles à combustible. Son utilisation est devenue mondiale en raison de ses caractéristiques dans de vastes domaines Pour cette raison A. Reller et T. Williams les ont appelés « les caméléons chimiques Pérovskites-chemical chameleons » [4].

I.3. Propriétés des matériaux pérovskite et leurs applications

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressant et important car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, appareils électromécaniques, transistors, 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 [9,10]

I.3.1. Propriétés électriques

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide (train à sustentation magnétique) [11]. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique

(magnétorésistance). De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux. Elles ont révélé un rôle électro catalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante [12]. 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. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques [10].

I.3.2. Propriétés catalytiques

Le catalyseur est une substance qui participe à la réaction, mais se retrouve inchangée en fin de réaction. Il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction chimique finale. Les catalyseurs peuvent être des métaux, des oxydes, des bases, des sels, etc., qui sont introduits dans le milieu réactionnel en petites ou très petites quantités [9]. Les pérovskites ont été largement étudiées ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène, notamment, comme des électro catalyseurs dans les piles à combustibles.

I.3.3. Propriétés électrochimiques

De nombreuses études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueuse alcalins. Elles ont révèlent un rôle électro-catalytiques important dans la réaction de dégagement et de la réduction de l'O₂ à température ambiante. Ces travaux ont signalé que le comportement électro catalytique de ces oxydes mixtes est lié principalement aux propriétés électriques du métal de transition et de la composition du matériau d'électrode, la bande de conduction de l'oxyde doit être partiellement remplie d'électrodes constituent le site d'adsorption et celle de l'atome d'oxygène et de la substance électro active doit être élevé d'autre part [13].

I.3.4. Propriétés physiques

I.3.4.1. Ferroélectricité

Les cristaux ferroélectriques démontrent une polarisation spontanée de la charge qui peut être contrôlée par un champ électrique externe. La polarisation spontanée est observée dans BaTiO₃, LiNbO₃ et KNbO₃, ainsi que dans d'autres pérovskites [14].

I.3.4.2. Piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse). Les matériaux piézoélectriques sont très nombreux, le plus connu est le quartz qui est utilisé dans les montres pour générer des impulsions d'horloge [15].

I.3.4.3. 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 [14].

I.3.4.4. 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 [14].

RÉFÉRENCES

- [1] HADJI, F. (2023). Synthesis and physicochemical properties of oxides based on lanthanum and transition metals (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider (Biskra-Algérie)).
- [2] LELIEVRE, J. (2017). Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type (A, A') (B) O₃ et (A, A') (B, B') O₃ (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [3] MAKHLOUFI, S. (2016). Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes SrCo_{1-x}Ni_xO₃ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [4] ADAIKA, K. (2015). SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES La Cr_{1-x}Cu_xO₃ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [5] MYA, O. B. (2015). Synthèse et Caractérisation de la pérovskite La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ (Doctoral dissertation).
- [6] MADOU, N. (2017). Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [7] TORCHI, I. (2023) Étude des propriétés physico-chimique d'un matériau solide NdCoO₃ Par methode sol gel (Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra)
- [8] SLAGTERN, Å; OLSBYE, U. (1994). Partial oxidation of methane to synthesis gas using La-MO catalysts. Applied Catalysis A : General, 110(1), 99-108.
- [9] TINA. I, LAKHDARI. Z (2020), « Étude de la Déficience Cationique Sur Le omportement (Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra)
- [10] LEBID, M. (2016). Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [11] OGBI, N. E H, M. K (2020). Caractérisation physicochimique d'un oxyde pérovskite. (Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra)
- [12] SALMIS ; BENCHAAABANE.S (2019), « Synthèse et Caractérisation Physicochimiques De la pérovskite LaFeO₃ », (Mémoire de Master, Université de Mohamed Boudiaf -M'Sila)
- [13] OMARI, E. (2021). Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques La Fe_{1-x}M_x O₃ (M : Cu, Zn, Co).

[14] AMIOUR.I, (2021) Elaboration et caractérisation des oxydes de type pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$). (Mémoire de Master- Université de Jijel)

[15] H A S N I. W, (2016). Le multiferroïsme dans les pérovskites à base des terres rares : Étude de premier principe (Doctoral dissertation).

CHAPITRE II

Méthodes de préparation et Techniques de caractérisation Physicochimique des oxydes

II .1. Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinelles, pérovskite, pyrochlore, ...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxyde mixtes, comme la voie sol-gel, la méthode de Co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide ...etc. [1].

II .2. Méthodes de préparation des oxydes

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux a entraîné le développement d'une grande variété de méthode pour leur préparation [2]. Chaque méthode peut nécessiter des précurseurs ainsi que des conditions de température, de pression et de temps spécifiques [3,4-5]. Pour la formation de structures pérovskites. Le choix d'une de ces voies dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés intrinsèques.

II.2.1. La méthode céramique

Cette voie de synthèse est une technique simple à réaliser. En effet, le principe est une succession d'étapes de mélange des réactifs, de broyage et de calcination pour la cristallisation de la structure pérovskite .La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyage et de traitements thermiques seront nombreuses Les réactifs choisis, en fonction de la pérovskite désirée, A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide [6] qui sont intimement mélangées Ceux-ci sont mélangés puis broyés afin d'homogénéiser le mélange des précurseurs, et finalement calcinés à très haute température (supérieure à 1000°C). [7, 8].

Afin d'éviter les inconvénients et de synthétiser des produits ayant la composition souhaitée, il est donc important que les matières premières soient suffisamment broyées pour réduire la taille des particules, et qu'elles soient soigneusement mélangées pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs. Habituellement, le mélange réactionnel

est retiré après calcination préalable et à nouveau broyé pour renouveler la surface de contact, accélérant ainsi la réaction [9].

II.2.2. Les méthodes de chimie douce

L'ambition de la chimie douce est de synthétiser des matériaux [10]. Depuis plus d'une décennie, le concept de bissectrice chimique suscite une attention considérable dans le domaine de la chimie du solide. La méthode classique de synthèse de nombreux composés chimiques consiste à mélanger des éléments individuels ou des composés solides simples, puis à les brûler à haute température pendant des durées relativement longues. Bien que cette technique ait été très efficace pour produire une variété de composés de haute pureté technologiquement importants, la nécessité de températures élevées impose souvent des limitations importantes. Diverses techniques non classiques ont été développées pour produire des composés nouveaux ou connus à des températures plus basses. En général, les chimistes du solide qualifient l'utilisation de diverses voies de synthèse non classiques à des températures plus basses de « bissectrice chimique » ou de chimie douce. Un autre groupe de techniques de synthèse vise à former un seul intermédiaire solide amorphe qui est homogène à l'échelle atomique, directement à partir du précurseur liquide.

II.2.2.1. La méthode de Co-précipitation :

La coprécipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques dans l'eau dans des proportions stœchiométriques puis à précipiter les cations métalliques par ajout d'un agent précipitante. La méthode de coprécipitation est influencée par les conditions de préparation, notamment les types de matières premières, l'ajout d'agents complexant, la vitesse d'alimentation de la solution, l'intensité d'agitation, le pH de la coprécipitation, la température de la réaction de coprécipitation, etc. La température de coprécipitation est sans aucun doute un facteur clé car elle a un impact significatif sur la viscosité et la sursaturation, la vitesse de réaction et l'équilibre de la réaction. Des recherches antérieures ont montré que, pendant le processus de coprécipitation, une température de coprécipitation appropriée favorisait la croissance des grains cristallins et la formation de précipités à haute cristallinité, ce qui conduisait à une stabilité thermique élevée du matériau préparé [11,12].

II.2.2.2. La méthode auto-Combustion

Le regain d'intérêt que connaît ces dernières années la méthode de synthèse dite par auto-combustion ou SHS (self-propagation high température synthèses), basée sur des réactions génératrices de chaleur, est justifié par plusieurs avantages, d'ordre économique et technologique dont plus particulièrement : une faible consommation d'énergie, une souplesse d'exécution, un temps court de réalisation et aussi la possibilité d'obtenir des produits de haute pureté.

Ce procédé permet d'obtenir des oxydes de type pérovskite avec de la verrerie très simple et dans un laps de temps relativement court (i.e. quelques heures). Le principe est d'utiliser des composés qui possèdent une forte enthalpie de décomposition lors de leur combustion. Ces produits carbonés sont nommés complexant ou carburants dans cette synthèse et sont placés dans une solution de sels de précurseurs, selon un certain rapport. Divers composés peuvent remplir ce rôle, tels que la glycine, l'alanine ou le glycérol étudié par Specchia et coll. [13] Civera et coll. [14] ont également employé cette méthode mais en utilisant de l'urée comme carburant pour la réaction. Wachowski et coll. [15] ont couplé la méthode d'autocombustion, en utilisant la propriété explosive du nitrate d'ammonium, avec l'évaporation à sec afin de produire des pérovskites de type LaBO_3 (B = Co, Fe, Ni, Cr). Cette méthode a permis d'obtenir des matériaux possédant une SSA de 21 à 35 m²/g.

II.2.2.3. La méthode sol-gel

II.2.2.3.1. Description de la méthode sol gel

La méthode sol gel est connu depuis longtemps [16,17]. La technologie sol-gel est un procédé de production de matériaux capables de synthétiser des verres, des céramiques et des composés minéraux organiques mixtes à partir de précurseurs en solution. Il permet de produire des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxyde métallique, un processus qui se déroule dans des conditions chimiques dites douces et à des températures nettement inférieures aux voies de synthèse traditionnelles. Le procédé peut être utilisé dans divers domaines comme l'encapsulation et l'élaboration de matériaux super poreux, mais sa principale application est la réalisation de dépôts en couches minces.

II.2.2.3.2 Principe du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique. Il consiste tout d'abord à formuler une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide, le système est alors dans l'état "gel". Ces gels dits "humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (on obtient dans ce cas un xérogel) [18, 19]. D'où le terme de chimie « douce ».[20]

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'oxydes de structures très différentes (monolithes, films, fibres, poudres). 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 les couches optiques et protectrices [21,22]. Les membranes [23], les matériaux ferroélectriques [24], supraconducteurs [25]. Les guides d'onde optiques [26, 27].

II.2. 2.3 .3 Catégories du procédé sol-gel

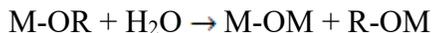
-La voie polymère

Cela implique l'incorporation de métaux le long des chaînes de polymères organiques. On obtient (par estérification dans le brevet original) des polymères « chélatés » qui complexent les cations métalliques de manière aléatoire le long de la chaîne polymère, permettant d'obtenir une homogénéité à l'échelle moléculaire, favorisant ainsi l'apparition de la phase oxyde souhaitée lors du traitement thermique.

-La voie alcoxyde

Dans ce cas, le précurseur est un alcoxyde de formule $M(OR)_n$, où M représente un métal valent, n et OR est un groupe alcoxy et R est une chaîne alkyle. Cette voie met en œuvre le mécanisme d'hydrogénation et de condensation des précurseurs. Elle se divise en deux étapes simultanées voire concurrentes : Hydrolyse et condensation :

- L'hydrolyse de l'alcoxyde forme un hydroxyalcoxyde :

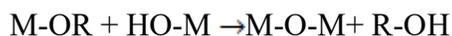


- La condensation : Rendue possible grâce à l'hydrolyse de l'alcoxyde peut se dérouler selon trois mécanismes :

- Condensation par alcoxylation (avec des hydratation) :



- Condensation par oxolation (avec désalcoxylation) :



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



II.2. 2.3 .4 Les inconvénients du procédé sol gel

- Des groupements hydroxyles et des carbonates restent après traitement thermique.
- La durée d'obtention des gels peut varier d'heures à des jours.
- Un retrait du gel important lors du séchage.
- Coût des précurseurs très élevé.
- La production est volatile. [28, 29]

II.2. 2.3 .5 Les avantages du procédé sol-gel

Ce procédé présente plusieurs avantages, citons par exemple :

- la facilité de contrôler la structure et la composition par le contrôle de la cinétique des processus.
- la possibilité de préparation des phases métastables.

- la haute pureté et homogénéité des produits finaux

Faible coût énergétique : le gel sec peut être vitrifié ou fritté à haute température

Inférieur à la température utilisée pour les matières premières dans l'industrie Genre conventionnel.

- Le procédé sol-gel permet la réaction de précurseurs métalliques. Créer de nouveaux matériaux multi-composants qui n'y ont pas accès une autre option.

L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet de réaliser le matériau :

- La grande pureté améliore l'homogénéité du matériau.

- Une seule opération dépose une fine couche de part et d'autre du support.

- Réaliser un dépôt multi-composants en une seule opération [35].

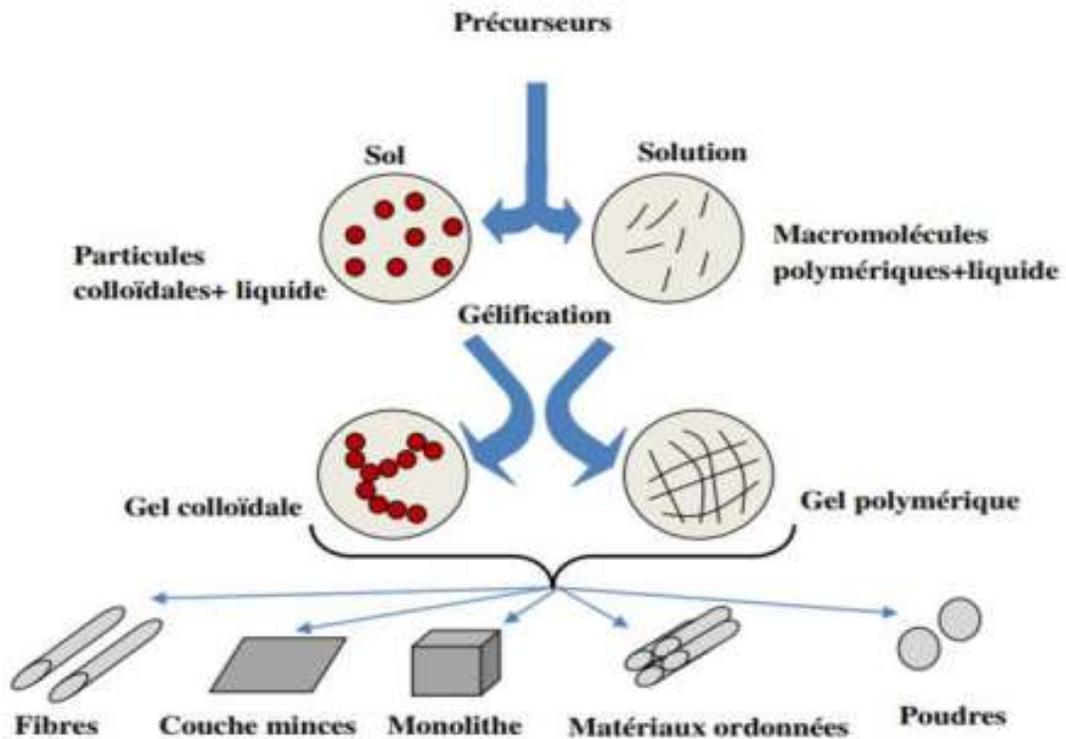


Figure II.1: Diagramme simplifié du procédé sol gel

II.3. Techniques de caractérisations

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

II.3.1. Diffraction de rayons X sur poudres

La diffraction des rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence θ satisfaisant l'équation de Bragg, ce qui produit une réflexion de Bragg (Fig.II.2) :

$$2 \cdot d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans atomiques {hkl} consécutifs, θ_{hkl} est l'angle de Bragg.

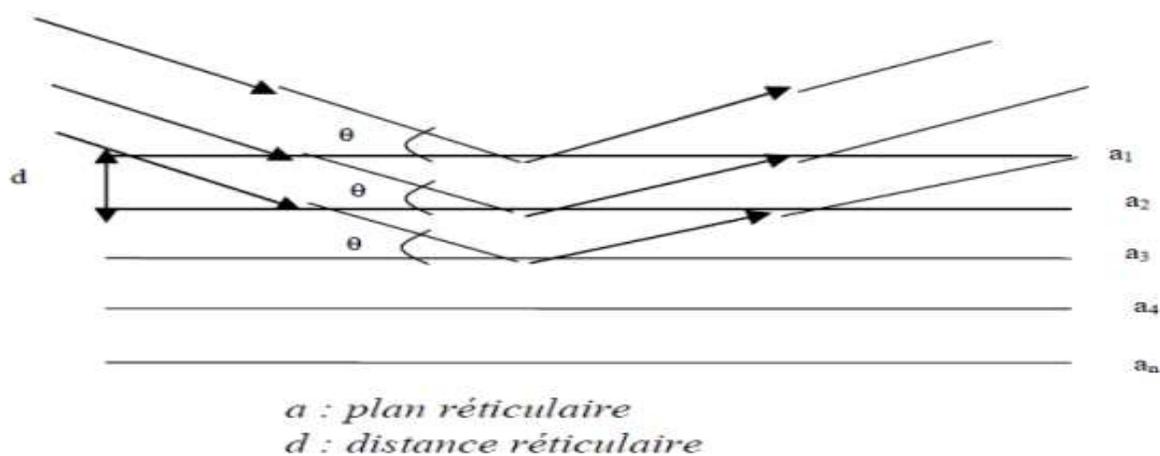


Figure II. 2 : Principe de la loi de Bragg

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [30] : chambre Debye-Scherrer, chambre à focalisation (Seeman-Bohlin et Guinier) et diffractomètre de poudres en géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que l'enregistrement est effectué à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible, la figure(II.3) montre Principe du diffractomètre à poudre

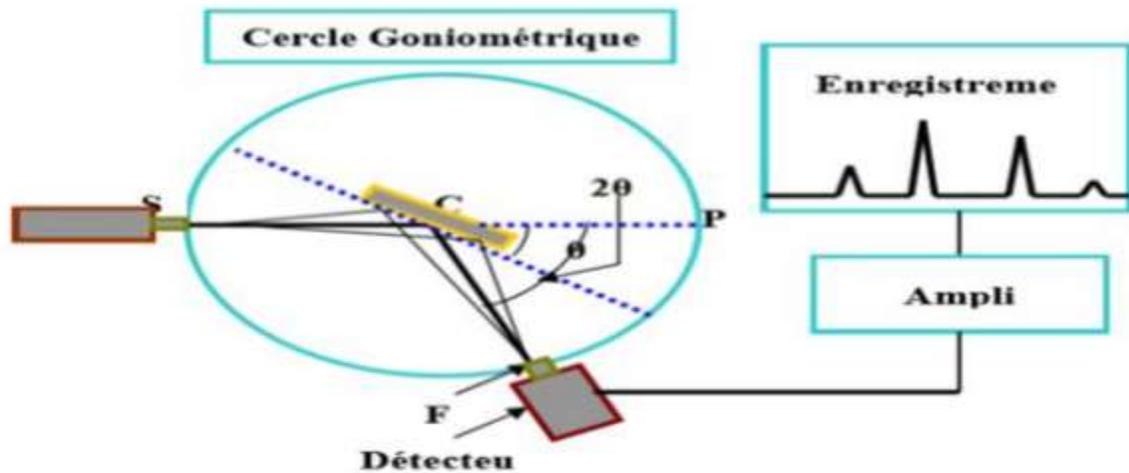


Figure II.3 : Principe du diffractomètre à poudre



Figure II.4: diffractomètre Bruker D8 Advance.

II.3.1.1. Détermination de la taille moyenne des cristallites

La taille des domaines cristallins est évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction par la relation de Debye-Scherrer après correction de la largeur instrumentale : $d = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$

d, taille moyenne des cristaux

K, constante dépendant de la forme des cristaux, = 0.9 pour les pérovskites

β, largeur à mi-hauteur effective, du pic de diffraction (rad)

II.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)

L'étude des phénomènes d'absorption dans l'infrarouge moyen dans les solides inorganiques permet d'identifier certains groupes, fournissant ainsi des informations structurelles leurs caractéristiques vibratoires. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes vibratoires spécifiques des liaisons chimiques (déformation, allongement) ; en comparant le rayonnement incident avec le rayonnement transmis par l'échantillon, on peut déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

Le domaine infrarouge compris entre 400 et 4000 cm⁻¹ correspond au domaine vibratoire des molécules. Toutes les vibrations ne provoquent pas d'absorption ; cela dépend aussi de la géométrie de la molécule, notamment de sa symétrie. La position du bouchon d'absorption dépend entre autres de l'électronégativité des atomes et de la différence de leurs masses. Ainsi, pour un matériau de composition chimique et de structure données, il existera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques qui lui correspondront, permettant d'identifier le matériau.

L'étalonnage de l'appareil a été réalisé à l'aide de particules de KBr pur, qui nécessitaient au préalable un séchage adéquat en raison de leur nature hygroscopique.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

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

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

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 S (figure II.5), qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra.

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles qui consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec 200mg de bromure de potassium KBr (200 mg KBr/ 1 mg poudre) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant une nuit avant d'analyser.



Figure II.5: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S

II.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie UV-vis est une technique analytique rapide, peu coûteuse, simple, flexible et non destructive pour de nombreux composés organiques et à certaines substances inorganiques.

Les spectrophotomètres UV mesurent l'absorption ou la transmittance de la lumière traversant un milieu en fonction de la longueur d'onde [31].

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser telles que la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique des oxydes produits par la voie sol-gel citrate. Le principe de la technique repose sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine ultraviolet et visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie, passant d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur [32].

Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert. L'absorbance, est une valeur positive, sans unité [33].

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

- Le visible : 800 nm -400nm.
- L'UV-proche :400nm - 200 nm.
- L'UV-lointain :200nm - 100 nm [34].

II.3.3.1. Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Avec :} \quad A = -\log T$$

La relation Beer-Lambert décrit que l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée λ est directement proportionnelle à la concentration de la substance dans la solution et à la longueur du trajet optique (la distance parcourue par la lumière à travers la solution). Ainsi, pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} I c$$

- A_{λ} est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ ;
- C (en mol/L) est la concentration de l'espèce absorbante ;
- l (en cm) est la longueur du trajet optique ;
- ε_{λ} (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

RÉFÉRENCES

- [1] BOUZNIT, Y. (2007). Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de Lanthane. Diss. Université de jijel.
- [2] OMARI, E. (2021). Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques $\text{La Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Cu, Zn, Co).
- [3] ZHAO, Q; YAN, Z; CHEN, C; CHEN, J. (2017). Spinel: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond. *Chemical reviews*, 117(15), 10121-10211.
- [4] LIU, W ; LIN, P ; JIN, H ; XUE, H, ZHANG, Y ; LI, Z. (2011). Nanocrystalline ZnSb_2O_6 : hydrothermal synthesis, electronic structure and photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 349(1-2), 80-85.
- [5] DRONSKOWSKI, R ; KIKKAWA. S. (2017). Handbook of Solid-State Chemistry, 6 Volume Set, John Wiley & Sons. ISBN 9783527691036
- [6] KORICHI.H, (2013-2014) 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 d'Oran.
- [7] BELESSI, V. C; TRIKALITIS, P. N; LADAVOS, A. K; BAKAS, T. V; POMONIS, P. J. (1999). Structure and catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ system (x= 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.35) for the NO+ CO reaction. *Applied Catalysis A: General*, 177(1), 53-68.
- [8] DOSHI, R; ALCOCK, C. B; CARBERRY, J. J. (1993). Effect of surface area on CO oxidation by the perovskite catalysts $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ (M= Co, Cr). *Catalysis letters*, 18, 337-343.
- [9] MAKHLOUFI. R, (2000) Thèse de Magister, Université de Biskra, (2000)

- [10] BREC, R. ROUXEL, JEAN ; TOURNOUX, M. (1994) ‘Soft chemistry routes to new materials: chimie douce : proceedings of the international symposium held in Nantes, France, September 6–10, 1993 ‘Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Pubs ‘ISBN :0-87849-677-7
- [11] CUI, Y; FANG, R; SHANG, H; SHI, Z; GONG, M; CHEN, Y. (2015). The influence of precipitation temperature on the properties of ceria–zirconia solid solution composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 628, 213-221.
- [12] PALMERO, P; ESNOUF, C; MONTANARO, L; FANTOZZI, G. (2005). Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in yttrium-aluminium oxide materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(9), 1565-1573.
- [13] CIVERA, A; PAVESE, M; SARACCO, G; SPECCHIA, V. (2003). Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today*, 83(1-4), 199-211.
- [14] WACHOWSKI, L. (1986). Influence of the method of preparation on the porous structure of perovskite oxides. *Surface and Coatings Technology*, 29(4), 303-311.
- [15] PATENT. S; COURTY. P; DELMON. B; MARCILLY. C; SUGIER. A, 1972.
- [16] EBELMEN.J. J, (1846), Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether. *Liebigs Ann, Chem*, 57, 319-355.
- [17] GEFFCKEN.W; BERGER. E, (1939). Verfahren zur änderung des reflexionsvermögens optischer gläser, Deutsches Reichspatent, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena, 736(411), 2.
- [18] BRINKER, C. J; HURD, A. J. (1994). Fundamentals of sol-gel dip-coating. *Journal de Physique III*, 4(7), 1231-1242.
- [19] BRINKER, CJ; FRYE, GC; HURD, AJ; ASHLEY, CS (1991). Principes fondamentaux du revêtement par immersion sol-gel. *Films solides minces*, 201 (1), 97-108.
- [20] COLLIGNON. F, 2008 cahiers de technologie Sol-gel, centre de ressources technologique en chimie avec la solution de la ministre de la recherche et des technologies nouvelles.

- [21] KIM, DH ; KWOK, HS (1995). Dépôt par laser pulsé de couches minces de BaTiO₃ et leurs propriétés optiques. *Lettres de physique appliquée*, 67 (13), 1803-1805.
- [22] FOURNIE, R ; COELHO, R. (2000). Diélectriques : bases théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, 3(D2300), 2300-1.
- [23] RICHTMYER, RD (1939). Résonateurs diélectriques. *Journal of applied physics*, 10 (6), 391-398.
- [24] MAGE, J. C. (1982). Les résonateurs diélectriques. Article.
- [25] HAVING, E. E. (1961). The temperature dependence of dielectric constants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 18(2-3), 253-255.
- [26] P. ROBERT, « Matériaux pour l'électronique ». Chap. 4 p 225, Dunod.
- [27] J.M. DORLOT, J.P. BAÏLON, J. MASOUNAVE, (1989) « Des matériaux », Editions de l'Ecoles Polytechnique de Montréal, 267-269
- [28] RAJESHWAR, K ; OSUGI, ME ; CHANMANEE, W ; CHENTHAMARAKSHAN, CR, ZANONI, MVB ; KAJITVICHYANUKUL, P ; KRISHNAN-AYER, R. (2008). Traitement photocatalytique hétérogène de colorants organiques dans l'air et les milieux aqueux. *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews*, 9 (4), 171-192.
- [29] KANHERE, P; CHEN, Z. (2014). A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules*, 19(12), 19995-20022.
- [30] GILFRICH, J. (1993). *Structural and Chemical Analysis of Materials: Xray, Electron and Neutron Diffraction, Xray, Electron and Ion Spectrometry, Electron Microscopy*. JP Eberhart Published by John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1991; 545 pages; ISBN 0 471 92977 8.
- [31] BARBOSA-GARCÍA, O; RAMOS-ORTIZ, G; MALDONADO, J. L; PICHARDO-MOLINA, J. L; MENESENAVA, M. A; LANDGRAVE, J. E. A; CERVANTES-MARTÍNEZ, J. (2007). UV-vis absorption spectroscopy and multivariate analysis as a method to discriminate tequila. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(1), 129-134.

[32] MEBARKI. T, BAHRI. I, (2022), Synthèse par voie Sol gel et Etude d'énergie de Gap des oxydes Pérovskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra

[33] FARDJALLAH.K. (2017). Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes à base de Sr (Fe,Ni,Al) O_3 . Mémoire de Master. Université de Biskra

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

[35] IMANE D, (2018), Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées avec la méthode sol-gel. Mémoire de master. Université Mohamed Khider, Biskra.

Chapiter III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Les oxydes mixtes sont des matériaux solides homogènes comprenant plusieurs types de cations métalliques aux états d'oxydation variés. Ces cations s'associent aux ions oxyde O^{2-} pour former des réseaux cristallins bien ordonnés. Les propriétés de ces oxydes dépendent fortement de la méthode de synthèse, de la nature chimique des cations introduits, ainsi que de leur composition globale. Ces paramètres influencent directement des caractéristiques physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, affectant ainsi leur comportement électrochimique.

Les pérovskites, qui font partie de cette famille d'oxydes, peuvent être synthétisées selon différentes approches : réaction à l'état solide, co-précipitation ou encore la méthode sol-gel, cette dernière étant particulièrement efficace lorsqu'elle implique des complexes amorphes à base de citrate. La méthode sol-gel a été choisie ici en raison de sa capacité à produire des matériaux à structure homogène et à surface spécifique élevée.

Ce chapitre porte sur l'étude de l'influence du temps de calcination sur les propriétés structurales et optiques de la pérovskite $BaNiO_3$. À cet effet, des échantillons ont été synthétisés par la méthode sol-gel, puis calcinés à 900°C pendant des durées de 2, 4 et 6 heures. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR) et spectroscopie UV-Visible, afin de mettre en évidence l'impact du temps de calcination sur la structure cristalline et les propriétés optiques du composé.

III.2. Préparation de l'oxyde $BaNiO_3$ par voie sol-gel

Afin de préparer des oxydes mixtes $BaNiO_3$ de type pérovskite, la méthode sol-gel, citrate. Le tableau ci-dessous représente tout le produit nécessaire à la création du composé.

Tableau III.1: Caractéristiques des produits de départs

Produits	Les réactifs	Masse molaire (g/mol)	Degré de pureté	Fournisseur
	$(\text{Ba NO}_3)_2$	261,35	99%	Panrea
	$\text{Ni (NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,79	98%	Biochem Chemophama
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	384,26	99,5%	Biochem Chemophama

Les quantités des réactifs pour préparer 2 g d'oxyde sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau.III.2 : Quantités des produits de départs

Les masses en grammes			
Oxydes	Ba (NO ₃) ₂	Ni (NO ₃) ₂ 6H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇
BaNiO ₃	2,142	2,383	3,149

III.2.1. Synthèse de l'oxyde BaNiO₃ par la méthode citrate

La méthode citrate a été employée pour la synthèse de l'oxyde BaNiO₃, selon un protocole en plusieurs étapes. Cette méthode repose sur l'utilisation de l'acide citrique en tant qu'agent complexant, en raison de son efficacité à favoriser la formation d'un gel homogène.

Dans un premier temps, les précurseurs ont été pesés avec précision. Le nitrate de baryum a été dissous dans de l'eau distillée, tandis que le nitrate de nickel a été dissous dans de l'éthanol. Par ailleurs, l'acide citrique a été dissous séparément dans l'éthanol. Chaque solution a été agitée magnétiquement à température ambiante pendant environ 20 minutes.

Ensuite, les solutions contenant les nitrates de baryum et de nickel ont été mélangées afin d'assurer leur homogénéité, puis versées dans un bécher contenant de l'eau. L'acide citrique a été ajouté goutte à goutte au mélange, sous agitation continue et chauffage modéré. La température a été maintenue entre 70 et 80 °C pendant environ deux heures, jusqu'à l'obtention d'un gel visqueux.

Le gel formé a ensuite été placé dans une étuve à 100°C pendant 24 heures pour éliminer l'humidité résiduelle. Le produit sec a été broyé soigneusement afin d'augmenter la surface de contact entre les particules. Enfin, la poudre obtenue a été soumise à une calcination à 900 °C pour des durées variables (2 h, 4 h et 6 h) en vue d'obtenir une poudre cristalline de BaNiO₃.

Dans un premier temps, nous pesons les produits bruts, comme première étape :



2,383 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

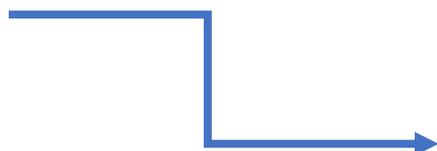


3,149 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

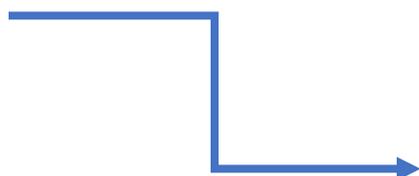


2,142 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

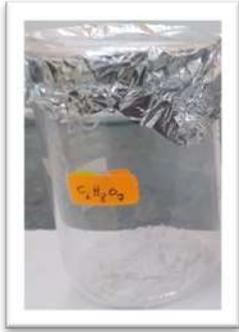
Comme deuxième étape



Nous dissolvons 2,142 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ dans l'eau distillée



Nous dissolvons 2,383 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dans Ethanol



Nous dissolvons 3,149 g de C₆H₈O₇ dans Ethanol

- Après dissolution des précurseurs à température ambiante sous agitation magnétique continue, les solutions de nitrate de baryum et de nitrate de nickel sont mélangées. Ce mélange est ensuite titré avec de l'acide citrique, sous agitation constante et chauffage modéré, comme décrit ci-après.



Figure.III.1 : Le processus de formation du gel.

- Le mélange est maintenu dans cet état pendant 2h, à une température comprise entre 70 et 80 °C, jusqu'à la formation complète du gel.



Figure.III.2 : formation de gel

- Une fois le gel formé, celui-ci est immédiatement séché dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100 °C. Le produit sec est ensuite broyé manuellement à l'aide d'un mortier afin d'obtenir une poudre fine.

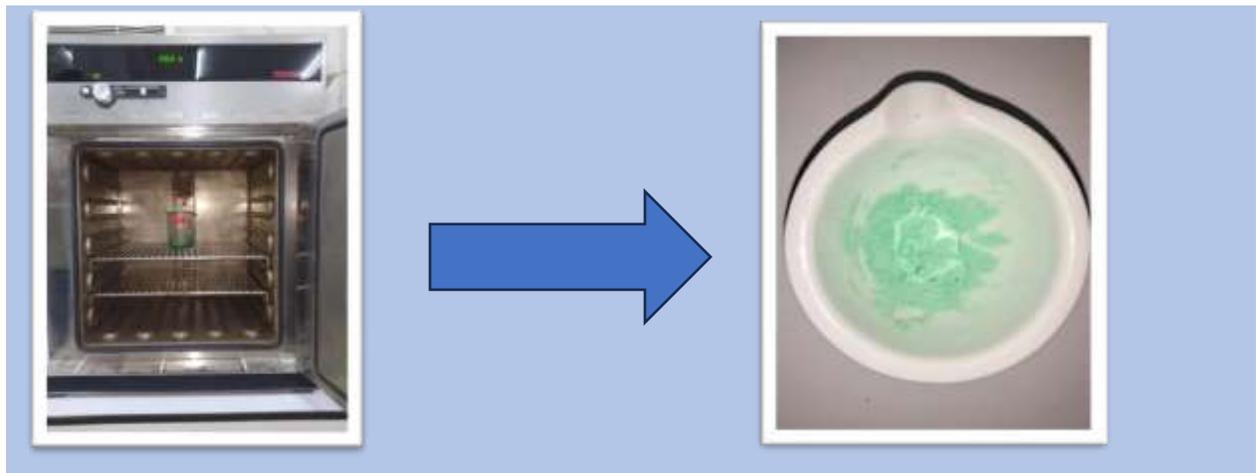


Figure III.3 : La poudre obtenue après séchage pendant 24 h à 100 °C et broyage pendant 20 min

➤ **Étape finale : calcination**

La poudre obtenue après séchage et broyage a été placée dans un creuset en alumine, puis introduite dans un four programmable. Le chauffage a été effectué à une vitesse de 5 °C/min jusqu'à une température de 900 °C . La calcination a été réalisée pour différentes durées : 2, 4 et 6 heures.

La calcination consiste à soumettre des matériaux pulvérulents à un traitement thermique afin de provoquer des réactions de diffusion en phase solide. Ce processus permet la formation de la phase cristalline souhaitée, ou tout au moins d'un assemblage de phases distinct du mélange initial [1].

Le traitement thermique comprend des étapes successives de chauffage et de refroidissement, dans le but d'améliorer les propriétés du matériau. Les effets attendus de cette opération sont notamment :

- Une amélioration de la résistance mécanique et de la limite d'élasticité,
- Une augmentation de la dureté,
- Une meilleure résistance à l'usure et aux chocs [2].

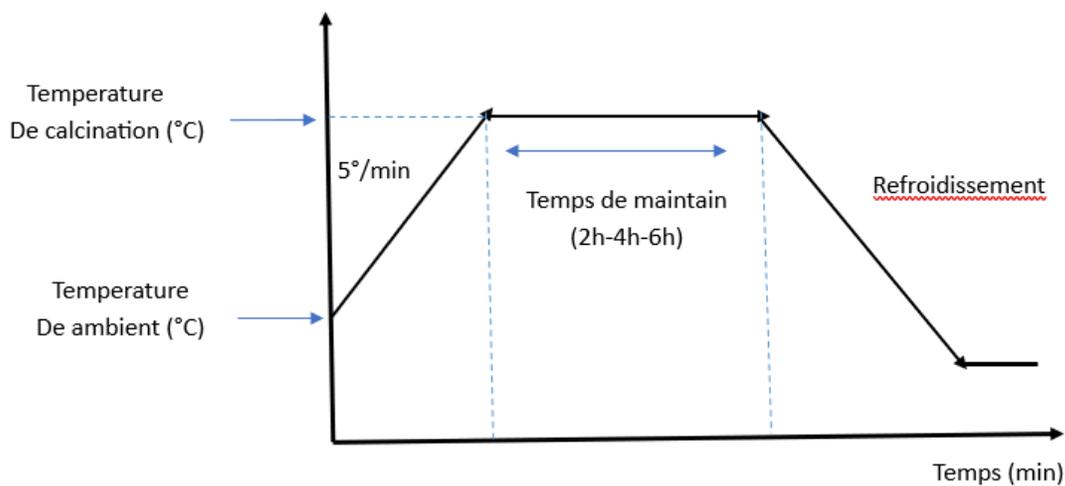


Figure III.4 : Cycle thermique de calcination



Figure.III.5 : Calcination à une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T = 900^{\circ}\text{C}$, pendant différentes durées (2 h, 4 h, 6 h)



Figure.III.6 : la poudre résultant de la calcination

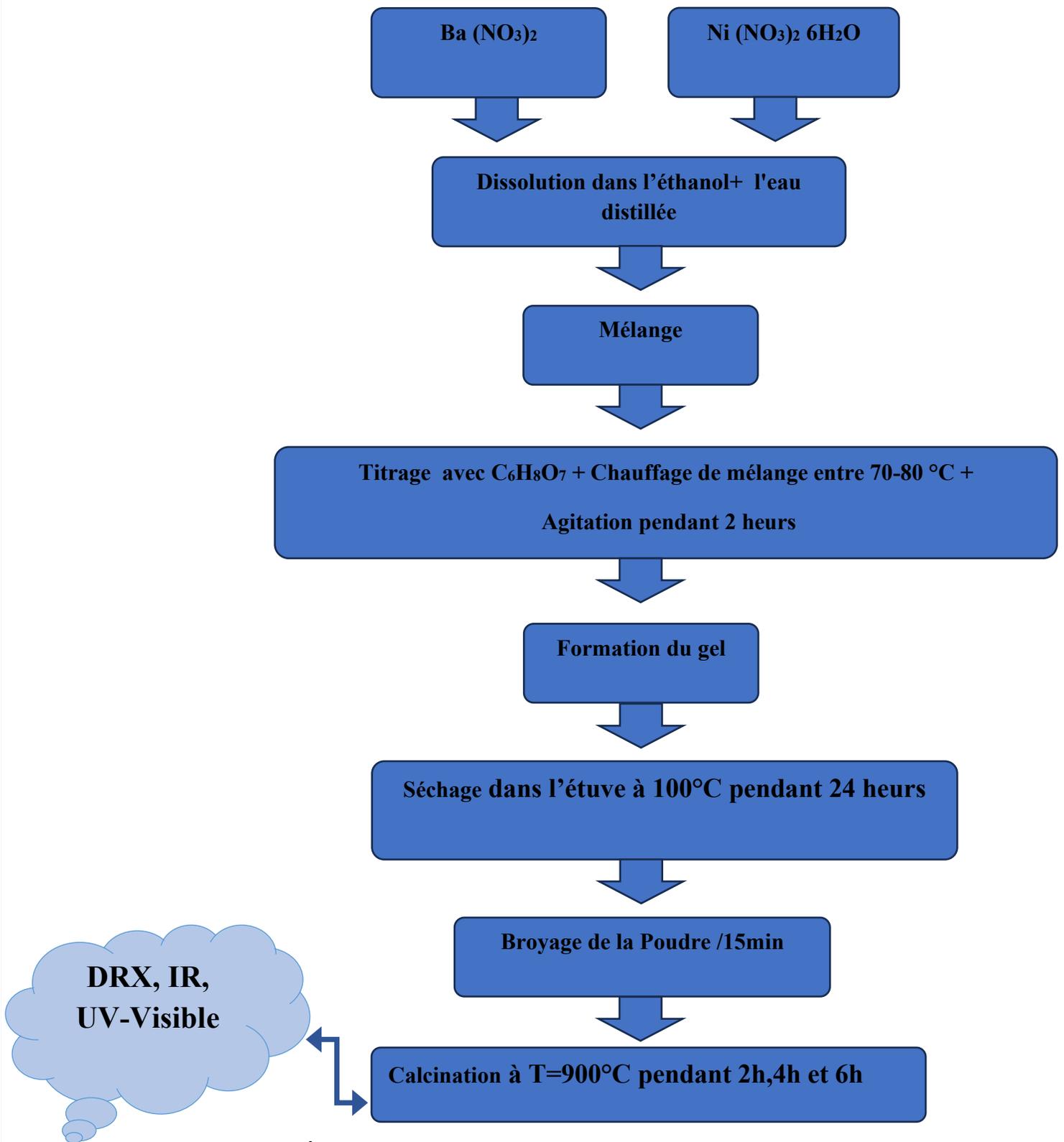


Figure III.7: Étapes pour préparer le composé BaNiO₃ par la méthode sol gel.

III.3 Caractérisations structurales des poudres d'oxyde BaNiO₃

III.3.1 Étude structurale par diffraction des rayons X en fonction de la durée de calcination

L'analyse structurale de la composition synthétisée a été effectuée par technique de diffraction des rayons X (DRX) couramment utilisée pour l'identification des phases cristallines et la caractérisation de la structure des matériaux. Les diffractogrammes des poudres de BaNiO₃ ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 Advance, équipé d'une source de rayonnement monochromatique K α du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). L'acquisition des données a été réalisée en mode pas à pas, avec un intervalle de $0,02^\circ$, avec un pas angulaire de $0,02^\circ$, un temps de comptage de 2 secondes par point, sur une plage angulaire allant de 20° à 75° (2θ). Le traitement et l'analyse des données expérimentales ont été assurés à l'aide du logiciel **HighScore Plus**, permettant l'indexation des pics et la comparaison des positions et des intensités. Dans le but d'identifier la structure cristallographique des échantillons de BaNiO₃ calcinés à 900°C pendant des durées variables (2 h, 4 h et 6 h), une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée, comme illustré à la Fig. III.8. Les résultats révèlent que toutes les poudres cristallisent principalement dans une phase pérovskite à structure hexagonale (H), appartenant au groupe d'espace P63/mmc, et identifiée à l'aide de la fiche ASTM N°00-051-0370 [3]. Toutefois, la présence de phases secondaires a également été détectée, notamment du Ba(CO₃) présentant une structure orthorhombique (O) (JCPDS : 00-041-0373), ainsi que du BaO et du NiO, observés respectivement à l'aide des fiches JCPDS 01-074-1228 et 01-073-1519, toutes deux associées à une structure cubique (\pm) [4,5]. On observe qu'une augmentation de la durée de calcination s'accompagne d'un accroissement de l'intensité des pics caractéristiques de la phase pérovskite, sans modification notable de leur position, De plus. Chaque fois que nous essayons d'augmenter le temps de calcination, l'intensité de certains pics diminue progressivement, ce qui indique une amélioration de la cristallinité et une croissance accrue des grains dans le matériau.

La largeur des pics de diffraction de la phase BaNiO₃ (Tableau III.3) confirme la nature nanocristalline des matériaux préparés, ce qui indique que la demi-largeur à mi-hauteur (FWHM)

des pics de diffraction et la taille moyenne des cristallites dépendent clairement de la durée du traitement. La taille moyenne des cristallites a été calculée à l'aide de la formule de Scherrer [6].

Les valeurs de la FWHM et de la taille moyenne des cristallites obtenues sont rapportées dans le Tableau III.3 et montrent que la largeur à mi-hauteur était plus étroite et que la taille moyenne des cristallites augmentait avec l'élévation de la durée de calcination 4 h. Cependant, en modifiant la durée de calcination, un phénomène inverse est observé, consistant en une augmentation de la FWHM et une réduction de la taille des cristallites. Ce phénomène montre également que, dans des conditions de temps de calcination court, la taille des cristallites peut être efficacement contrôlée, même si la température de calcination est élevée. Il est évident que la taille des cristallites diminue lorsque le temps de calcination dépasse 4 h. Cela est dû à l'apparition d'une phase d'impureté et à la recristallisation de la phase perovskite BaNiO_3 [7,8].

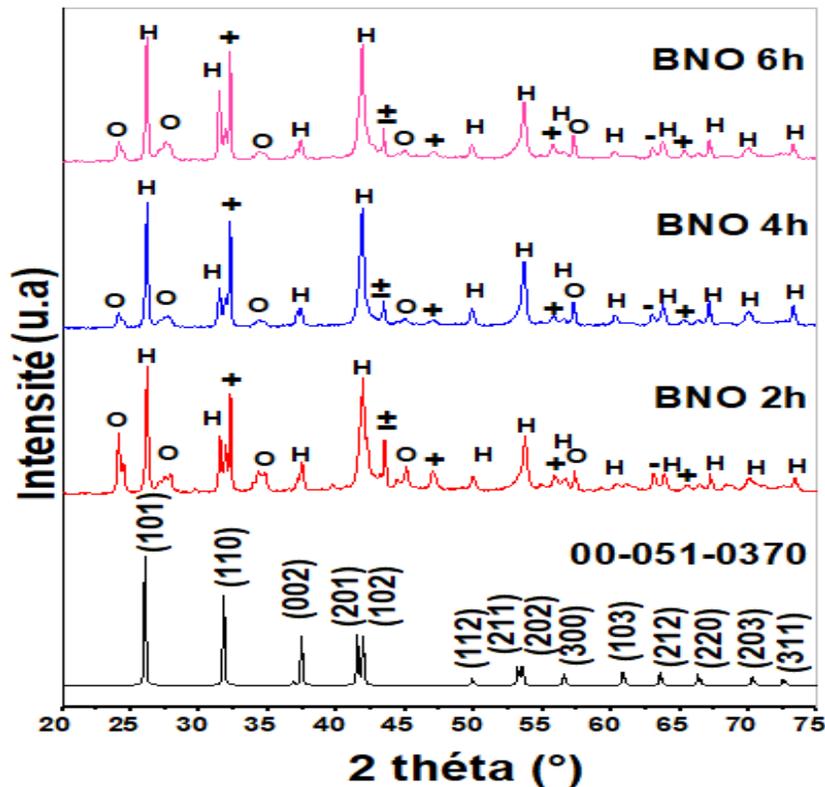


Figure III.8 : Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des poudres de BaNiO₃ calcinées à différentes durées : 2 h, 4 h et 6 h. ; phases cristallines : (H) hexagonale, (O) orthorhombique et (±) cubique.

Tableau III.3 : Taille moyenne des cristallites des échantillons.

Oxyde	Position de la raie 2 Θ (°)	Largeur à mi-hauteur B (rad)	Taille moyenne des Cristallites D (nm)
BaNiO ₃ 2h	47,537	0,179	57,571
BaNiO ₃ 4h	49,011	0,214	58,287
BaNiO ₃ 6h	48,673	0,270	57,483

III.3.1.1 Evolution des paramètres de maille en fonction de la durée du maintien thermique

Les paramètres de maille (a, b et c) ainsi que le volume des échantillons (V), obtenus à partir de l'affinement avec le logiciel Celref, sont regroupés dans le Tableau III.4. On observe que les paramètres de maille augmentent progressivement avec l'élévation de temps de calcination. Cette évolution peut être attribuée à la dilatation thermique de la maille [9].

Tableau III.4 : Résultats de l'affinement par le logiciel CELREF pour les différentes compositions

Composition	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
BaNiO ₃ 2h	5,6067	4,8234	131,31
BaNiO ₃ 4h	5,6165	4,8159	131,40
BaNiO ₃ 6h	5,6260	4,8084	131,80

II.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)

Les spectres infrarouges en transmission ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FT-IR 8400s, Shimadzu), dans la gamme de l'infrarouge moyen, comprise entre 4000 et 400 cm⁻¹. La méthode du comprimé de KBr a été employée, avec un rapport de 1 mg d'échantillon pour 200 mg de bromure de potassium. Les spectres correspondant à l'oxyde BaNiO₃ calciné à 900 °C pendant différents temps sont illustrés sur la Figure III.9.

Les trois spectres présentent plusieurs bandes d'absorption situées aux environs de 521, 600, 692, 860, 1120, 1420, 1440, 1620 et 3430 cm⁻¹. Les bandes observées autour de 521 et 600 cm⁻¹ sont généralement attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Ni-O et Ni-O-Ni, respectivement, indiquant la formation d'octaèdres NiO₆ [10]. L'intensité de ces bandes tend à croître avec l'augmentation du temps de calcination.

Les bandes situées autour de 692, 860 et 1120 cm⁻¹ correspondent aux vibrations des groupes carbonates et carboxylates [10,11], dont l'intensité augmente progressivement avec le temps de calcination. Par ailleurs, les bandes localisées vers 1420, 1440, 1620 et 3430 cm⁻¹ peuvent être associées respectivement à la présence de la liaison C-O due à des traces de BaCO₃ [11], en

accord avec les résultats RX, d'anions nitrates, ainsi qu'à des liaisons hydrogène, résultant de l'utilisation d'acide citrique et de la présence de molécules d'eau de cristallisation [10,12]. Ces dernières bandes s'atténuent fortement dans les échantillons calcinés pendant 4 h et 6 h. D'autre part, avec l'augmentation de la température de calcination, l'intensité des bandes associées aux liaisons carbonées et aux liaisons OH diminue progressivement. Ces groupes OH et C sont probablement liés à des résidus de précurseurs [13]. Ces liaisons se forment principalement à la surface, en raison de l'exposition à l'air ambiant [14].

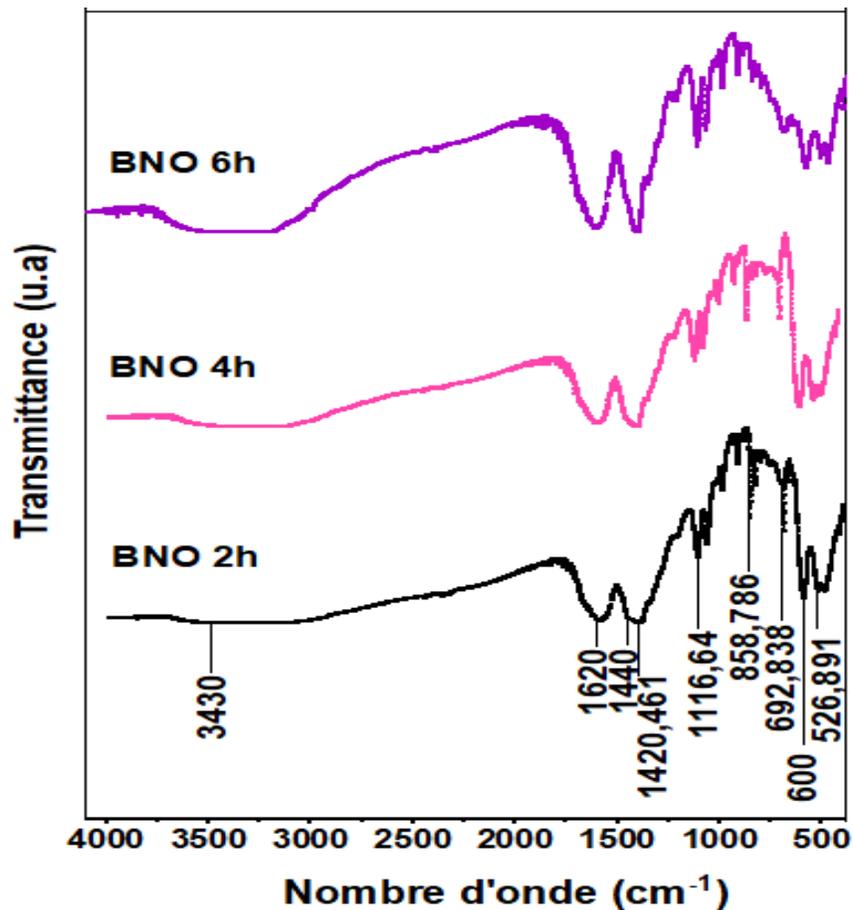


Figure.III.9 : Spectres infrarouges de l'oxyde BaNiO₃ à différentes durées de calcination

III.3.3 Détermination de la bande interdite Eg :

Les propriétés d'absorption optique des oxydes de BaNiO₃ ont été étudiées par spectroscopie UV-Visible dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 450 nm (Figure III.10-a). Les spectres UV-Vis présentent un décalage vers le bleu, indiquant une absorption à des

longueurs d'onde plus courtes. Pour déterminer les énergies de bande interdite (band gaps) des oxydes à partir des spectres de réflectance diffuse des échantillons de BaNiO₃ calcinés pendant différentes durées, la méthode de Kubelka-Munk a été appliquée [15]. Cette méthode consiste à tracer le carré de la fonction de Kubelka-Munk en fonction de l'énergie photonique, puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe jusqu'à l'axe des énergies afin d'estimer la valeur du gap. Ce procédé, illustré dans la Figure III.10-b, permet d'évaluer l'énergie de la bande interdite directe des oxydes.

Les valeurs du gap énergétique (E_g) obtenues à partir des spectres d'absorption sont respectivement de 3,83 eV, 4,08 eV et 3,98 eV pour les échantillons calcinés pendant 2 h, 4 h et 6 h. Ces valeurs varient dans le même sens que la taille des cristallites. Les résultats suggèrent qu'une augmentation du temps de calcination entraîne une augmentation de la bande interdite, probablement due à un effet de confinement quantique.

Il convient de noter que l'effet de la taille des particules sur la bande interdite ne peut être totalement écarté. En effet, la réduction de la taille des cristallites peut modifier la structure de bande ainsi que les propriétés optiques et électroniques du matériau [16]. Le décalage vers le bleu observé au niveau du bord d'absorption pour les échantillons traités à des temps de calcination plus longs est généralement attribué à la présence de niveaux électroniques peu profonds dans la bande interdite, potentiellement liés à des impuretés ou à des défauts du réseau cristallin du BaNiO₃ [17,18]. Toutefois, ce décalage pourrait également être induit par des effets quantiques associés à la diminution de la taille des particules ou à la formation de défauts structuraux spécifiques affectant la structure électronique du matériau.

Enfin, les trois valeurs de bande interdite, toutes supérieures à 2 eV, suggèrent que ces matériaux sont de bons candidats pour des applications en photocatalyse, notamment dans les piles à combustible, ou pour le développement de dispositifs optoélectroniques à haute fréquence [19,20].

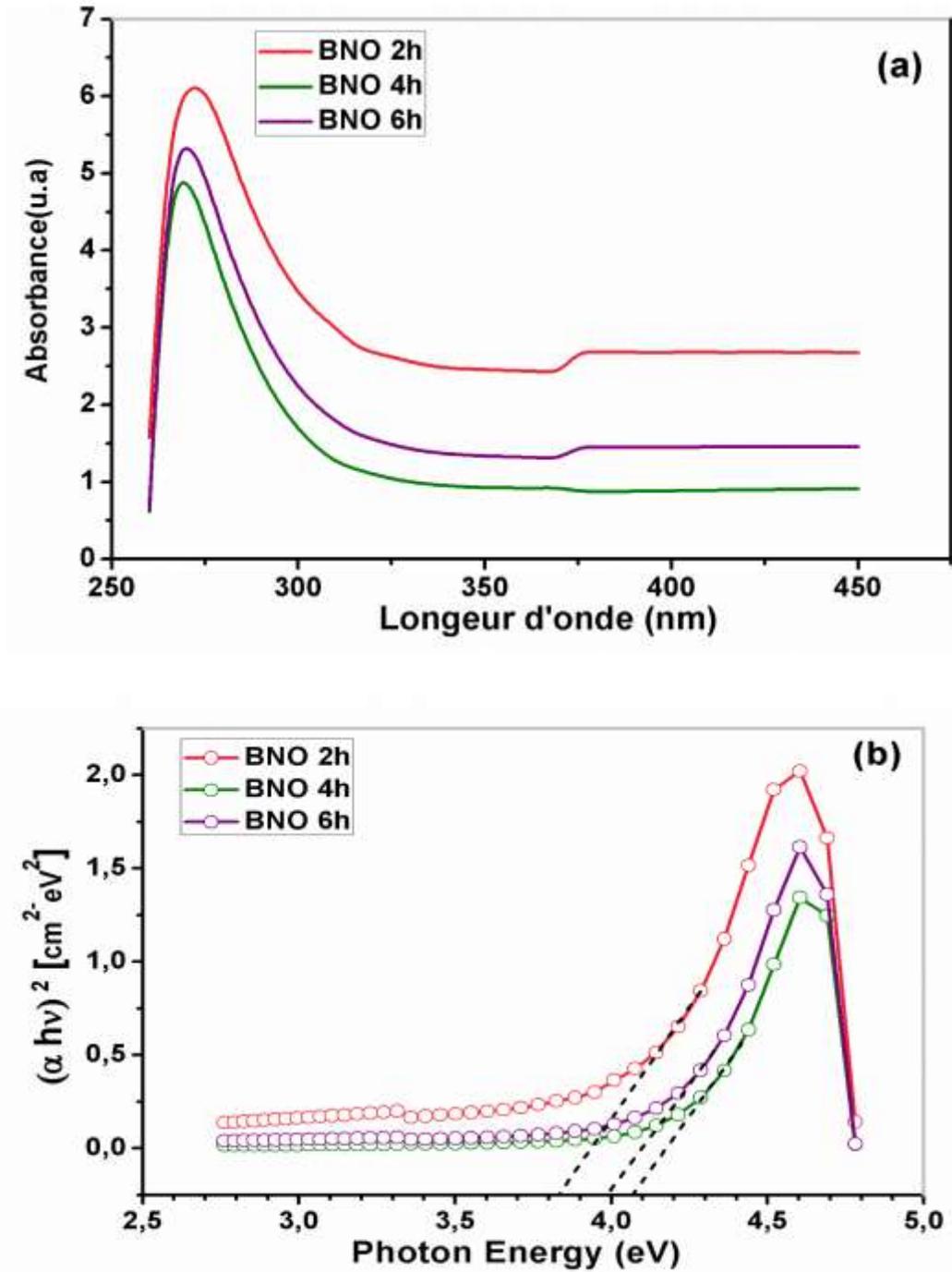


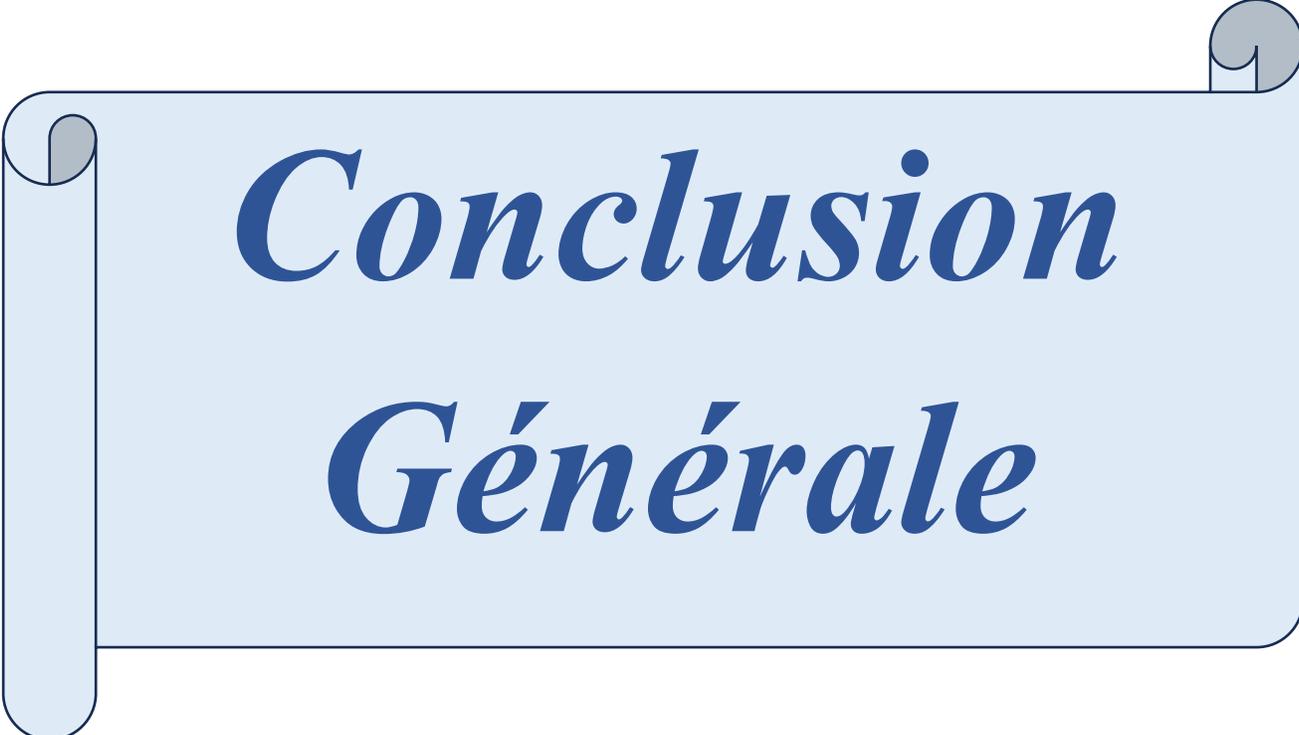
Figure.III.10(a,b) : Spectres d'absorption UV-Visible et courbes de Tauc de l'oxyde BaNiO₃ obtenus après des durées de calcination variable

RÉFÉRENCES

- [1] BRAHI. D, (2016), élaboration et caractérisation d'une céramique diélectrique à base de palygorskite. (Mémoire de Master), Université m'hamed Bougara-Boumerdes, Algérie.
- [2] KORICHI. H, (2013-2014) 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 d'Oran.
- [3] LEE, J. G; HWANG, H. J., KWON, O; JEON, O. S; JANG, J; SHUL, Y. G. (2016). Synthesis and application of hexagonal perovskite BaNiO_3 with quadrivalent nickel under atmospheric and low-temperature conditions. *Chemical Communications*, 52(71), 10731-10734.
- [4] CHOI, J. Y ; CHO, J. H., SUN, J. W ; KIM, H. P ; RYU, J ; DURMUS, Y. E ; JO, W. (2023). Morphology control of high-quality hexagonal perovskite BaNiO_3 by molten salt method. *Materials Today Chemistry*, 32, 101645.
- [5] JANJUA, A. N; AHMED, A; SINGH, A; SUNDRAMOORTHY, A. K; YOUNG, S. J; CHU, Y. L; ARYA, S. (2024). Synthesis, characterization, and implementation of BaNiO_3 perovskite nanoparticles as thin film supercapacitor electrode. *Energy Storage*, 6(4), e630.
- [6] AKL, A. A ; HASSANIEN, A. S. (2021). Comparative microstructural studies using different methods: Effect of Cd-addition on crystallography, microstructural properties, and crystal imperfections of annealed nano-structural thin $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ films. *Physica B: Condensed Matter*, 620, 413267.
- [7] ALHALILI, Z; Smiri, M. (2022). The influence of the calcination time on synthesis of nanomaterials with small size, high crystalline nature and photocatalytic activity in the TiO_2 nanoparticles calcined at 500°C . *Crystals*, 12(11), 1629.
- [8] XU, Z ; ZHAO, W ; BAI, L ; FAN, J. (2024). The Effect of the Calcination Time on the Microstructure and Properties of MnZn Ferrite Powders. *Magnetochemistry*, 10(10), 68.
- [9] SUN, Y ; YAN, N ; LI, J ; WU, H ; LUO, J. L ; CHUANG, K. T. (2014). The effect of calcination temperature on the electrochemical properties of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-x}$ (LSFC) perovskite oxide anode of solid oxide fuel cells (SOFCs). *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 8, 92-98.

- [10] KASHYAP, S. J; SANKANNAVAR, R; MADHU, G. M. (2022). Synthesis and characterization of La (Ce, Ba) NiO₃ perovskite-type oxides. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 35(7), 2107-2118.
- [11] AO, R ; MA, L ; GUO, Z ; YANG, J ; MU, L ; YANG, J ; WEI, Y. (2021). NO oxidation performance and kinetics analysis of BaMO₃ (M= Mn, Co) perovskite catalysts. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 6929-6940.
- [12] OMARI, E ; OMARI, M ; BARKAT, D. (2018). Oxygen evolution reaction over copper and zinc co-doped LaFeO₃ perovskite oxides. *Polyhedron*, 156, 116-122.
- [13] BENATIA, A; GOUITAA, N; LAMCHARFI, T. D; ABDI, F; HADDAD, M. (2024). Effect of calcination temperature and duration on structural and dielectric properties of CaFeO_{3-δ}. *Arabian Journal of Chemistry*, 17(1), 105407.
- [14] KOZAKOV, A. T; KOCHUR, A. G; TORGASHEV, V. I; GOOGLEV, K. A; KUBRIN, S. P; TROTSSENKO, V. G; NIKOLSKII, A. V. (2016). Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 1) ceramics: Crystal structure, phase and elemental composition, and chemical bonding from X-ray diffraction, Raman scattering, Mössbauer, and X-ray photoelectron spectra. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 392-405.
- [15] SHARMA, V; SHARMA, J. K; KANSAY, V; SHARMA, V. D; SHARMA, A; KUMAR, S; BERA, M. K. (2023). The effect of calcination temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles and their influence on the photocatalytic degradation of leather dye. *Chemical Physics Impact*, 6, 100196.
- [16] AL-HADA, N. M; KAMARI, H. M; BAQER, A. A; SHAARI, A. H; SAION, E. (2018). Thermal calcination-based production of SnO₂ nanopowder: an analysis of SnO₂ nanoparticle characteristics and antibacterial activities. *Nanomaterials*, 8(4), 250.
- [17] KHAYATIAN, A; KASHI, M. A; AZIMIRAD, R; SAFA, S; AKHTARIAN, S. A. (2016). Effect of annealing process in tuning of defects in ZnO nanorods and their application in UV photodetectors. *Optik*, 127(11), 4675-4681.
- [18] SAIDANI, A; BOUDRAA, R; FENDI, K; BENOUDAH, L; BENABBAS, A; DJERMOUNE, A; MOUNI, L. (2024). Effect of Calcination Temperature on the Photocatalytic Activity of Precipitated ZnO Nanoparticles for the Degradation of Rhodamine B Under Different Light Sources. *Water*, 17(1), 32.
- [19] RENDÓN, R. C; SALVO, C; SEPÚLVEDA, E; ARULRAJ, A; SANHUEZA, F; RODRÍGUEZ, J. J; MANGALARAJA, R. V. (2022). Evaluation of Structural and Functional Properties of La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ Perovskite Prepared by the Fast Solution Combustion Approach. *Catalysts*, 12(12), 1636.

[20] ZHU, Y ; LIU, Y ; MILLER, K. A ; ZHU, H ; EGAP, E. (2020). Lead halide perovskite nanocrystals as photocatalysts for PET-RAFT polymerization under visible and near-infrared irradiation. *ACS Macro Letters*, 9(5), 725-730.



Conclusion
Générale

Des recherches approfondies ont été menées afin de synthétiser des poudres d'oxyde de pérovskite fines et homogènes, en utilisant un procédé sol-gel aux citrates dans un mélange de solvants à base d'éthanol et d'eau, suivies d'une calcination à différentes durées.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'analyse structurale des matériaux, notamment : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie UV-visible.

Les analyses réalisées ont conduit aux conclusions suivantes :

-La structure cristalline du BaNiO_3 synthétisé a été étudiée à l'aide de la technique de diffraction des rayons X (DRX). Les résultats ont montré que les échantillons calcinés à 900°C cristallisent principalement dans une phase pérovskite hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$), avec la présence de quelques phases secondaires telles que BaCO_3 , BaO et NiO . Il a été observé qu'une augmentation de la durée de calcination entraîne une intensification des pics caractéristiques de la phase pérovskite, sans modification significative de leur position. Par ailleurs, une diminution progressive de l'intensité de certains pics a également été constatée avec l'allongement du temps de calcination, ce qui traduit une amélioration de la cristallinité ainsi qu'une croissance plus marquée des grains dans le matériau. Il a également été constaté que la taille des cristallites diminue lorsque la durée de calcination dépasse 4 heures. Ce phénomène est attribué à l'apparition de phases d'impuretés ainsi qu'à un processus de recristallisation de la phase pérovskite BaNiO_3 .

-Les spectres FT-IR de BaNiO_3 calciné à 900°C à différents temps de calcination montre que des bandes d'absorption distinctes autour de 521 et 600 cm^{-1} , qui sont attribuées aux vibrations des liaisons Ni-O et Ni-O-Ni , indiquant la formation d'une quantité appréciable de ce composé. L'intensité de ces bandes tend à croître avec l'augmentation du temps de calcination. Les bandes situées autour de 692 , 860 et 1120 cm^{-1} correspondent aux vibrations des groupes carbonates et carboxylates, dont l'intensité augmente progressivement avec le temps de calcination. Par ailleurs, les bandes localisées vers 1420 , 1440 , 1620 et 3430 cm^{-1} peuvent être associées respectivement à la présence de la liaison C-O due à des traces de BaCO_3 (en accord avec les données de

diffraction des rayons X). à des anions nitrates, ainsi qu'à des liaisons hydrogène impliquant des molécules d'eau de cristallisation.

-Les propriétés optiques de l'oxyde de BaNiO_3 ont été examinées par spectroscopie UV-visible. L'énergie de la bande interdite a été déterminée à l'aide de la méthode de Kubelka-Munk. Les résultats indiquent qu'une augmentation du temps de calcination entraîne une élévation progressive de l'énergie de gap, accompagnée d'un décalage du spectre d'absorption vers les plus courtes longueurs d'onde (décalage vers le bleu). Ce comportement peut être attribué à une réduction de la taille des cristallites ainsi qu'à d'éventuels effets de confinement quantique. Les trois valeurs de bande interdite obtenues sont toutes supérieures à 2 eV, ce qui met en évidence le potentiel de ces matériaux pour des applications dans le domaine de la photocatalyse et des dispositifs optoélectroniques.

Résumé :

Des oxydes de formule $BaNiO_3$ ont été synthétisés par la méthode sol-gel, en utilisant l'acide citrique comme agent complexant, puis soumis à une calcination pendant différentes durées. L'analyse par DRX a mis en évidence la formation d'une phase pérovskite à structure hexagonale, accompagnée de phases secondaires résiduelles telles que $BaCO_3$, BaO et NiO . Il a été constaté que l'augmentation du temps de calcination favorise l'intensification des pics caractéristiques de la phase pérovskite, témoignant d'une amélioration de la cristallinité et de la pureté structurale du matériau. Les spectres FT-IR ont révélé des bandes d'absorption caractéristiques situées dans la région des faibles nombres d'onde, attribuées aux modes de vibration de déformation des liaisons Ni-O et Ni-O-Ni. Ces bandes traduisent la formation d'unités octaédriques NiO_6 . Les valeurs du gap énergétique (E_g) déterminées à partir des spectres d'absorption UV-visible sont respectivement de 3,83 eV, 4,08 eV et 3,98 eV pour les échantillons calcinés pendant 2 h, 4 h et 6 h. Ces variations suivent une tendance similaire à celle observée pour la taille des cristallites.

Mots clés : oxydes, pérovskite, sol-gel.

ملخص:

تم تصنيع أكاسيد الصيغة $BaNiO_3$ بطريقة السول-جل باستخدام حمض الستريك كعامل معقد، ثم تعرضت للتكليس لفترات زمنية مختلفة. كشف تحليل حيود الأشعة السينية عن تكوين طور بيروفسكايت سداسي، مصحوبًا بمراحل ثانوية متبقية مثل $BaCO_3$ و BaO و NiO . وتبين أن زيادة زمن التكليس يعزز تكثيف القمم المميزة لمرحلة البيروفسكايت، مما يشير إلى تحسن في التبلور ونقاء البنية للمادة. كشفت أطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام تقنية تحويل فورييه عن نطاقات امتصاص مميزة تقع في منطقة الرقم الموجي المنخفض، والتي تعزى إلى أوضاع اهتزاز التشوه لروابط Ni-O و Ni-O-Ni. تعكس هذه النطاقات تكوين وحدات NiO_6 ثمانية السطوح. قيم فجوة الطاقة (E_g) المحددة من أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية هي 3.83 إلكترون فولت و 4.08 إلكترون فولت و 3.98 إلكترون فولت للعينات المحروقة لمدة ساعتين و 4 ساعات و 6 ساعات على التوالي. تتبع هذه الاختلافات اتجاهًا مشابهًا لذلك الذي لوحظ بالنسبة لحجم البلورة.

الكلمات المفتاحية : أكاسيد، السول-جل، بيروفسكايت.

Abstract:

The $BaNiO_3$ oxides were synthesized using the sol-gel method, using citric acid as a complexing agent, followed by calcination for varying durations, X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the formation of a hexagonal perovskite phase, accompanied by secondary residual phases such as $BaCO_3$, BaO , and NiO . It was observed that increasing the calcination time resulted in the intensification of peaks corresponding to the perovskite phase, indicating an enhancement in both the crystallinity and structural purity of the material. FT-IR spectra display characteristic absorption bands in the lower wavenumber region, corresponding to the deformation vibrations of Ni-O and Ni-O-Ni bonds. These bands are indicative of the formation of NiO_6 octahedral units. The Energy gap (E_g) values, derived from UV-visible absorption spectra, were 3.83 eV, 4.08 eV, and 3.98 eV for samples calcined for 2, 4, and 6 hours, respectively. These variations follow a similar trend to that observed for crystallite size.

Keywords : oxides, perovskite, sol-gel.

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Med Kléber Biskra



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد خيضر بسكرة

Faculté des Sciences Exactes
Département des Sciences de la Matière
Filière de Chimie

كلية العلوم الدقيقة
قسم علوم المادة
شعبة الكيمياء

تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث
(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضى أسفله،

السيدة(ة): مسلمات بن محمد خيضر بسكرة

الصفة: طالب سنة ثالثة ماستر كيمياء

تخصص: كيمياء المواد.....

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطني رقم: الصادر بتاريخ 2021/12/27

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة والكيمياء قسم: علوم المواد..... والملف
بانجاز أعمال بحث : مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: *L'influence de la méthode de préparation sur les*

propriétés physico-chimiques d'un matériau oxyde

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

التاريخ: 2021/12/27

إمضاء الممضى بالمر