

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

L'effet de dopage sur les propriétés structurales  
Dans les oxydes mixtes  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$

Présenté par :

**LABED Zahra**

**Devant le jury composé de :**

**Président : Dr MARZOUGUI Abdelkarim**

**Encadreur : Dr ADAIKA Kalthoum**

**Examineur : Dr LAIADHI Djmoui**

**Promotion Juin 2017**



## **Remerciement**

*Je tiens à remercier dieu de m'avoir donné la patience, la santé et le courage pour pouvoir arriver jusque là.*

*Je tiens à remercier **M<sup>me</sup> ADAIKA Kaltoum***

*Que m'a honoré par son encadrement, par sa disponibilité, pour sa direction, son orientation, sa modestie, ses conseils et toutes ses remarques constructives qui ont permis le bon déroulement de mon projet.*

*Je tiens à remercier l'ensemble des enseignants du département de chimie industrielle pour la formation qu'ils nous ont assurée tout au long de notre cursus universitaire, ainsi que le jury **Mr MERZOUGUI Abd elkarim***

*Et **Mr LAIADHI Djmoui** qui ont pris la peine d'évaluer mon travail.*

*Enfin, j'adresse aussi un remerciement chaleureux à tous le personnel du département de chimie industrielle.*

**LABED ZAHRA**

## ***Dédicace***

*Au nom de Allah le clément et le miséricordieux ce modeste travail en signe de respect et de reconnaissance :*

*A mes chères parents : à qui je dix mille mercis à ma mère Dounia a et mon père Mouhamed Said qui m'a donné toute sa confiance, ses Conseils et encouragement*

*A mes frères :*

*Pour jumeau spirituel Hichem, Mobarek, Issem et sa femme Hadjer ,Mouhamed Amin et sa femme Samia,*

*A ma belle sœur :*

*Sana et son mari Mourad*

*Sans oublier mes neveux et mes nieces*

*Mereim, malak, said, ahmed, dina , iyed*

*A tous mes Amis : mimi, hoda , fadwa ,ibtisem, hadjer , yasmin, sara ,lobna ,amira, halima , khadouj, radhya, nojoud, samira, khayra, veronica abir, rania , asma, nosiaba, khawla , mereim ,marwa,*

*Et toute Promotion de 2016/2017 de chimie industrielle*

**ZAHRA.LABED**

*Table de matière*

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	II
Résumé.....	III
Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I : GENERALITE SUR LES PEROVSKITE</b>	
I.1. Introduction .....	2
I.2. Généralités sur les oxydes mixtes .....	2
I.2.1. Les oxydes mixtes sont classés en trois familles .....	2
I.3. Structure pérovskite idéale .....	3
I.4. Stabilité de la structure .....	5
I.5. Type des pérovskites .....	7
I.5.1. Pérovskite tétragonale .....	7
I.5.2. Pérovskite Rhomboédrique .....	7
I.5.3. Pérovskite Orthorhombique .....	7
I.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique .....	8
I.5.5. Polymorphisme .....	8
I.6. Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications .....	9
I.7. Le dopage dans les cristaux .....	11
I.7.1. Définition de dopage .....	11
I.7.2. Le but de dopage .....	11
I.8. Pile à combustible .....	12

## TABLE DE MATIERE

---

I.8.1. Principe de fonctionnement .....	12
I.9. Défauts dans la structure pérovskite .....	14
I.9.1. description des défauts dans les cristaux .....	14
I.9.2. défauts ponctuels .....	14
I.9.3. Association des défauts ponctuels .....	15
I.9.4. Représentations des défauts ponctuels .....	16
I.9.5. Mécanisme de la diffusion des défauts .....	17
Références bibliographique	
 <b>Chapitre II : METHODES DE SYNTHES ET CARACTERISATION</b>	
II.1 Introduction .....	18
II.2 Généralité sur les méthodes de synthèse .....	18
II.2.1. Le procédé de gel .....	18
II.2.2. La méthode de Co-précipitation .....	19
II.2.3. Synthèse par réaction à l'état solide .....	20
II.2.3.1. Matières premières .....	20
II.2.3.2. Mélange, broyage .....	21
II.2.3.3. La calcination .....	21
II.2.3.4. Rebroyage .....	21
II.2.4. Les avantages et les inconvénients du procédé SOL-GEL .....	21
II.2.4.1. Les avantages du procédé sol-gel .....	21
II.2.4.2. Les inconvénients du procédé sol-gel .....	22
II.2.5. Les applications du procédé sol -gel .....	22

## TABLE DE MATIERE

---

<b>II.3. Méthodes de caractérisations .....</b>	<b>23</b>
<b>II.3.1. Diffraction des rayons x .....</b>	<b>23</b>
<b>II.3.1.1. Appareillage et principe .....</b>	<b>23</b>
<b>II.3.1.2 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre .....</b>	<b>24</b>
<b>II.3.1.3 Principe d'obtention des spectres .....</b>	<b>24</b>
<b>II.3.2. Analyse granulométrique .....</b>	<b>26</b>
<b>II.3.2.1. La granulométrie laser .....</b>	<b>26</b>
<b>II.3.2.2. Le principe .....</b>	<b>26</b>
<b>II.3.3 Spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>27</b>
<b>II.3.3.1 Le principe .....</b>	<b>28</b>
<b>II.3.3.2 Appareillage et protocole .....</b>	<b>28</b>
<b>Références bibliographique</b>	

## **Chapitre III : ELABORATION DE SOLUTIONS SOLIDES PAR SUBSTITUTION DE Ni**

<b>III. 1 Introduction .....</b>	<b>30</b>
<b>III.2. Synthèse de l'oxyde <math>\text{CaNiZnO}_3</math> par la méthode sol-gel (citrate) .....</b>	<b>30</b>
<b>III.2.1. Les produits de départ .....</b>	<b>30</b>
<b>III.2.1.1. Les matériaux de départ .....</b>	<b>30</b>
<b>III.2.1.2. Le solvant et l'agent complexant .....</b>	<b>30</b>
<b>III.2.2 Les différentes étapes de synthèse sol-gel .....</b>	<b>31</b>
<b>III.3 Caractérisations structurale des poudres d'oxyde .....</b>	<b>34</b>
<b>III.3.1. Diffraction des rayon X .....</b>	<b>34</b>
<b>III.3.1.1. La taille moyenne de cristallites .....</b>	<b>36</b>

## **TABLE DE MATIERE**

---

<b>III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>37</b>
<b>III.3.3. Analyse granulométrique .....</b>	<b>39</b>
<b>Références bibliographique</b>	
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>43</b>



*Liste des figures*

**Chapitre I**

Figure I.1 : Deux façons de représenter la structure pérovskite ..... 3

Figure I.2 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite  $ABO_3$  ..... 4

Figure I.3 : Maille élémentaire de la pérovskite simple cubique  $ABO_3$  ..... 4

Figure I.4 : Les mailles de type pérovskite  $ABO_3$  .....8

Figure I.5: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB .....15

Figure I.6: image d'un défaut de Schottky (lacune) .....15

Figure I.7: image d'un défaut de Frenkel .....16

**Chapitre II**

Figure II.1 Le procédé de gel .....19

Figure II.2 : Diffractomètre de type BRUKER D8.....23

Figure II.3: Schéma du principe du diffractomètre .....25

Figure II.4 : Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000 ..... 27

Figure II.6: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu  
8400S.28 ..... 29

**Chapitre III**

Figure III .1 : Organigramme de synthèse des oxydes  $Ca_{1-x}Ni_xZnO_3$  par sol-gel.....31

Figure III.2 : Les quatre mélanges de synthèse ..... 32

Figure III.3. Réaction de formation du gel ..... 32

Figure III.4 : Formation du gel .....33

Figure III.5 : Un xérogel .....33

Figure III.6 : Spectres de diffraction au rayon x des oxydes  $Ca_{1-x}Ni_xZnO_3$  .....34

## **LISTE DES FIGURES**

---

<b>Figure III.7 : Spectres de diffraction au rayon x des oxydes <math>\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3</math> .....</b>	<b>35</b>
<b>Figure III.8 : Evolution de la taille de cristallite en fonction du taux de Nickel (x) .....</b>	<b>37</b>
<b>Figure III.9 : Spectre infrarouge des oxydes <math>\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3</math> (<math>0 &lt; x &lt; 0.4</math>) .....</b>	<b>38</b>
<b>Figure III.10: Distribution granulométrique laser pour <math>\text{CaZnO}_3</math> .....</b>	<b>39</b>
<b>Figure III.11: Distribution granulométrique laser pour <math>\text{Ca}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{ZnO}_3</math> .....</b>	<b>40</b>
<b>Figure III.12: Distribution granulométrique laser pour <math>\text{Ca}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{ZnO}_3</math> .....</b>	<b>40</b>
<b>Figure III.13: Distribution granulométrique laser pour <math>\text{Ca}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{ZnO}_3</math> .....</b>	<b>41</b>
<b>Figure III.14: Distribution granulométrique laser pour <math>\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{ZnO}_3</math> .....</b>	<b>41</b>

*Liste des tableaux*

**Chapitre I**

**Tableau 1.1 : composés pérovskites typiques ..... 6**

**Tableau I.2 : Principales céramiques utilisées dans divers applications ..... 10**

**Tableau I3: Différents types de piles à combustible ..... 13**

**Chapitre III**

**Tableau III.1 : Taille moyenne des échantillons  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  ( $0 < x < 0.4$ ) ..... 36**

**Tableau III.2 : Distribution granulométrique des poudres  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  ..... 42**

## Résumé :

Dans ce travail nous aborderons l'effet de la substitution du nickel sur les propriétés de l'oxyde mixte  $\text{CaZnO}_3$  des composés  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  ( $0 < x < 0.4$ ) qu'ont été obtenus par sol-gel. La structure pérovskite a été confirmée par spectroscopie infrarouge et par diffraction aux rayons X, et ont montré qu'une phase pure rhomboédrique à été obtenue à  $1000^\circ\text{C}$ . Les mesures granulométrie laser montrent l'augmentation de diamètre moyenne avec l'augmentation de taux de nickel.

**Mots clés :**  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$ , pérovskite, sol-gel, DRX, IR, granulométrie laser.

## Abstract :

In this study, we want to study the effect of the nickel on the proprieties of mixed oxides  $\text{CaZnO}_3$  for complexes of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  ( $0 < x < 0.4$ ) where was obtained by the Sol-Gel method. The perovskite structure was confirmed by using infrared spectroscopy, X-Ray diffractions that proved the rhomboidric phase obtained at  $1000^\circ\text{C}$ . The measures of laser's granulometry confirmed that the increasing of average diameter is related with the increasing of nickel.

**Keywords :**  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$ , perovskite, sol-gel method, DRX, IR, Laser granulometry.

## ملخص :

في هذا العمل نريد دراسة تأثير النيكل على خصائص الأكاسيد المختلطة  $\text{CaZnO}_3$  لمركبات  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  ( $0 < x < 0.4$ ) حيث تم الحصول عليها بطريقة Sof-Gel. الشكل بروفسكيت تم التأكد منه بواسطة تحاليل الأشعة تحت الحمراء والأشعة السينية التي أكدت تشكل طور rhomboédrique في درجة حرارة 1000 مئوية. القياسات بواسطة حبيبات الليزر أكدت أن تزايد القطر المتوسط متعلق بزيادة نسبة النيكل.

## الكلمات المفتاحية :

$\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  ، البيروفسكيت ، طريقة sol-gel ، الأشعة السينية ، أشعة تحت الحمراء ، حبيبات الليزر.

# ***INTRODUCTION GENERALE***

### Introduction générale

La synthèse et l'étude des oxydes mixtes pour la mise en forme de nouveaux matériaux d'électrode à oxygène dans les générateurs électrochimiques (piles à combustibles, batterie métal/O<sub>2</sub> de point de vue technologique).

Les caractérisations des oxydes type pérovskite ABO<sub>3</sub>, dépendent fondamentalement la nature des ions A et B et de leur état de valence, 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 (transport d'oxygène, transfert d'électron...etc.)

Dans ce travail nous aborderons l'étude de l'effet de la substitution sur les propriétés de l'oxyde mixte CaZnO<sub>3</sub>.

Notre travail est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre est une mise au point bibliographique sur la structure pérovskite, ainsi que les piles à combustible SOFC.

Le deuxième chapitre montre une description des méthodes de synthèse des poudres telles que la méthode sol-gel, suivie par la description de différentes techniques utilisées de caractérisation des poudres.

Le procédé de synthèse, les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres, et l'interprétation des résultats obtenus par l'analyse par diffraction de rayon X (DRX), l'analyse par infrarouge par transformé de fourrier (IR), ainsi que l'analyse granulométrique des poudres sont l'objectif de troisième chapitre. Et on termine par une conclusion générale.

***CHAPITRE I :***

***GENERALITES SUR LES***

***PEROVSKITES***

## I.1. Introduction

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers **1830** par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de **Lev Aleksevich von Pérovski**, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique  $\text{ABX}_3$ , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition  $\text{ABX}_3$ , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural [1].

## I.2. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes  $\text{O}^{2-}$  pour donnée des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographiques, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [2].

### I.2.1. Les oxydes mixtes sont classés en trois familles

**Les pérovskites** : des oxydes de formule  $\text{ABO}_3$  où A est un gros cation (Lanthanide) et B est un petit cation d'un métal de transition (Ni, Co, Mn ...). La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue GUSTAVE ROSE, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précis, Titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  mais le terme de pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique. Les pérovskites sont les minéraux les plus abondants sur terre. Leur potentiel industriel est immense et fascinant (composants électro céramiques), notamment par ce que, naturelles ou synthétique, les pérovskites ont des propriétés électriques très variées : on connaît des pérovskites isolantes, semi-conductrices, conductrices ioniques (où l'ensemble d'ions, plutôt que les électrons migrent dans le cristal), conductrices de type métallique et supraconductrices.

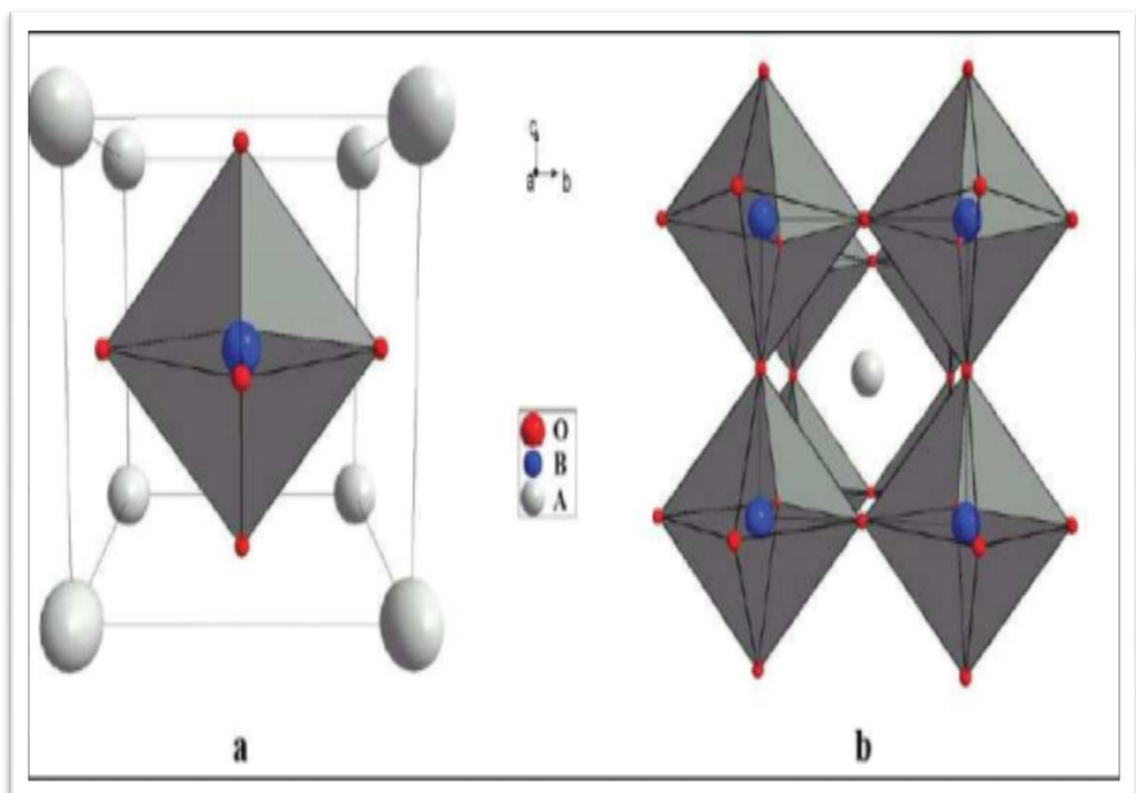


**Les spinelles** : des oxydes de formules  $AB_2O_4$  où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe des spinelles formés des cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$  (cas de  $Co_3O_4$ ) et des spinelles formés des cations  $A^{+4}$  et  $B^{+2}$  (cas de  $MnCo_2O_4$ ).

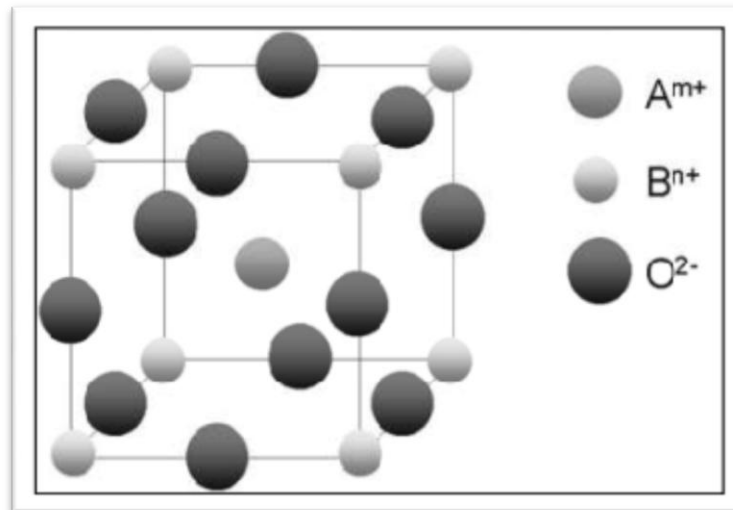
**Les pyrochlores** : de formule  $A_2B_2O_7$  où A est un cation au degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple :  $Bi_2Ru_2O_7$ ,  $La_2Zr_2O_7$ . Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [2].

### I.3. Structure pérovskite idéale

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



**Figure I.1** : Deux façons de représenter la structure pérovskite.

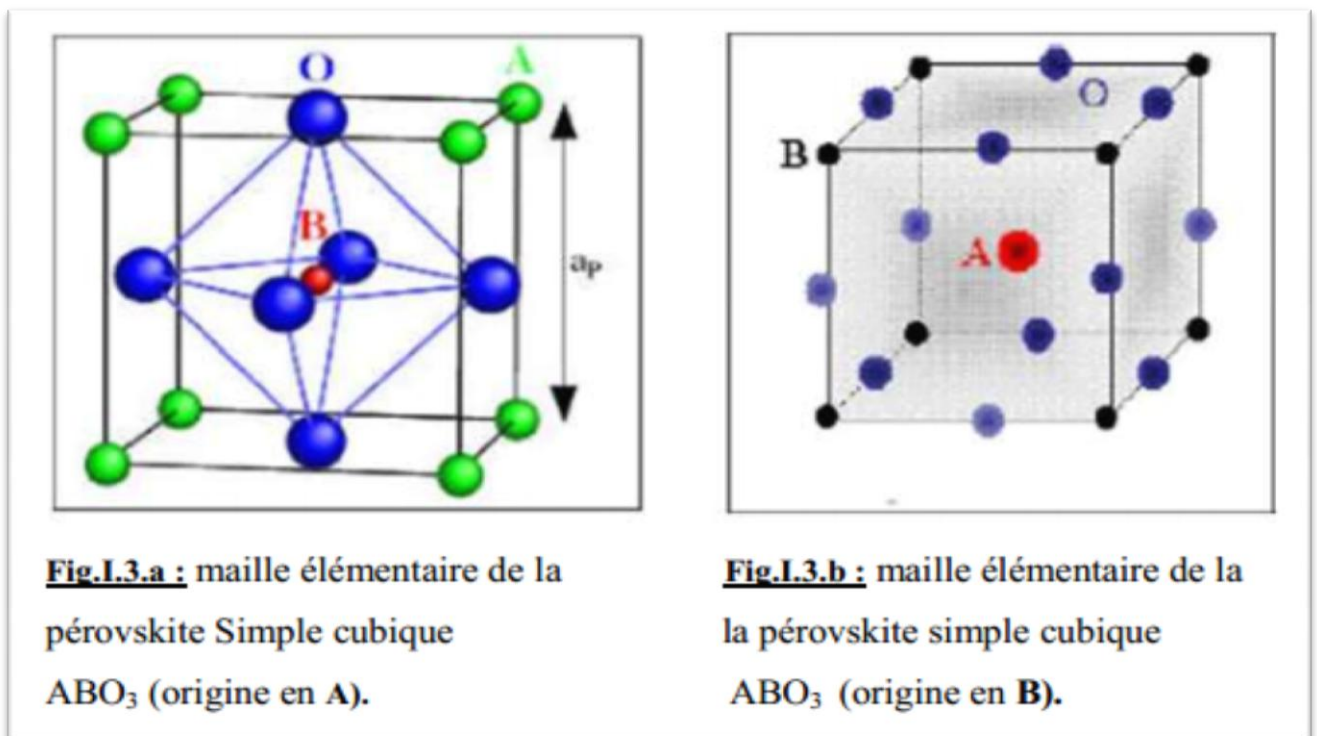


**Figure I.2 :** Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite  $ABO_3$ .

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

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

2-Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes:  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ ,  $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$ ,  $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$  [3].



**Figure I.3 :** maille élémentaire de la pérovskite simple cubique  $ABO_3$ .

### I.4. Stabilité de la structure

Il existe trois paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite. Le premier est **le facteur de tolérance « t »** défini par Goldschmidt:

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

$R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  désignent les rayons des ions A, B, O respectivement. Dans le cas idéal où  $t=1$ , la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes :

- $t > 1$  : distorsion hexagonale (ex :  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ).
- $0.95 < t < 1$  : structure cubique (ex :  $\text{BaZrO}_3$ ).
- $0.9 < t < 0.95$  : distorsion rhomboédrique (ex :  $\text{RbTaO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ).
- $0.8 < t < 0.9$  : distorsion orthorhombique (ex :  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ). Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion – cation. Le caractère ionique d'une composition  $\text{ABO}_3$  est quantifié d'après **l'échelle de Pauling**

à partir de la différence de l'électronégativité.

$$\delta = \frac{X_{A-O} - X_{B-O}}{2}$$

$X_{A-O}$  : la différence d'électronégativité entre A et O.

$X_{B-O}$  : la différence d'électronégativité entre B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme  $\text{BaTiO}_3$  ou  $\text{SrTiO}_3$ . Et le troisième paramètre c'est aspects stœchiométriques de la structure pérovskite :

Pour les systèmes simples d'oxyde  $\text{ABO}_3$ , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Selon ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type :  $A_{1-x}A'_xBO_3$ ,  $AB_{1-x}B'_xO_3$ ,  $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ ... etc. Plusieurs exemples d'oxydes pérovskites sont inscrits dans le Tableau 1, ou il est clair qu'un grand nombre d'oxydes pérovskites ont un treillis rhomboédrique .

**Tableau 1** : composés pérovskites typiques.

Type de structure	Paramètres de maille (Å)			Composé
	a	b	c	
Structure cubique		3.989		KTaO <sub>3</sub>
		3.929		NaTaO <sub>3</sub>
		4.040		BaMnO <sub>3</sub>
		3.904		SrTiO <sub>3</sub>
		4.189		KMnF <sub>3</sub>
Structure quadratique	7.61		7.94	BiAlO <sub>3</sub>
	3.994		4.038	BaTiO <sub>3</sub>
	7.86		8.13	PbSnO <sub>3</sub>
	3.899		4.153	PbTiO <sub>3</sub>
Structure rhomboédrique	5.357			LaAlO <sub>3</sub>
	$\alpha=60^{\circ}06'$			
	5.461			LaNiO <sub>3</sub>
	$\alpha=60^{\circ}05'$			
Structure orthorhombique	4.016			KNbO <sub>3</sub>
	$\alpha=60^{\circ}06'$			
	5.346	5.616	7.668	GdFeO <sub>3</sub>
Structure orthorhombique	5.283	5.592	7.603	YFeO <sub>3</sub>
	5.381	5.443	7.645	CaTiO <sub>3</sub>

## I.5. Types des pérovskites

### I.5.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du  $\text{BaTiO}_3$  ferroélectrique à la température ambiante, avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ .

Dans ce cas les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$  [4].

### I.5.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques  $\alpha \sim 90^\circ$  ou  $\alpha \sim 60^\circ$ . Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha \sim 60^\circ$ . Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$  [5].

### I.5.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure  $\text{GdFeO}_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est  $\text{Pnma}$  et les paramètres de mailles sont :

$a = 5.346 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.616 \text{ \AA}$  et  $c = 7.666 \text{ \AA}$  avec  $Z = 4$ . Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique  $a'$  par :  $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$  et  $c \sim 2a'$  [4].

Dans cette structure les octaèdres de  $\text{FeO}_6$  sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre  $\text{GdO}_{12}$  est sévèrement distordu .

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont  $\text{NaUO}_3$ ,

$\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$  et un grand nombre de composés de lanthanide de type  $\text{LnCrO}_3$ ,  $\text{LnGaO}_3$ ,

$\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{LnRhO}_3$ , etc [6].

### I.5.4 Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ( $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiScO}_3$ ) monocliniques ou ( $\text{AgCuF}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$ , 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  $\text{GdFeO}_3$  ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec  $a \sim b \sim a'$  et  $\beta \sim 90^\circ$  [7].

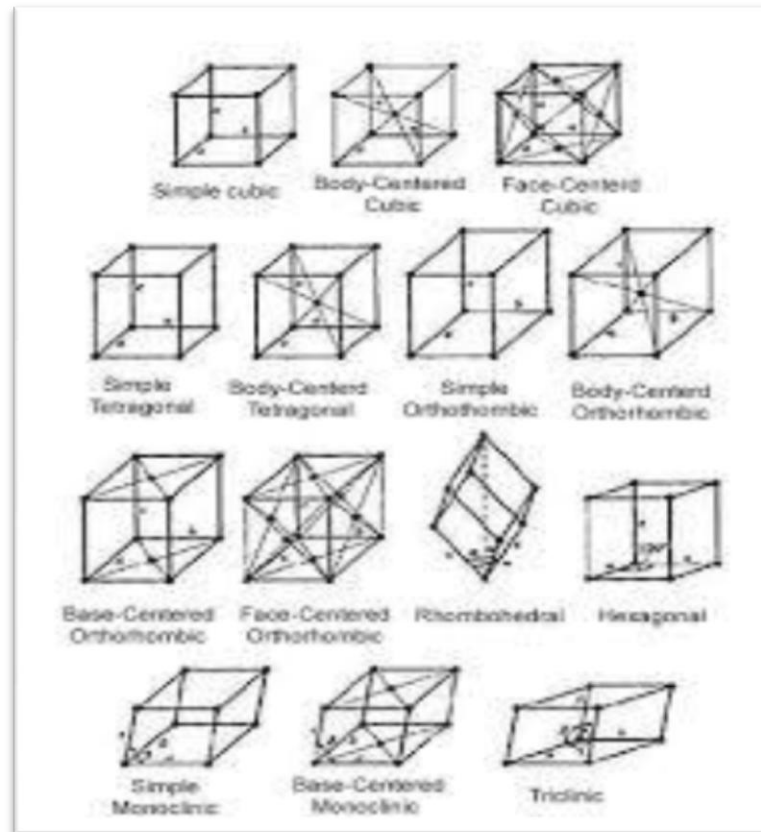


Figure I.4 : Les mailles de type pérovskite  $\text{ABO}_3$ .

### I.5.5 Polymorphisme

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  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique  $\leftrightarrow$  Orthorhombique  $\leftrightarrow$  Tétraogonale  $\leftrightarrow$  Cubique Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique -

avec  $a \sim 4 \text{ \AA}$ . Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température .

### I.6. Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

\* **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 ou la chaleur 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  $\text{BaTiO}_3$  et PZT. 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. Les exemples cités ci-dessus étaient à montrer combien les composés à structure pérovskite présentent un intérêt dans les applications industrielles. L'objectif de chimie du solide consiste avant tout à synthétiser de nouveaux matériaux et à essayer de les bien caractériser, voir ressortir la potentialité de ces matériaux à une application (Tableau2) [8].

Tableau I.2 : Principales céramiques utilisées dans divers applications.

Fonctions	Qualités utilisées		Compositions
Electroniques	Supraconductivité		YBaCuO <sub>3</sub>
	Piézo-électricité (filtre, transducteurs)		PZT (PbZrTiO <sub>3</sub> )
	Ferroélectricité (condensateurs)		BaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub>
	Semi conductivité (thermistance, varistances)		BaTiO <sub>3</sub>
	Conductivité électronique		ReO <sub>2</sub> , ReO <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Conductivité ionique (sondes à oxygène)		ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Chimique	Catalyseurs		Cordiérite, Zéolithe
	Détecteurs de gaz		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>
	Microfiltration, membrane		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Thermique	Réfractivité	Radiateur IR	ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
		Echangeurs de chaleur	SiC
Biomédicales	biocompatibilité	Ciment, prothèse dentaire et articulaire	
		Comblement osseux	Hydrox apatite HA
Nucléaires	Combustibles		UO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> /PuO <sub>2</sub>
	Protection		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C, SiC
	Dispositifs de contrôle		BN, EuO <sub>2</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Magnétiques	Ferrites doux (têtes magnétiques, capteurs)		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Ferrites durs (aimants, unités de mémoire)		(Pb,Sr)O <sub>8</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Bande et disques magnétiques		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO <sub>2</sub>
Mécanique	Bon comportement à l'usure et au frottement (joint d'étanchéité, buses, paliers, roulement)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub>
	Tenue mécanique	Outils de coupe, filières	TiC, TiN
		Abrasifs	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Electrique	Isolant (substrats électroniques)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO, AlN
Thermomécaniques	Résistance à la contrainte à haute température (turbines, moteurs, aubes, tuyères, soupapes)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, composites
Militaires	Résistance au choc (blindage, écrans thermiques, détection)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC
Optiques	Réflexions optiques		TiO <sub>2</sub>
	Eclairage, fenêtres transmission IR		Mellite, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Laser		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ThO <sub>2</sub>
	Luminescence		Oxyde terres rares



## **I.7. Le dopage dans les cristaux**

### **I.7.1 Définition de dopage**

Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous [9].

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous.

Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial .

Les éléments étrangers au cristal parfait peuvent modifier profondément ses propriétés. Un solide n'est jamais rigoureusement pur et les teneurs en impureté des produits commerciaux varient grandement d'un fournisseur à l'autre. De plus, certains composés sont plus faciles à purifier que d'autres ; par exemple, il est très difficile d'éliminer le tantale dans les produits à base de niobium, ces deux métaux ayant des propriétés chimiques identiques et se trouvant toujours ensemble dans les minerais en dehors des produits de pureté électronique dont le taux d'impuretés est inférieur à 10,8 les produits dits « purs » des laboratoires spécialisés contiennent entre 1 et 10 parties par million (ppm) c'est-à-dire 0,6 et 0,5% de substances qui ne sont pas toujours désirables [9].

### **I.7.2 Le but de dopage**

Le but de dopage est la modification de la propriété électronique intrinsèque du cristal pur c'est-à-dire du cristal dont la teneur initiale en impuretés est largement égale à la concentration de l'élément dopant. Ces impuretés peuvent être homovalentes, c'est-à-dire même valence que les atomes du cristal qu'elles viennent remplacer, ou hétérovalentes, si elles sont de valence différente [9].

## I.8.Pile à combustible

Ces piles sont des générateurs électrochimiques convertissent sans combustion direct des gaz ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ) en électricité, chaleur eau et gaz carbonique .Elles se composent d'un électrolyte et de métaux d'interconnexion. Le combustible, est oxyde à l'anode par les ions  $O^{2-}$  produits par la réduction de l'oxygène gazeux à la cathode. Les piles à combustibles à l'électrolyte solide travaillent à température comprise entre 600 et 1000 C°. De nombreuses recherches s'orientent sur l'utilisation d'oxyde de structure pérovskite en tant que cathode ( $La_{1-x}Sr_x BO_3$ ) (B = Mn, Fe, Co) Depuis peu, on note également un regain d'intérêt pour des pérovskites lacunaires en oxygène en tant que composantes de l'électrolyte solide.

Le meilleurs compose à l'heure actuelle, dont les performance égale celle de la cerine à base température est  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.8}O_{2.85}$ . Le schéma de principe de la pile SOFC planaire est reporte ci-dessous. Il représente un cœur de pile cathode/électrolyte/anode (note C-E-A) [10].

### I.8.1. Principe de fonctionnement

Le principe de la pile à combustible fut mis en évidence en 1839 par Sir William Grove, juriste au royal institut de londrès. Il étudia ce qui se révélera être un précurseur de ce type de générateur électrochimique. Il était constitué de deux électrodes de platine placées l'une dans une atmosphère d'oxygène, l'autre dans une atmosphère d'hydrogène .Elle était reliées entre elles par un électrolyte liquide, ici de l'acide sulfurique concentré ( $H_2SO_4$ ).

Le but était de réaliser l'électrolyse de l'eau «à l'envers », c'est-à-dire récupérer l'énergie de la réaction chimique suivante entre l'oxygène et hydrogène sous forme d'électricité.



A la différence des procédés classiques de production d'électricité, le principe de la pile à combustible ne repose pas sur la conversion direct d'énergie mécanique en énergie électrique, mais sur la conversion direct d'énergie chimique .Une pile combustible est constituée de plusieurs cellules électrochimiques sont le siège d'une réaction d'oxydoréduction comparable à celle de l'électrolyse inverse de l'eau citée plus haut. La réaction était exothermique, il y a en plus un dégagement de chaleur.

Dans une cellule élémentaire de pile à combustible, contrairement aux piles électriques classique, l'oxydant et le réducteur sont apportés en continu. Il y a renouvellement des réactifs. Les électrodes ne sont donc pas consommées.

Il existe cinq grands types de piles à combustible, différenciées essentiellement par l'électrolyte utilisé dans chacune d'elles :

- ✕ Les piles à électrolyte polymère PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
- ✕ Les piles à acide phosphorique PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)
- ✕ Les piles à carbonate fondu MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)
- ✕ Les piles à Alcaline Fuel AFC
- ✕ Les piles à oxyde solide SOFC (Solid Oxid Fuel Cells)[10].

**Tableau I.3:** Différents types de piles à combustible.

Type	Température	Electrolyte	Réactions Anode et cathode	Utilisation
AFC6	60 – 90°C	KOH Liquide	$H_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$ $1/2 O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$	Espace, transport 1 – 100 KW
PEMFC	60 – 90°C	Polymère perfluoré solide	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2 e^-$ $1/2 O_2 + 2H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	Portable, transport, fixe 100mW – 1 MW
PAFC	150 – 220°C	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> liquide	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2 e^-$ $1/2 O_2 + 2H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	Fixe 200KW – 10MW cogénération
MCFC	600 – 660°C	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Liquide	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$ $0,5 O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	Fixe 500KW – 10MW Cogénération
SOFC	650 – 1 000°C	Céramique ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solide	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$ $0,5 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	Fixe, transport 1KW- 10MW Cogénération

Le tableau 3 présente quelques une des principales caractéristiques des différents types de piles. Tous ces types de piles exploitent le même principe de fonctionnement, mais de par les différents électrolytes utilisés présentent en conséquence des différences importantes au niveau des matériaux constitutifs, des porteurs de charges, des températures de fonctionnement et des rendements.

## I.9. 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 [11].

### I.9.1. Description des défauts dans les cristaux

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

### I.9.2. Défauts ponctuels

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

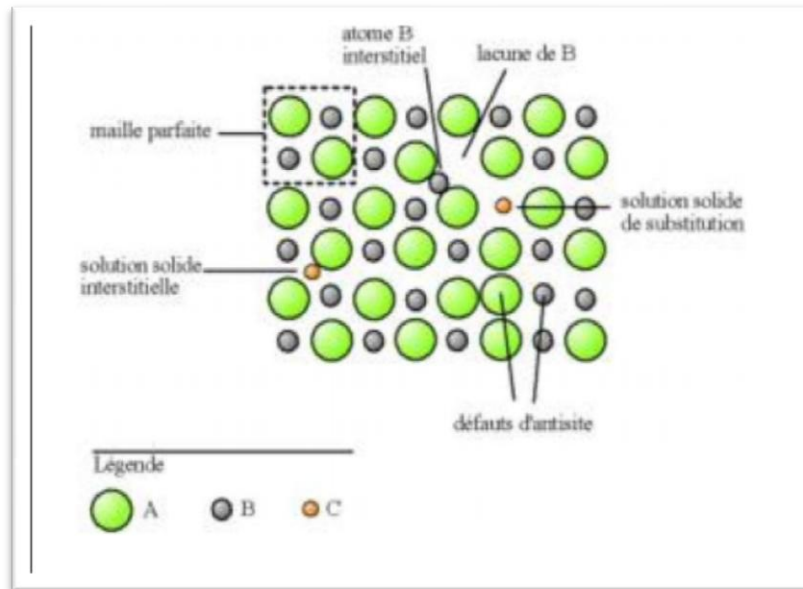
•**Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.

•**Interstitial** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nome solution solide interstitielle.

•**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.

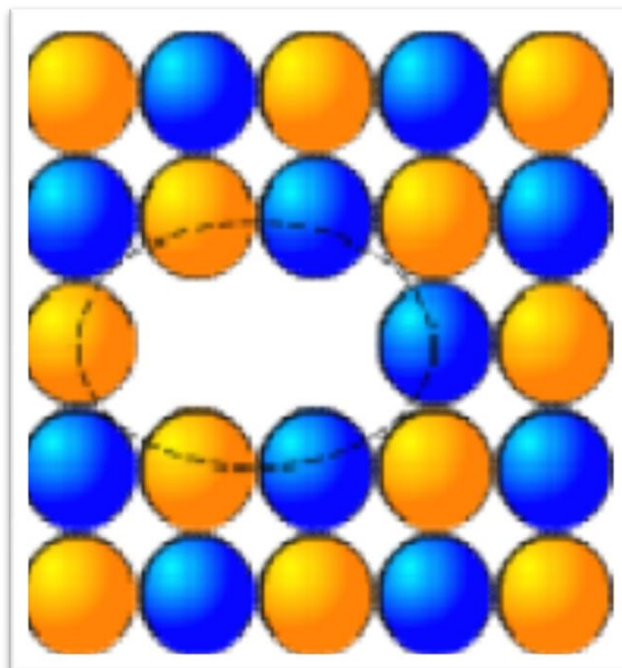
•**Défauts d'anti-site** : Si le cristal est un cristal ordonne, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site , c'est à dire des atomes qui se trouvent bien a un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.



**Figure I.5:** Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.

### I.9.3. Association des défauts ponctuels

•**Défaut de Schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.



**Figure I.6:** image d'un défaut de Schottky (lacune).

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

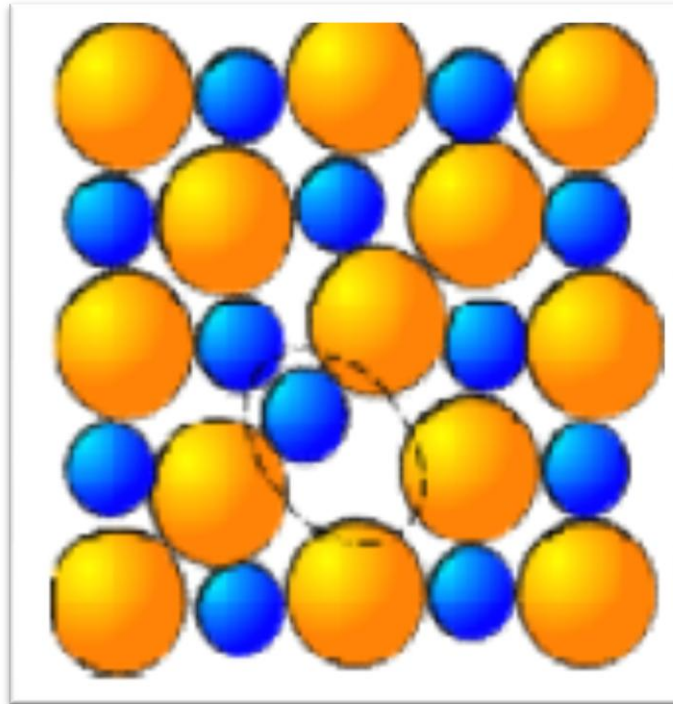


Figure I.7: image d'un défaut de Frenkel.

#### I.9.4. Représentations des défauts ponctuels

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

La notation décrit :

- La nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion) ;
- La position de l'espèce (en insertion dans tel site cristallographique, en interstitiel) ;
- La charge relative du défaut.

Un défaut ponctuel se note donc  $X_y^C$  avec :

- $X$  la nature chimique, «V » pour une lacune, « e » pour un électron libre ;
- $Y$  la position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit « i » pour interstitiel ;
- $C$  la charge relative, une apostrophe « ' » pour une charge relative négative, un point « . » pour une charge relative positive, rien ou une croix « x » pour une charge neutre.

**I.9.5. Mécanisme de la diffusion des défauts**

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

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

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

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] R.Kamel ; Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (M=Sr et Ce) ». Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine. (2008).
- [2] F Chouikh ; Synthés et caractrésation des oxydes mixtes de type Ruddelseden popper  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  en vue de les utiliser comme électro catalyseur. Thèse magister (2007).
- [3] S.Li et al.J.Materials Research Bulletin 42 (2007) 203- 212.
- [4] E .J. Baran, P. J. Amnion, An .Asoc. Quim. Argent. 56 (1968) 11.
- [5] Zhang, R. Jiang, B. and CAO, W. Elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain .0.67PB(Mg1/3Nb2/3)O<sub>3-0.33</sub>PbTiO<sub>3</sub> single crystals. Journal of applid Physic, (2001) 3471-3475.
- [6] S. Geller, E.A. Wood, Acta Crystallography. 9 (1956) 563.
- [7] O.MDller, R.Roy, The major Ternary Structural Families, Springer, New York (1974).
- [8] <http://www.Empa-perovskite.com>, Materials Science &Technology 19-03-2017.
- [9] A. NESRIN ; l'effet du rapport molaire (acide citrique /nitrate métallique) dans la préparation de  $\text{LaCrO}_3$  par la méthode sol-gel, Mémoire de fin d'étude en master chimie pharmaceutique, université de biskra (2015).
- [10] Nitdorit T. et Misono M., J .Catal.93, 459,1985.
- [11] O. Mdller, R. Roy, the Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).



***CHAPITRE II :***

***METHODES DE SYNTHES ET***

***CARACTERISATION***

## II.1.Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinnelle, 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 , l'hydrolyse de flamme , la méthode de Co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide ,...etc. Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer la plus avantageuse du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface [1].

## II.2. Généralité sur les méthodes de synthèse

### II.2.1. Le procédé de sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés.

Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée «sol ».

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.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique).

Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de VanderWaals.

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

◆ **Voie inorganique** ou **colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

◆ **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [2].

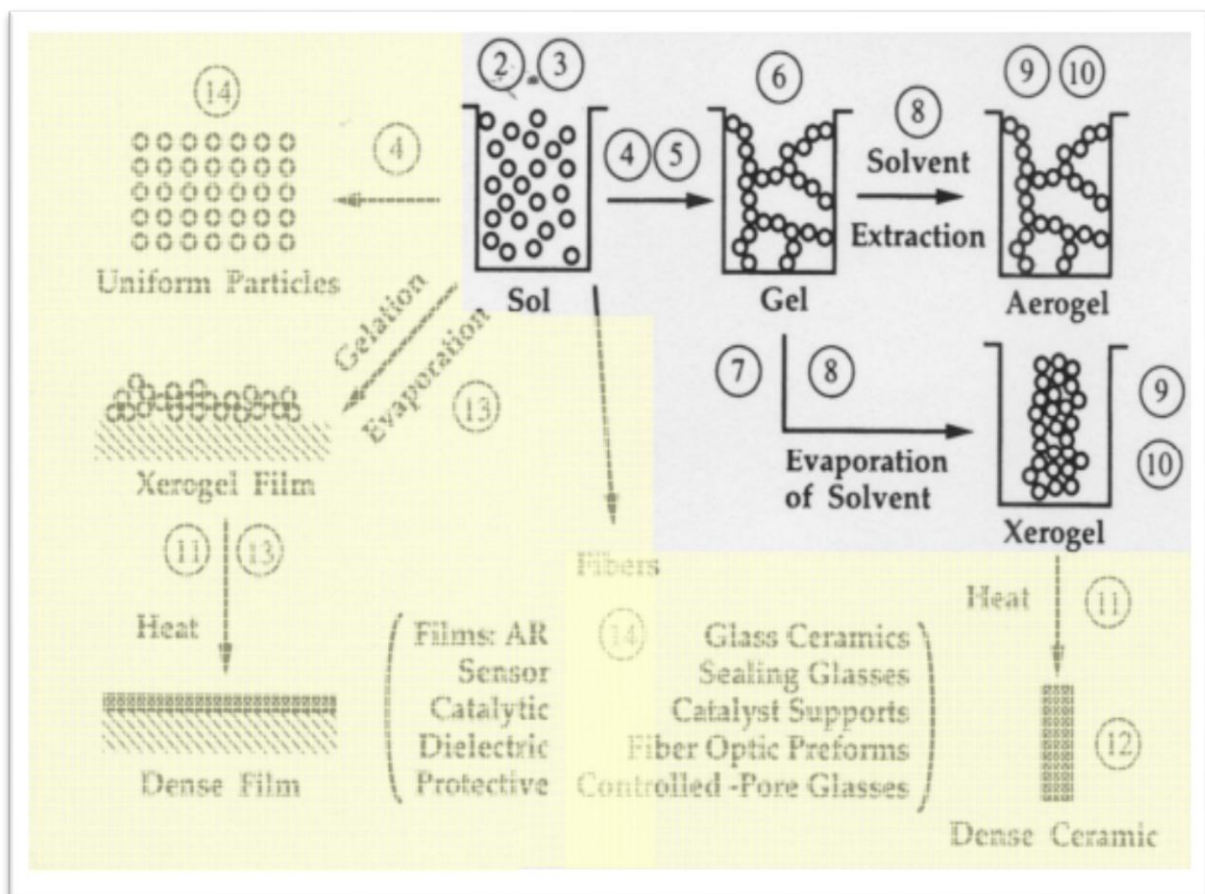


Figure II.1 Le procédé de sol-gel.

### II.2.2. La méthode de Co-précipitation

La méthode de synthèse par Co-précipitation, proposée par Wackowski et ses collaborateurs utilise du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C. Sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30 m<sup>2</sup>/g. Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes[3].

Les paramètres suivants ont une grande importance :

- ◆ contrôle du pH
- ◆ temps d'agitation
- ◆ ordre d'introduction des réactifs dans la solution du précipitant (l'acide oxalique).

### II.2.3. Synthèse par réaction à l'état solide

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température retenue avoisine, en général 1000 °C. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à maîtriser en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur

l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires) [4].

### **II.2.3.1.Matières premières**

Par matières premières, on désigne l'ensemble des produits initiaux servant à la production ou à la fabrication de produits finis ou manufacturés. Il s'agit de matières produites par la nature qui nécessitent une transformation pour utilisation. Le terme matières premières regroupe aussi bien les matériaux servant à la construction des produits que les denrées énergétiques nécessaires à leur élaboration. Les matières premières sont cotées en Bourse, et vendues et achetées dans le monde entier : ce sont des actifs utilisés par les investisseurs pour diversifier leur portefeuille. Les matières premières peuvent être de plusieurs sortes : les matières premières agricoles telles que le blé ou les huiles par exemple, les minerais comme le fer, l'or, les différents métaux et enfin les matières premières énergétiques, le pétrole, le charbon ou les gaz [5].

### **II.2.3.2.Mélange, broyage**

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

### **II.2.3.3.La calcination**

La calcination, dans l'acception moderne du terme, est une opération consistant à chauffer intensément dans une enceinte fermée un corps inerte, afin de le décomposer ou d'obtenir des réactions chimiques.

De manière plus précise, la calcination est un cas particulier de thermolyse, consistant en une décarbonatation. Étymologiquement, la calcination est en effet la transformation du calcaire en chaux par chauffage dans un four à chaux (réaction de décarbonatation)[6].

### **II.2.3.4.Rebroyage**

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [7].

## II.2.4. Les avantages et les inconvénients du procédé SOL–GEL

### II.2.4.1. Les avantages du procédé sol-gel

- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération [8].

### II.2.4.2. Les inconvénients du procédé sol-gel

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

## II.2.5. Les applications du procédé sol –gel :

Les rétroviseurs commercialisés en 1959 par la firme allemande Schott Glaswerke furent suivis de beaucoup d'autres produits, en particulier des revêtements anti-reflet qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour le bâtiment. Des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques sont maintenant produits par plusieurs fabricants de téléviseurs. Les applications des matériaux sols-gels sont nombreuses. Comme la chimie sol-gel constitue une méthode « douce » d'élaboration des verres, la principale utilisation concerne la production de fines couches de verre de composition variée. Dans la synthèse classique des verres, les précurseurs doivent être fondus, et afin d'obtenir une bonne homogénéité des mélanges, des températures jusqu'à 1400 °C sont fréquemment requises. Grâce au procédé sol-gel, du fait que le mélange est déjà réalisé à l'échelle moléculaire, des températures de l'ordre de 600 à 900 °C sont suffisantes, ce qui permet d'économiser de l'énergie. De plus, on peut obtenir des dépôts uniformes sans fusion. On peut ainsi préparer des verres à haut indice de réfraction à partir de mélanges d'alcoxydes de silicium et d'alcoxydes de titane ou zirconium, avec la capacité d'atteindre l'indice désiré par un ajustement précis de la composition du mélange. Des

fenêtres semi-transparentes de diverses couleurs (vert, or, ...) sont par exemple fabriquées de cette manière [9].

### II.3. Méthodes de caractérisations

#### II.3.1. Diffraction des rayons X

##### II.3.1.1. Appareillage et principe

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-AXE type D 8 utilisant la radiation  $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$  d'une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons accélérés par une ddp de 35kV. La source d'électrons est un filament de Tungstène. Un monochromateur arrière permet d'éliminer les radiations  $K\beta$  du Cuivre ainsi que les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Le calibrage est effectué avec une plaque de quartz poly cristallin. Les longueurs d'onde utilisées sont :

$$\lambda_{K\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA} ; \lambda_{K\alpha_2} = 1,54439 \text{ \AA}$$

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé  $[\theta-2\theta]$ . L'ensemble du dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac-AT [10].



Figure II.2 : Diffractomètre de type BRUKER D8.

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence ( $\theta$ ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc ( $2\theta$ ).

Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ( $28^\circ < 2\theta < 10^\circ$ ). Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I=f(2\theta)$ , (figure II.3).

### II.3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S : Joint comité for poudre diffraction standards. Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [11].

\* **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.

\* **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

\* **Intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

### II.3.1.3. Principe d'obtention des spectres :

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur une porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires ( $hkl$ ). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plan donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \cdot \lambda(1)$$

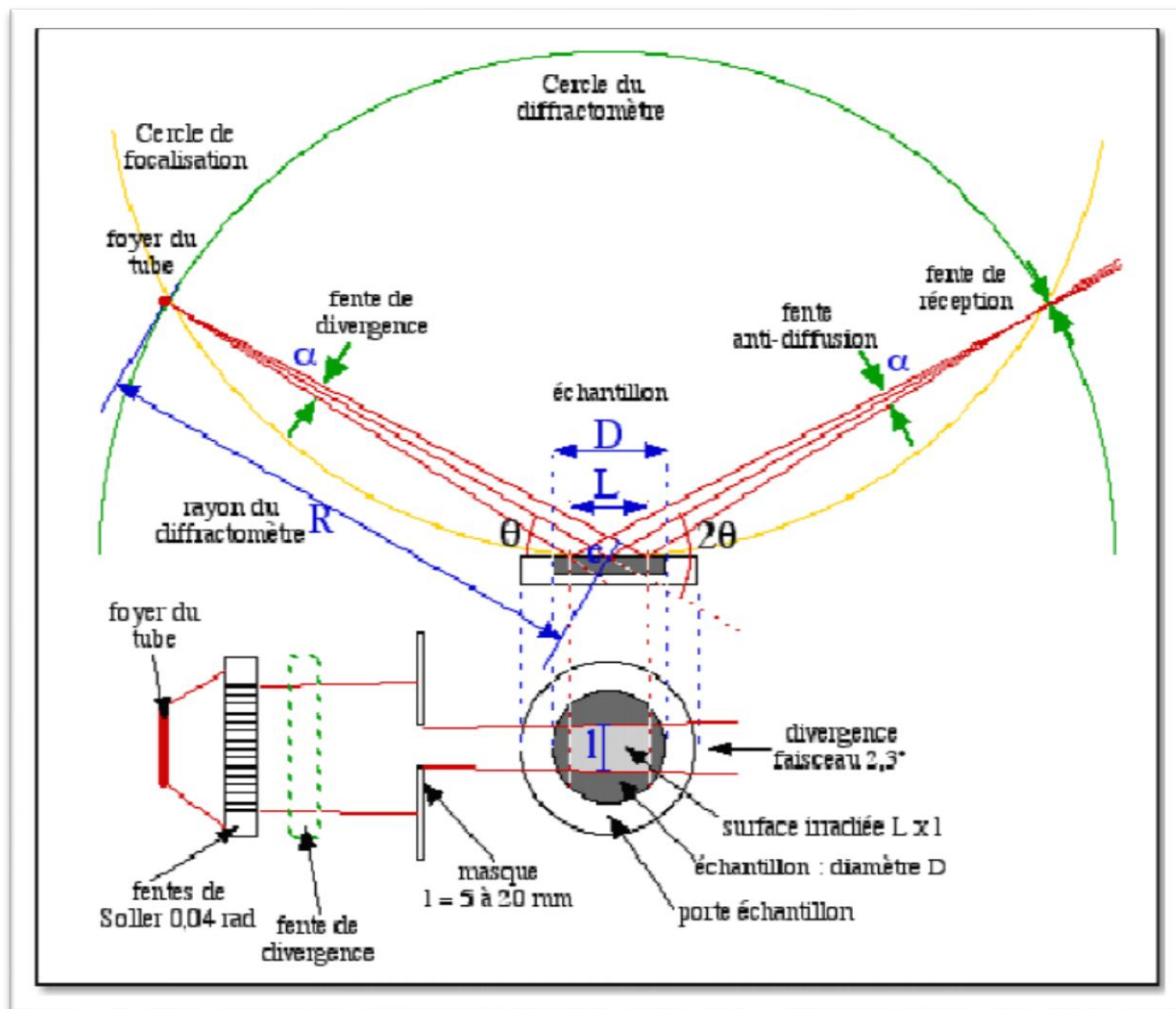


$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$\theta$ : Angle de diffraction.

$d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k l

$n$  : Nombre entier les diffractogrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, "BRUKER – AXE type D8". Ce dernier travaille en utilisant des radiations  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1}=1.54060\text{\AA}$  et  $\lambda_{K\alpha 2}=1.54443\text{\AA}$ ), fonctionne sous une haute tension de 40kV et un courant de 40mA. (La figure II.3) présente un schéma simplifié du diffractomètre utilisé.



**Figure II.3** : Schéma du principe du diffractomètre.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et de traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), réticulaires ( $d$ ) aux angles ( $2\theta$ ) l'identification des structures ou phases cristallines présentes de l'échantillon analysé. Il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir la pureté et la bonne cristallinité

de nos échantillons sont systématiquement contrôlés par diffraction des rayons x sur poudre à température ambiante.

### **II.3.2. Analyse granulométrique**

On appelle granulats un ensemble de grains minéraux, de dimensions comprises entre 0 et 125 mm, de provenance naturelle ou artificielle, destinés à la confection :

- des mortiers, des bétons.
- des couches de fondation, des couches de base et de roulement des chaussées.
- et des assises et des ballasts de voies ferrées.

#### **II.3.2.1. La granulométrie laser**

Est une technique créée dans les années 1970. De façon générale la granulométrie permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs rayons. La granulométrie laser, elle, permet la mesure de tailles comprises entre 0,05 et 900  $\mu\text{m}$ , ce qui est bien plus précis qu'avec la technique par tamis. Elle convient donc particulièrement aux suspensions de polymères, à tout type de poudre (minérale ou non) [12].

#### **II.3.2.2. Le principe de travail**

La granulométrie laser est une technique basée sur la diffraction de la lumière.

D'après la théorie de Fraunhofer :

- On considère des particules sphériques non poreuses et opaques.
- Ces particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde.
- Les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres.
- Les particules sont animées d'un mouvement aléatoire.
- Les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand.

La théorie de Mie complète et remplace la théorie de Fraunhofer pour les particules inférieures à 10  $\mu\text{m}$

La norme ISO 13320 précise la théorie et les bonnes conditions d'utilisation des granulométries laser [13].



**Figure II.4 : Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.**

### **II.3.3. Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus simples et les plus rapides pour obtenir des informations sur la structure moléculaire. Lorsqu'une molécule est soumise à une radiation infrarouge dont la fréquence est égale à celle de l'un de ses modes de vibration, celle-ci va entrer en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. Les modes actifs en IR correspondent aux transitions associées aux vibrations induisant une variation du moment dipolaire de la molécule. Le spectre IR caractéristique du produit analysé est obtenu par la mesure de la quantité d'énergie absorbée en fonction de la fréquence. Cette technique a été utilisée dans le but de suivre le processus réactionnel à différentes températures en association avec l'analyse thermique différentielle [13].

**III.3.3.1 Le principe de travail :**

Le principe de cette spectroscopie est semblable à celui de la spectrophotométrie dans le visible. L'analyse des radiations absorbées permet d'identifier les transitions entre niveaux d'énergie et d'en déduire des informations sur la structure de la molécule. Dans le visible (mais aussi dans l'UV), les radiations absorbées correspondent à des transitions entre niveaux d'énergie électroniques. Dans l'infrarouge (longueur d'onde comprise entre 0,8  $\mu\text{m}$  et 1 000  $\mu\text{m}$ ), les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (dans l'infrarouge proche) mais aussi de rotation (infrarouge lointain : longueur d'onde  $> 20 \mu\text{m}$ ).

**III.3.3.2. Appareillage et protocole :**

L'appareillage utilisé est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux :

- la source infrarouge.
- un interféromètre.
- un détecteur.

L'électronique de calcul. C'est un spectroscope Thermo Electron-Nicolet type Nexus 870 accompagné du logiciel d'acquisition et de traitement des données OMNIC v6.2 (Nicolet). Sa gamme spectrale s'étend de 7400  $\text{cm}^{-1}$  à 350  $\text{cm}^{-1}$  (1,35  $\mu\text{m}$  à 28,6  $\mu\text{m}$ ) avec une résolution de 0,125  $\text{cm}^{-1}$ . Le système comprend également une source laser He-Ne ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ).

- signal de référence pour le temps d'acquisition des données et pour la mesure du déplacement des différents miroirs optiques de l'appareil [14].



**Figure II.6** : spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Yazid.Bouznit, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane, Thèse de Doctorat, Université de Jijel (2007).
- [2] Technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf, (2009).
- [3] Hal R.E.G., Eijkel J.C.T. and Bergvel P., Adv. Colloid Interface Sci.69 (1996)31-62
- [4] A.G.Murillo ; Thèse de l'université Claude Bernard Lyon I (2002).
- [5] JDN. Journal de net.
- [6] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Calcination>, 25-0.4-2017.
- [7] Abdelhadi Aydi ; Elaboration et caractérisation diélectrique de céramique ferroélectrique et/ou relaxeur de formule  $M\text{SnO}_3 - \text{NaNbO}_3$  (M=Ba,Ca), Thèse doctorat. Université Bordeaux 1 (2005).
- [8] F Chouikh ; Synthés et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddelseden popper  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  en vue de les utiliser comme électro catalyseur. Thèse magister (2007).
- [9] Rescoll centre technologique ; Institut de chimie et des matériaux .Paris-EST-UMR 7182
- [10] R. Ouhes, Eléments de Radiocristallographie (1984).
- [11] G.Beri, R Deihez, S. Norval, B.Peplinski, E. Tolle, J. Verollet, Standardisation of Xray powder diffraction methods, Mater. Scie. Forn. Vol. 443-444. (2004) 31-34.
- [12] M. Ghomari f et Mme Bendi-Ouis a travaux pratiques, science des matériaux de construction, analyse granulométrique (2007 /2008).
- [14] K. Nakamoto,"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". Sixth Edition. John Wiley & Sons, Inc (2009).
- [15] P.R.GRIFFITHS and J. A. de HASETH. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Wiley (1986).

# ***CHAPITRE III***

## ***ELABORATION DE SOLUTIONS***

### ***SOLIDES PAR SUBSTITUTION DE Ni***

### III. 1 Introduction

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes  $O^{2-}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de 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, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [1].

Nous avons présenté dans cette partie, une description du procédé de synthèse des poudres  $Ca_{1-x}Ni_xZnO_3$   $0 < x < 0.6$ , et les techniques expérimentales de caractérisation de la phase obtenue. Enfin, nous discuterons les différents résultats d'analyses effectuées.

### III.2. Synthèse de l'oxyde $Ca_{1-x}Ni_xZnO_3$ par la méthode sol-gel (citrate)

Les poudres de  $Ca_{1-x}Ni_xZnO_3$  sont synthétisées par la méthode sol-gel (citrate) d'où, l'acide citrique ( $C_6H_8O_7$ ) est utilisé comme agent de complexations, car il possède une bonne efficacité de synthèse pour notre échantillon, de bonnes propriétés chélateur des métaux et surtout il forme un complexe soluble et très stable. L'avantage de cette méthode est de former des poudres très fines de grandes homogénéités.

#### III-2-1 Les produits de départ

##### III-2-1-1 Les matériaux de départ

Les sels métalliques utilisés pour la synthèse de notre oxyde sont :

- ✓ Nitrates de calcium  $[Ca(NO_3)_2, 4H_2O]$ .
- ✓ Nitrate de zinc  $[Zn(NO_3)_2, 6H_2O]$ .
- ✓ Nitrate de nickel  $[Ni(NO_3)_2, 6H_2O]$ . comme dopant.

##### III.2.1.2 Le solvant et l'agent complexant

###### a) Le solvant

Le solvant utilisé est l'eau distillée à l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité



b) l'agent complexant

L'agent complexant est un acide carboxylique (acide citrique :  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ). Cet acide possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable.

III.2.2 Les différentes étapes de synthèse sol-gel

L'organigramme suivant présente les différentes étapes de synthèse de l'oxyde  $Ca_{1-x}Ni_xZnO_3$  ( $x \leq 0.6$ ) par la méthode sol-gel. (Figure III.1).

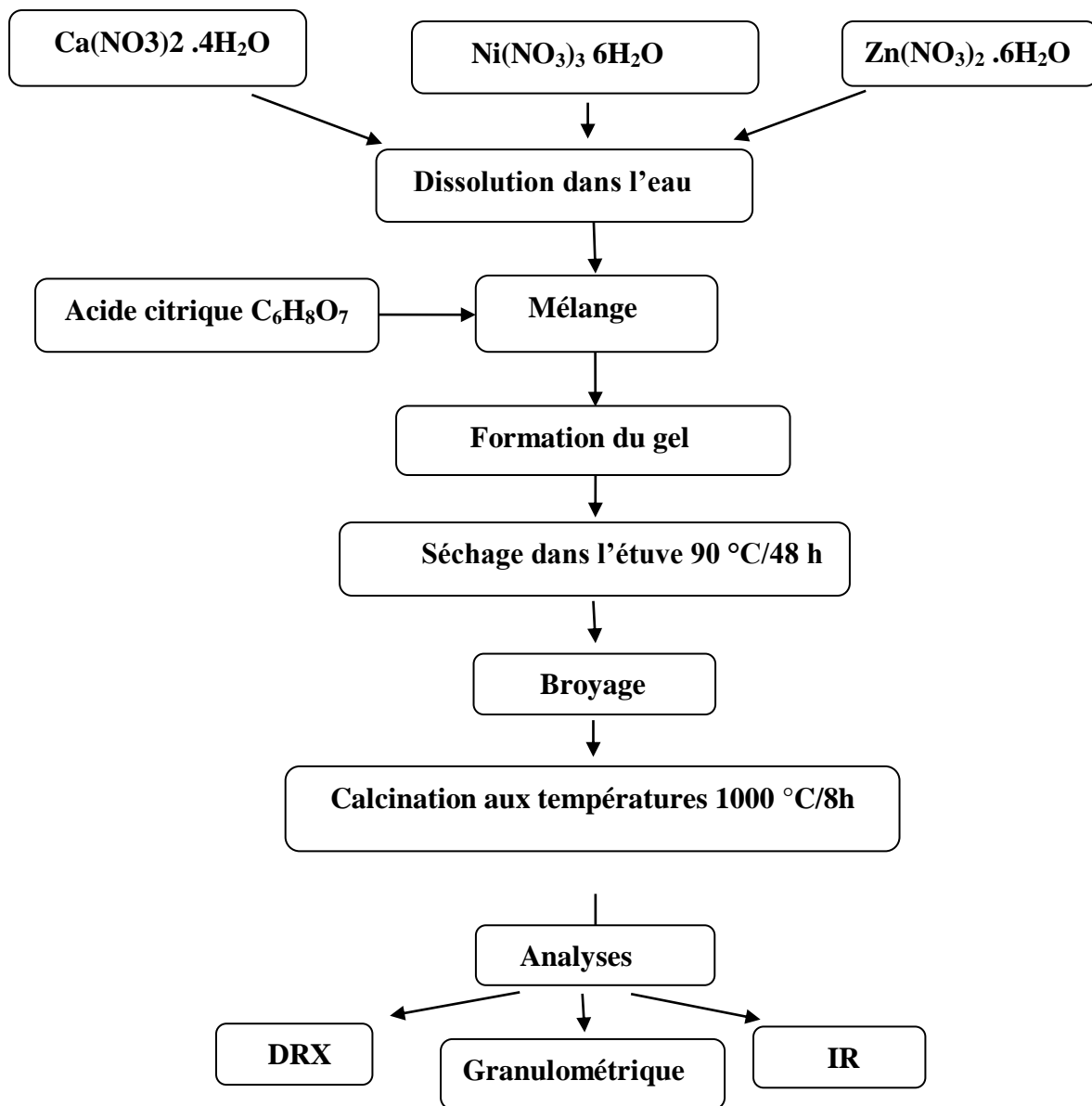


Figure III .1 : Organigramme de synthèse des oxydes  $Ca_{1-x}Ni_xZnO_3$  par la méthode sol-gel.

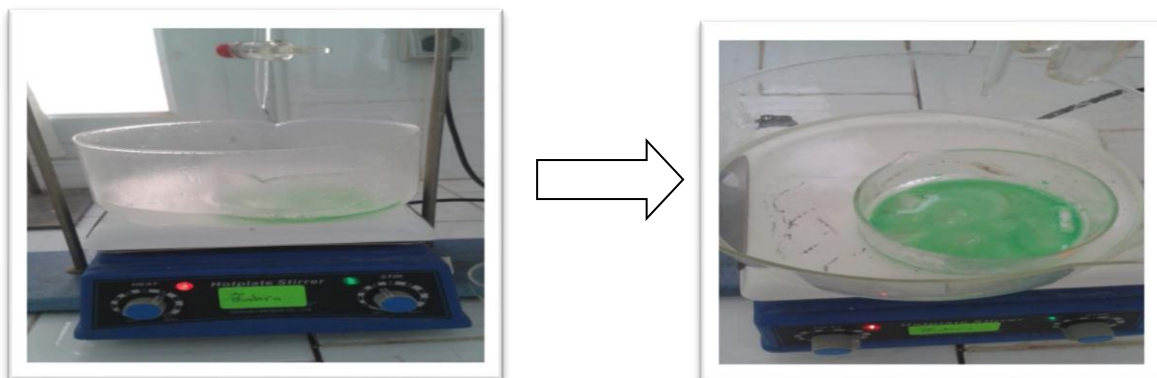
Notre première étape est la dissolution des 4 composés dans l'eau distillée afin d'obtenir 4 mélanges différents énumérés ci dessous:

- ✓ **Mélange 1** :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- ✓ **Mélange 2** :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ✓ **Mélange 3** :  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ✓ **Mélange 4**:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$



**Figure III.2** : Les quatre mélanges de synthèse.

Après on ajoute la solution de l'acide citrique au mélange (1+2+3) et on met le tout dans un bain marie sous agitation à température constante  $90^\circ\text{C}$  (Figure III.3). Après quatre heures on obtient un gel (Figure III.4).



**Figure III.3.** Réaction de formation du gel.



**Figure III.4 :** Formation du gel.

Le séchage de ce dernier dans l'étuve pendant 48 h, à température de vaporisation du solvant 90°C, donne un xérogel (Figure III.5).



**Figure III.5 :** Un xérogel

Afin d'obtenir une poudre fine pure, on a broyée le solide résultant (Xérogel). Ce broyage ne prend pas plus de dix minutes, grâce à la taille très fine des poudres.

Le précurseur obtenu est ensuite calciné sous air pendant 8 heures dans un four électrique à températures de calcination 1000°C.

### III.3 Caractérisations structurale des poudres d'oxyde.

#### III.3.1. Diffraction des rayon X

L'ensemble des diffractogrammes relatifs au  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  ( $x \leq 0.6$ ), a été effectué sur un diffractomètre en poudre D8-Advance de Bruker- AXS en utilisant le rayonnement  $\text{K}\alpha$  d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1,54056 Å. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^\circ$  pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre  $20-70^\circ$  ( $2\theta$ ).

L'analyse des poudres par diffraction des rayons X a été effectuée pour la confirmation de la structure cristalline : structure pérovskite, des composés  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  calcinées a température  $1000^\circ\text{C}$ . La Figure suivante présente les résultats obtenus.

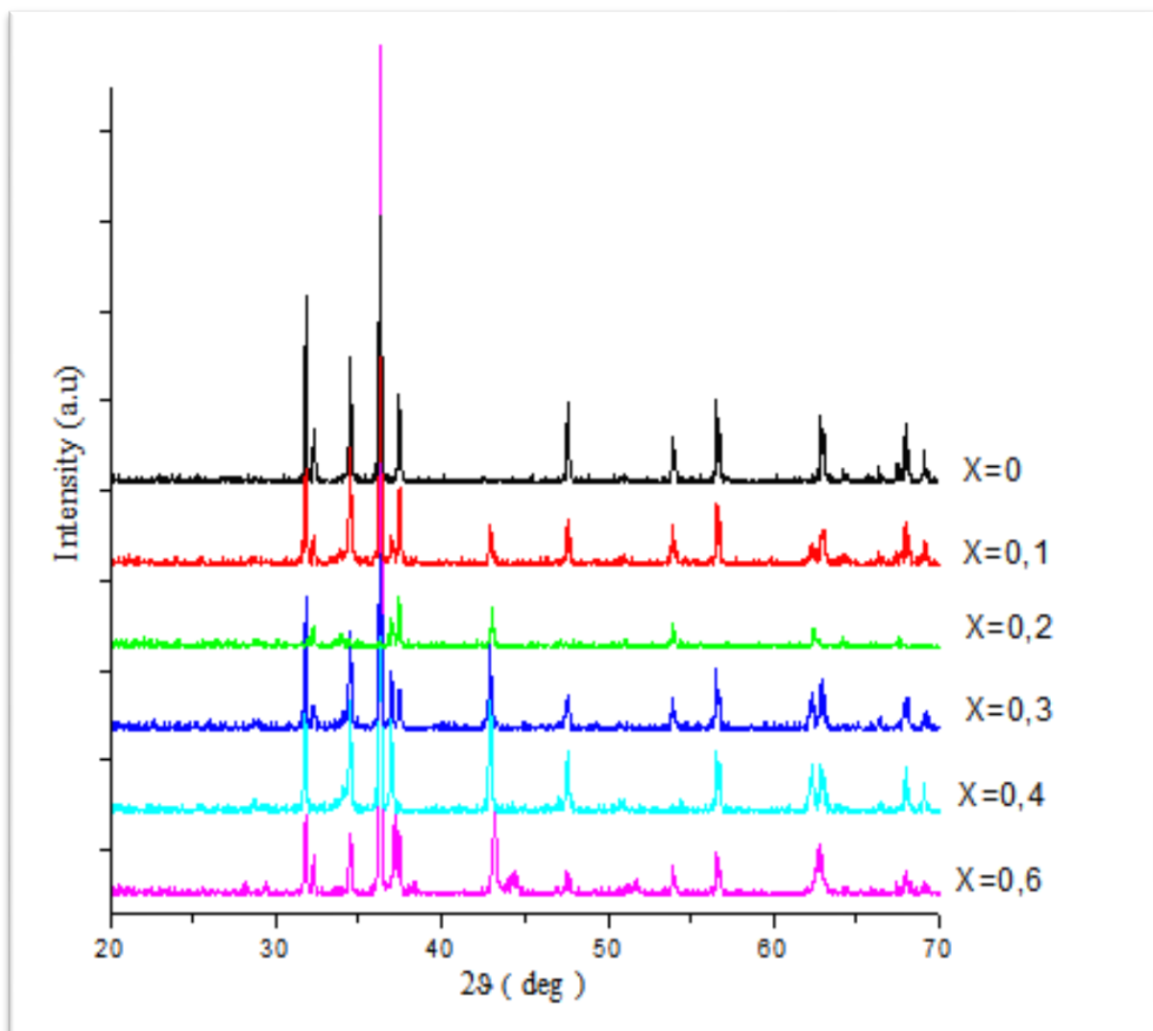


Figure III.6 : Spectres de diffraction au rayon x des oxydes  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$ .

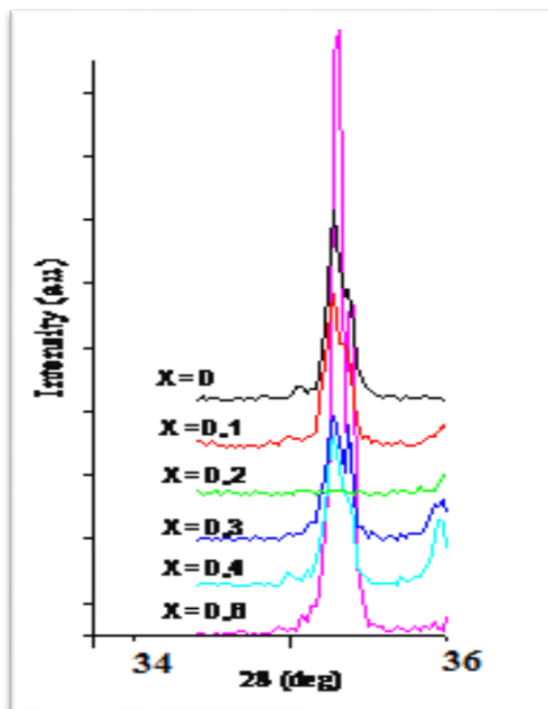
Les diagrammes de diffraction au rayon X montrent que :

- ✓ Tous les spectres de diffraction X sont similaires pour une degré de substitution  $x \leq 0.6$ .
- ✓ Les diagrammes de DXR montrent la formation des oxydes en phase pérovskite pure pour  $x \leq 0.4$ , et une présence des pics supplémentaires indique la formation d'une phase amorphe pour  $x > 0.4$ .
- ✓ Les diagrammes obtenus montrent que l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de taux de nickel, correspond à la cristallinité de ces oxydes

**Figure III.7**

- ✓ Ces composées cristallisent dans une phase pérovskite de structure rhomboédrique  $N^\circ$  PDF JCPDS 25-1060, supposant que  $a = b \neq c$  et  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ .

Autrement un zoom dans le domaine angulaire  $[34^\circ - 36^\circ (2\theta)]$  dans le diagramme DRX, montre la raie de diffraction la plus intense qui se déplace régulièrement vers les hauts angles avec l'augmentation des valeurs de  $x$  et l'élargissement de la zone peuvent être attribués à l'évolution progressive de solutions solides  $Ca_{1-x}Zn_xNiO_3$  (Figure III.7).



**Figure III.7 :** Spectres de diffraction au rayon x des oxydes  $Ca_{1-x}Ni_xZnO_3$ .

### III.3.1.1. La taille moyenne de cristallites

La taille des cristallites ( $D_{hkl}$ ) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Debye Scherrer [2]:

$$D = \frac{K \cdot \gamma}{B \cdot \cos\theta}$$

Ou :

**K** : facteur de forme ( $\approx 0.9$  lorsque la largeur est à mi-hauteur).

**D** : Taille moyenne de cristallites en  $\text{\AA}$ .

$\gamma$  : Longueur d'onde du rayonnement incident en  $\text{\AA}$  (1.54059  $\text{\AA}$ ).

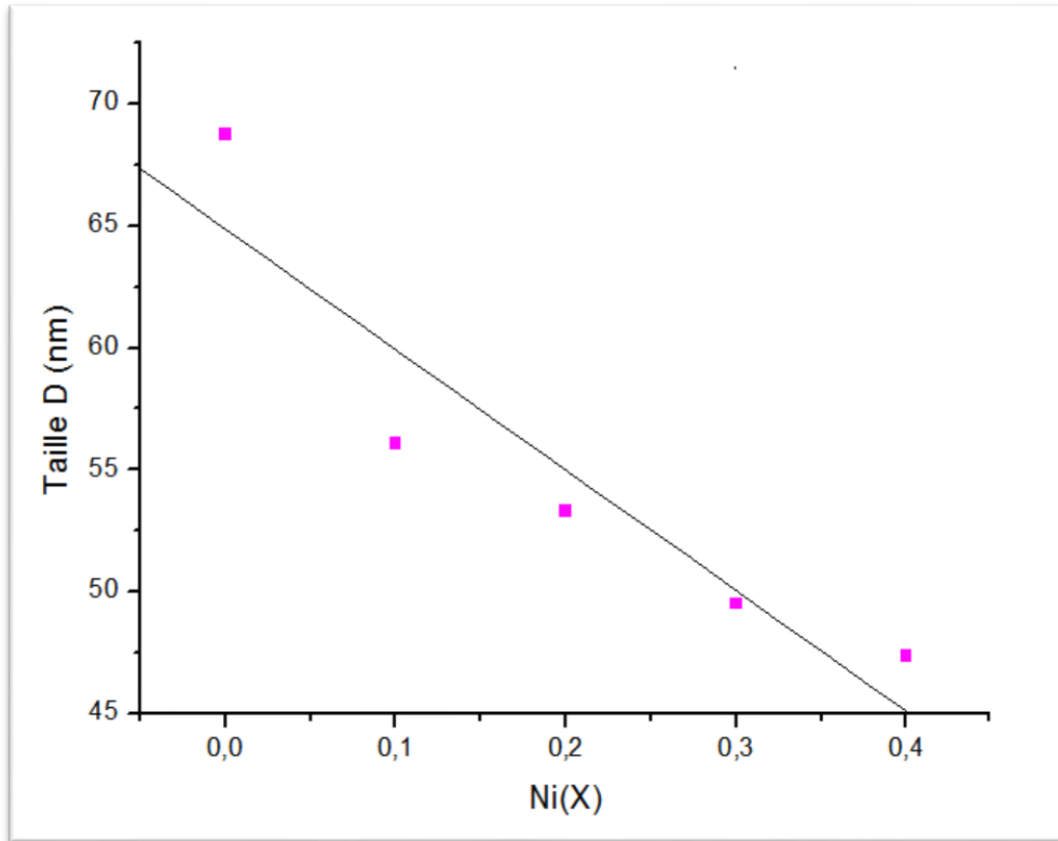
**B** : Largueur à mi-hauteur (**Rad**).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau III.1** : Taille moyenne des échantillons  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  ( $0 < x < 0.4$ ).

Echantillon	Position de la raie la plus intense. $2\theta(^{\circ})$	Largueur à mi-hauteur B (rad $^{\circ}$ )	Taille moyenne des cristallite. D(nm)
<b>CaZnO<sub>3</sub></b>	34.5023	0.1210	68.78
<b>Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>ZnO<sub>3</sub></b>	36.2500	0.1080	56.09
<b>Ca<sub>0,8</sub>Ni<sub>0,2</sub>ZnO<sub>3</sub></b>	37.3400	0.1502	53.30
<b>Ca<sub>0,7</sub>Ni<sub>0,3</sub>ZnO<sub>3</sub></b>	36.3000	0.1771	49.50
<b>Ca<sub>0,6</sub>Ni<sub>0,4</sub>ZnO<sub>3</sub></b>	36.2934	0.1771	47.35

L'effet de la substitution de calcium par du nickel sur la taille des particules obtenues à partir de modèles de diffraction des rayons X est présenté dans la Figure III.8.

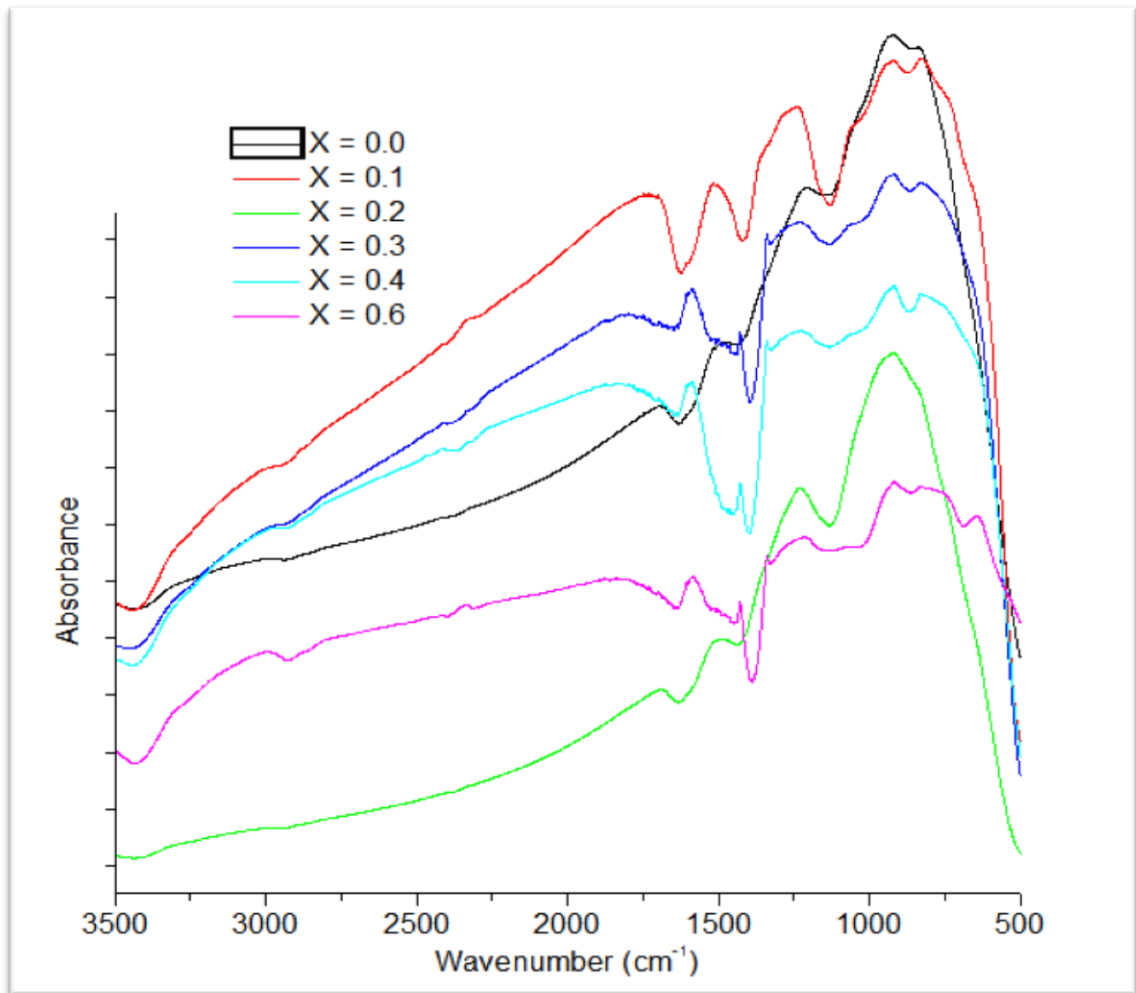


**Figure III.8 :** Evolution de la taille de cristallite en fonction du taux de Nickel (x).

Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 47.35 à 68.78 nm. On observe que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la teneur en nickel. Ceci est probablement dû à la substitution  $Ni^{2+}$  (avec le rayon ionique est 0.069 nm) dans le réseau  $CaZnO_3$  (avec le rayon ionique de Ca est égale 0.099 nm) qui conduit à la décroissance des cristallites. Ce qui explique le décalage, vers les grandes valeurs de  $2\theta$  (Figure III .7).Des résultats similaires ont également été trouvés pour  $LaCr_{1-x}Cu_xO_3$ [3].

### III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges en transmission ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de Fourier (FT-IR 8400s Shimatzu). La technique de granulé de KBr a été utilisée par 1 mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr. Les spectres infrarouges des échantillons synthétisés et qui sont calcinées à 1000 °C sont représentés sur la figure suivante :



**Figure III.9 :** Spectre infrarouge des oxydes  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  ( $0 < x < 0.6$ ).

Les résultats d'analyse (IR) des échantillons  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  ( $0 < x < 0.6$ ) montrent la présence d'une bande d'absorption environ  $478.36 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation des liaisons Zn-O dans le réseau  $\text{CaZnO}_3$ . Cette bande est présente dans tous les échantillons calcinés.

La bande qui apparait à environ  $1123.06 \text{ cm}^{-1}$  caractérise probablement le carbonate. L'intensité de ces bandes après le dopage diminue et ils deviennent moins visibles à haute quantité de nickel. On n'oublie pas d'indiquer ainsi la présence d'une bande à  $1381 \text{ cm}^{-1}$  présentant des traces minérales de nitrate ( $-\text{O}-\text{NO}_2$ ) [4].

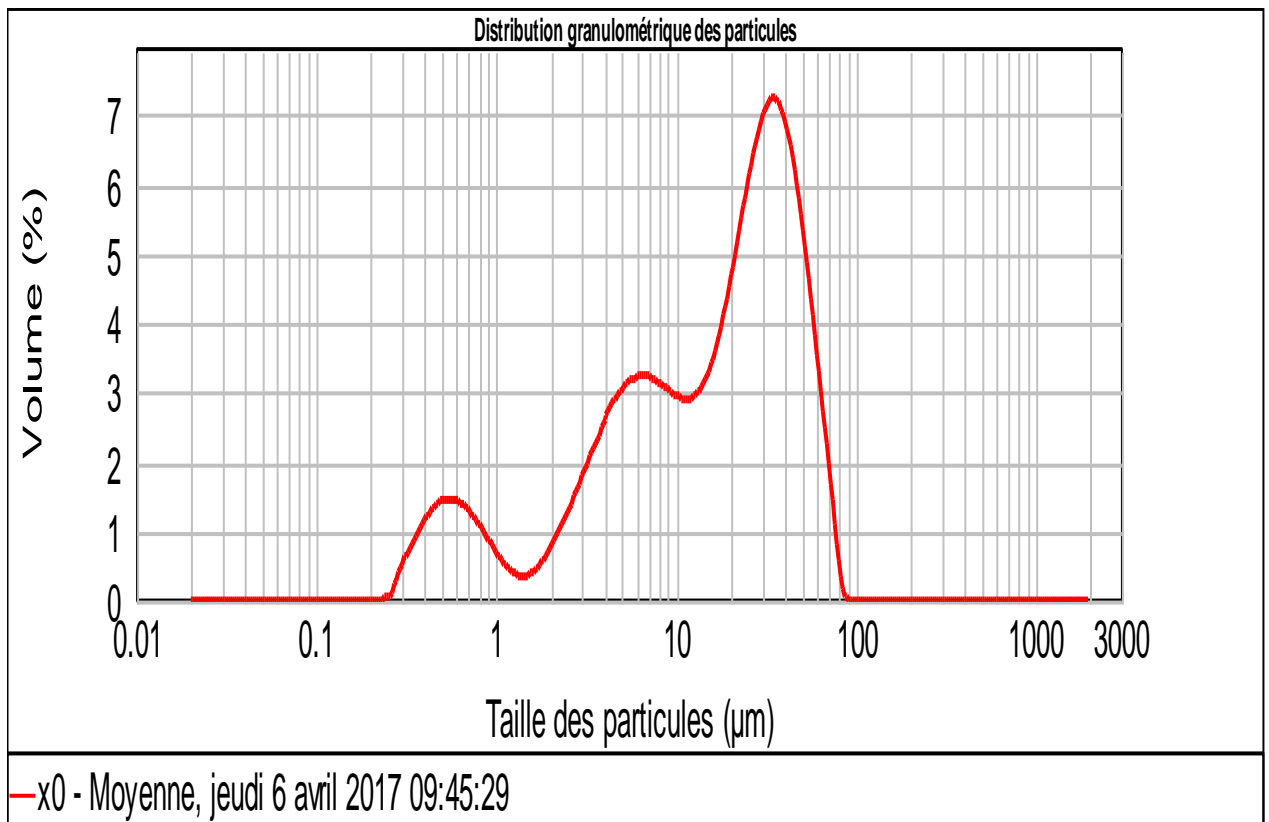
Les bandes à environ  $1638.21$  et  $3454.915 \text{ cm}^{-1}$  correspond respectivement aux vibration asymétrique du carbonate de métal [5], et vibration d'élongation d'hydroxyde OH de l'eau absorbée par les molécules [6].



### III.3.3. Analyse granulométrique

Les mesures granulométriques ont été effectuées en voie liquide avec un granulomètre laser **MALVERN-MATERSIZER 2000-HYDRO 2000G**. Les mesures sont effectuées en voie liquide. La poudre est mise en suspension dans 700 ml d'eau distillée et est dispersée par ultrasons pendant 15 minutes. Le liquide circule en milieu fermé, la suspension est donc régulièrement dispersée par ultrasons, ce qui évite la formation et la prise en compte d'agglomérats.

Les figure suivant présent la distribution granulométrique en volume des poudre  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  calcinées à  $1000^\circ\text{C}$  pendant huit heures.



**Figure III.10:** Distribution granulométrique laser pour  $\text{CaZnO}_3$

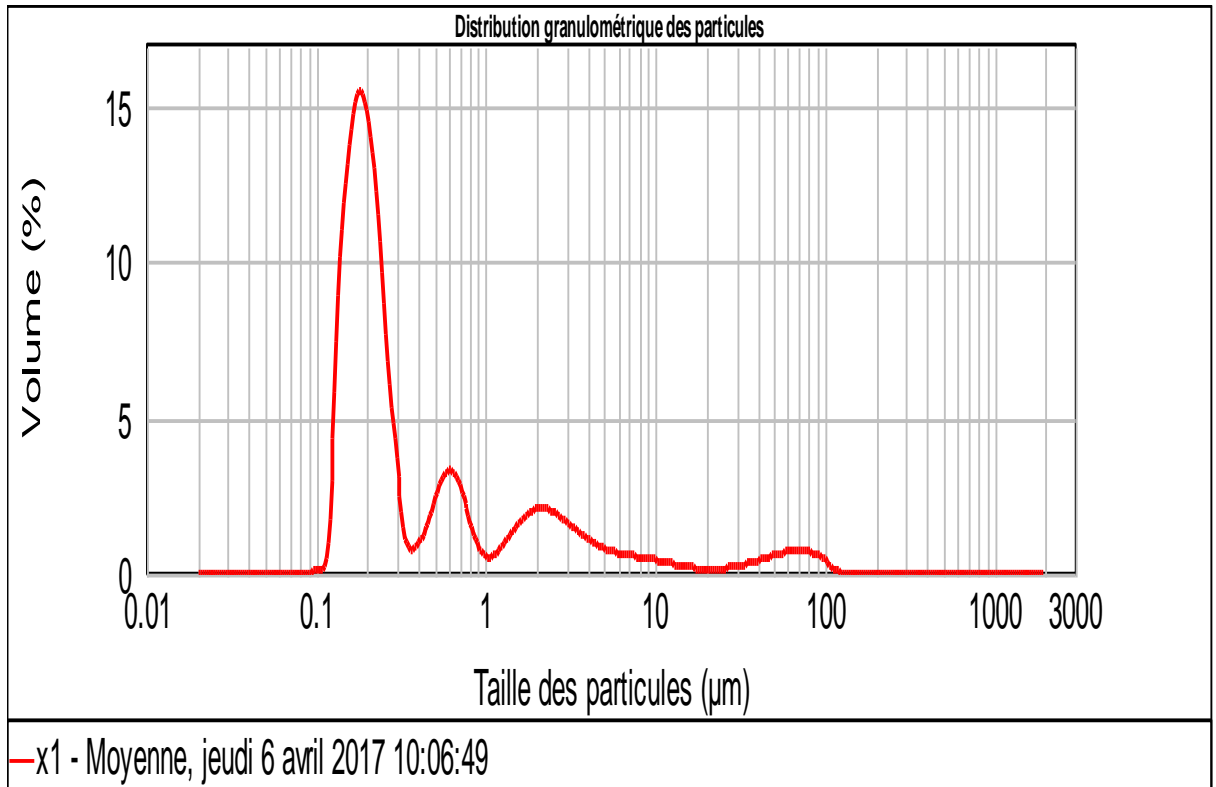


Figure III.11: Distribution granulométrique laser pour  $\text{Ca}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{ZnO}_3$ .

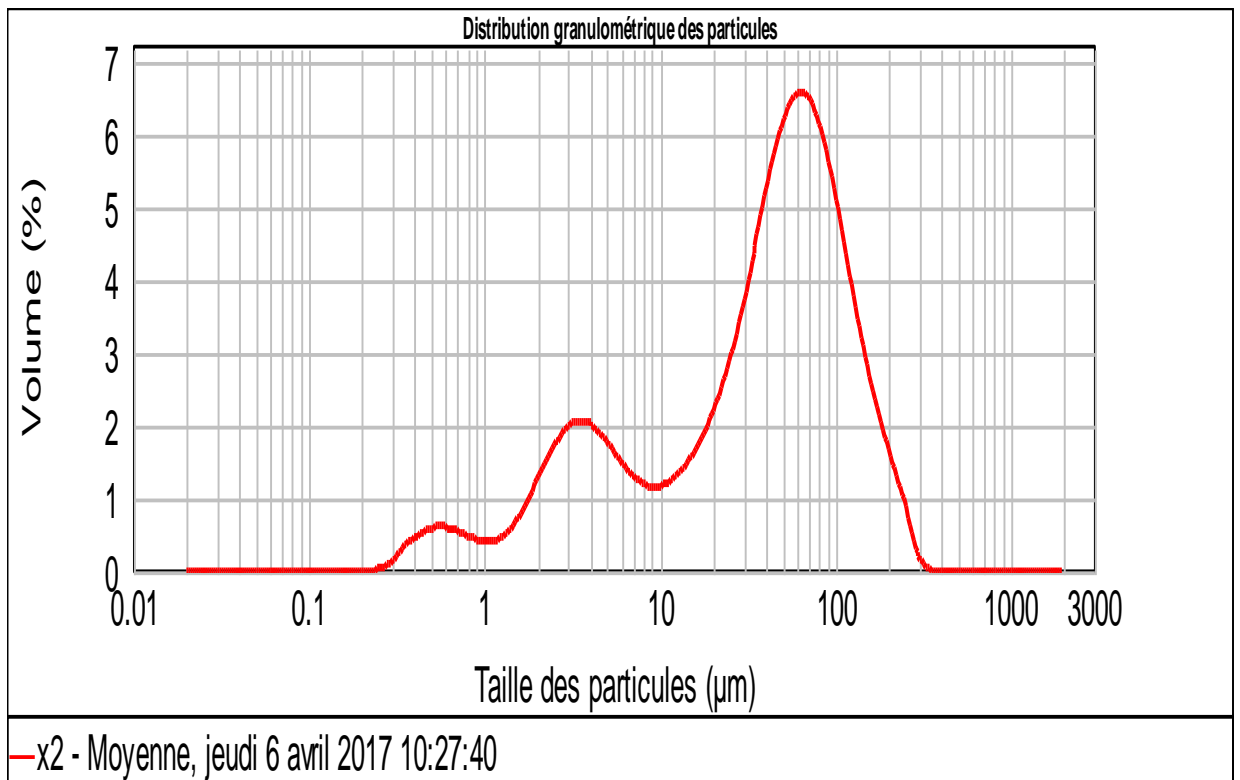


Figure III.12: Distribution granulométrique laser pour  $\text{Ca}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{ZnO}_3$

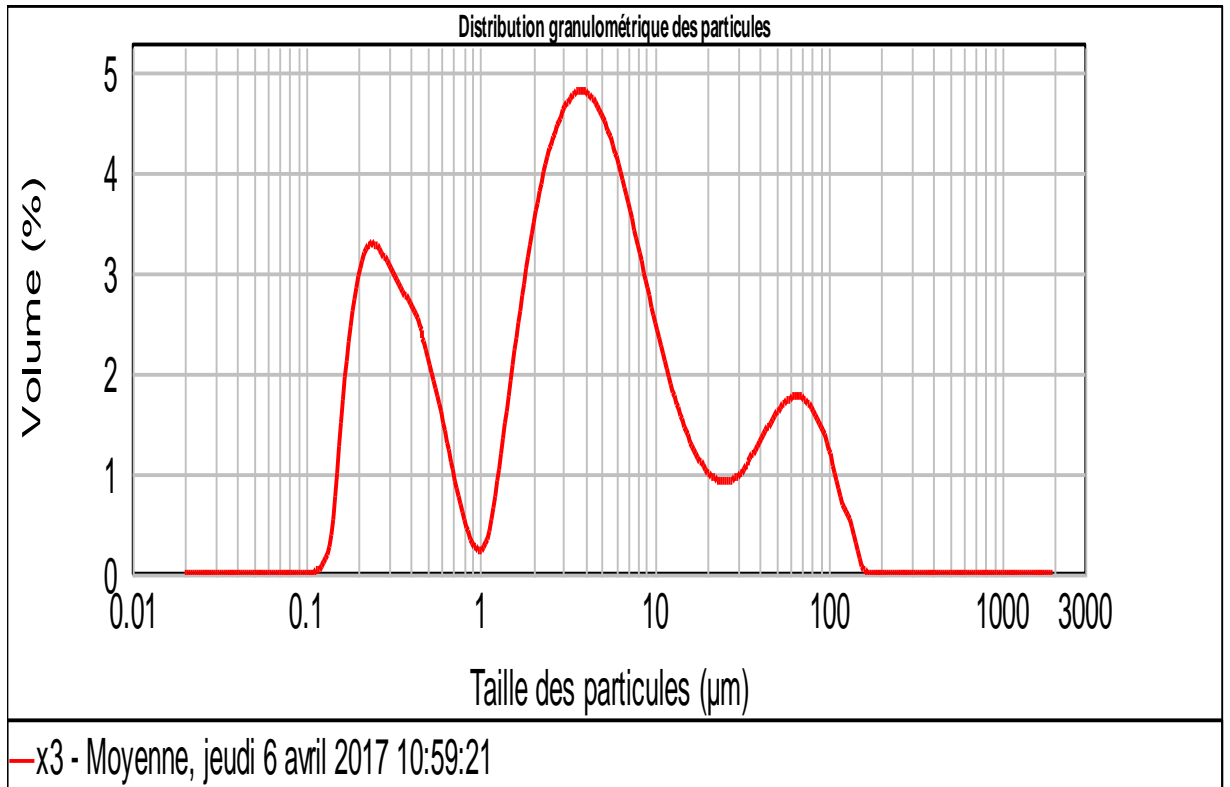


Figure III.13: Distribution granulométrique laser pour  $\text{Ca}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{ZnO}_3$ .

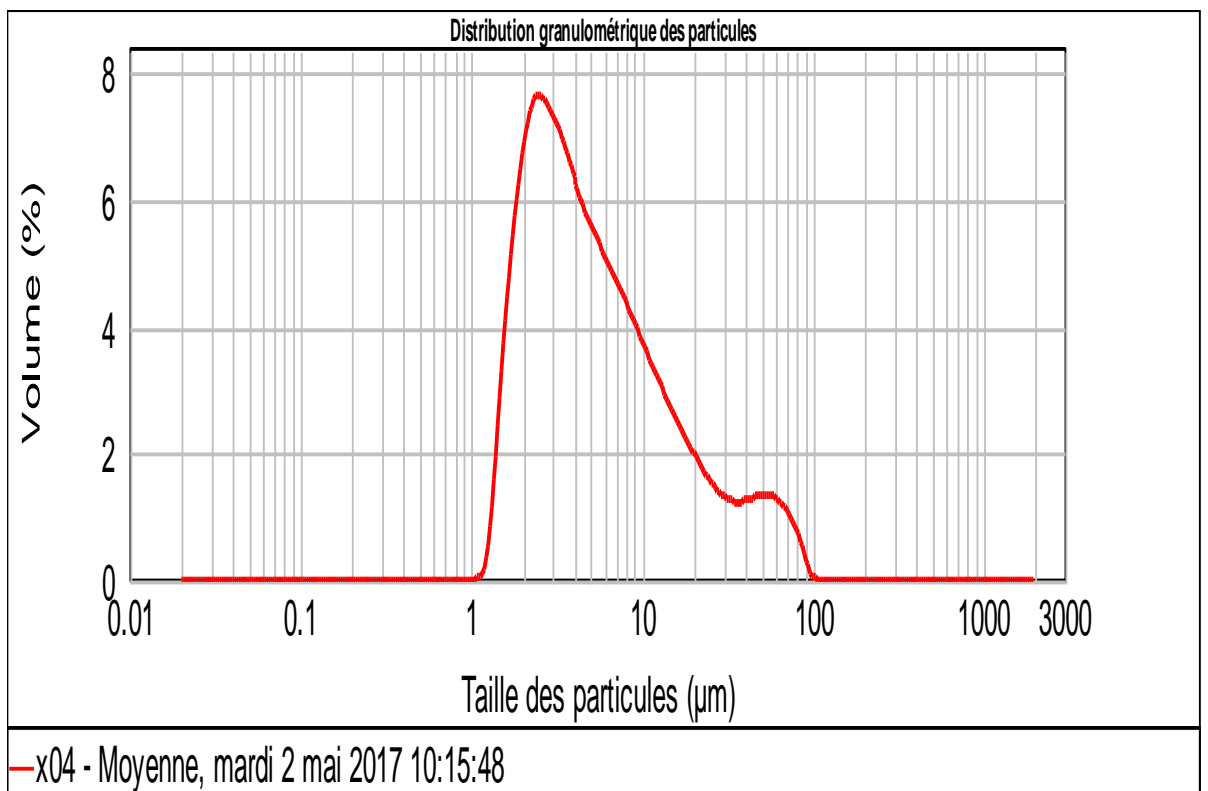


Figure III.14: Distribution granulométrique laser pour  $\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{ZnO}_3$ .

Les caractéristiques principales que l'on peut extraire des analyses granulométriques des oxydes sont rassemblées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2** : Distribution granulométrique des poudres  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$ .

<b>Echantillons</b>	<b>d(0.1) µm</b>	<b>d(0.5) µm</b>	<b>d(0.9) µm</b>
<b>CaZnO<sub>3</sub></b>	1.272	18.836	50.026
<b>Ca<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>ZnO<sub>3</sub></b>	0.149	0.228	3.550
<b>Ca<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>ZnO<sub>3</sub></b>	2.779	44.484	128.894
<b>Ca<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>ZnO<sub>3</sub></b>	0.263	3.598	46.443
<b>Ca<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub>ZnO<sub>3</sub></b>	0.556	11.208	143.767

L'explication de ces résultats réside dans le fait que la poudre de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  ( $0 < x < 0.4$ ) synthétisée par la méthode sol-gel est formée des populations d'agrégats de tailles moyennes déterminées à partir de DRX.

Les poudres synthétisées présentent des distributions granulométriques entre (1.272-143.767µm). On peut dire que le dopage de  $\text{CaZnO}_3$  par le nickel augmente le diamètre moyen des particules d(0.9) de 50.026µm à 143.767 µm.

Parmi ces résultats on peut dire que le taux de nickel (40 %) donne le bon résultat.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H.K.Park, Y.S.Han, D.K.Kim, C.H.Kim, J. Mater. Sci. Lett 17 (1998) 785.
- [2] N. serpone, E. Pellizzeui, photocatalytique : Fundamental and applications, wiley publier (1989).
- [3] ADIKA KALTOUM : Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes  
La Cr<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.Thèse doctorat .Université de Biskra (2014).
- [4] A.K houl, P .N. Keng, J. Solid State Chem 161 (2001) 379-379-384.
- [5] G.Busca, V .Lorenzelli, Matre Chem. 7(1982)89.
- [6] T. Yosukc. S.Hiromi .N.Kazuya.S. Watari. S. Yoshiyuki mater. Res bull. 41 (2006)834.

# ***CONCLUSION GENERALE***

### Conclusion générale

L'ensemble de travail présenté dans ce mémoire a été axé sur la synthèse de l'oxyde  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  de structure pérovskite par la méthode sol gel, et l'étude de l'effet de dopage sur les propriétés structurale.

Pour cette étude on a préparé cinq échantillons  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$ , calcinés à la température 1000 °C pendant 8 heures.

Les caractérisations de ces poudres a été effectuée par l'analyse DRX, infrarouge et granulométrie laser.

Les spectres DRX montrent que ces poudres cristallisent dans le système rhomboédrique, et l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de taux de nickel.

Une formation des oxydes en phase pérovskite pure pour  $x \leq 0.4$ , et une présence des pics supplémentaires indique la formation d'une phase amorphe pour  $x > 0.4$ .

Les résultats d'analyse (IR) des échantillons  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}_3$  ( $0 < x < 0.6$ ) montrent la présence d'une bande d'absorption environ  $478.36 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation des liaisons Zn-O dans le réseau  $\text{CaZnO}_3$ . Cette bande est présente dans tous les échantillons calcinés.

La bande qui apparait à environ  $1123.06 \text{ cm}^{-1}$  caractérisent probablement le carbonate. L'intensité de ces bandes après le dopage diminue et ils deviennent moins visibles à haute quantité de nickel. On n'oublie pas d'indiquer ainsi la présence d'une bande à  $1381 \text{ cm}^{-1}$  présentant des traces minérales de nitrate ( $-\text{O}-\text{NO}_2$ ).

Les bandes à environ  $1638.21$  et  $3454.915 \text{ cm}^{-1}$  correspond respectivement aux vibration asymétrique du carbonate de métal, et vibration d'élongation d'hydroxyde OH de l'eau absorbée par les molécules.

Les analyses de granulométrie laser montrent que les poudres synthétisée présentent des distributions granulométriques entre  $(1.272-143.767\mu\text{m})$ . On peut dire que le dopage de  $\text{CaZnO}_3$  par le nickel augmente le diamètre moyen des particule  $d(0.9)$  de  $50.026 \mu\text{m}$  à  $143.767 \mu\text{m}$ .

## CONCLUSION GENERALE

---

Parmi ces de résultats on peut dire que le taux de nickel (40 %) donne le bon résultat.

Alors en peut conclure que cette analyse confirme les résultats obtenue par l'analyse de DRX.