



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité Chimie des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Bourmal Belkis

Le : jeudi 27 juin 2019

Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure perovskite $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0-0,1-0,2-0,3$).

Jury :

Dr. Bounab Karima	MCB	Université de Biskra	Président
Dr. Djoudi Lynda	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Dr. Necira Zelikha	MCB	Université de Biskra	Examineur

Remerciements

*Tout d'abord, je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.*

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie de la faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie à l'Université Mohamed Khider Biskra.

*Ainsi, Je tiens également à exprimer nos vifs remerciements les plus sincères à mon encadreur Madame **DJOUDI LYNDA**, Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous ont aidés à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.*

*Je suis vivement reconnaissante à l'ensemble des membres du jury : **Mme Bounab Karima** et **Mme Necira Zelikha**, pour l'intérêt qu'elles ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

J'associe à ces remerciements l'ensemble de personnel des laboratoires de chimie, pour l'aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes parents, mon mari, mes sœurs et mes frères qui m'ont toujours aidés et encouragés.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de posséder des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes mixtes type pérovskites ABO_3 .

Depuis de nombreuses années, les matériaux à structure pérovskite suscitent l'intérêt de la communauté scientifique. En effet, en raison de la très grande variété de compositions chimiques qu'elles proposent, les structures pérovskite présentent une large gamme de propriétés physico-chimiques. Suivant la nature des cations présents au sein de la structure, celle-ci s'écarte de la symétrie cubique idéale par distorsion de la maille. Toutes ces variétés de compositions chimiques et de symétries structurales, font des structures pérovskites d'excellents matériaux multifonctionnels, applicables dans des domaines aussi variés que l'automobile, l'aérospatial, ou les mémoires...

Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser des oxydes mixtes de type perovskite de formule $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0.0-0.3$) par la méthode sol-gel et d'étudier l'effet de La substitution dans le sous réseau B sur les caractéristiques structurale de la pérovskite.

Ce mémoire ce compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre fait une brève présentation générale des pérovskites de type ABO_3 ainsi que les propriétés physiques et leurs applications.

- Le deuxième chapitre fait l'objet des méthodes expérimentales de préparation des oxydes type pérovskites par voie solide et par voie humide qui comporte la technique sol-gel dite (aux-citrates). On présente aussi les méthodes de caractérisations utilisées (DRX, FTIR et granulométrie laser).

- Le troisième chapitre présente la synthèse des oxydes type perovskite de formulation $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0.0-0.3$) par la méthode de sol-gel. Ainsi que la

caractérisation des échantillons par les rayons X, spectroscopie infrarouge et granulométrie laser. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale.

Chapitre I

Étude bibliographique

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 CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique 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 hydrure.

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

I.2. Description de la structure pérovskite ABO_3

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [1]. La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 , selon (la Figure I.1) avec:

- ✓ A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 12).
- ✓ B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- ✓ O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).
- ✓ Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- ✓ Les atomes B occupent les centres des cubes.
- ✓ Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes.

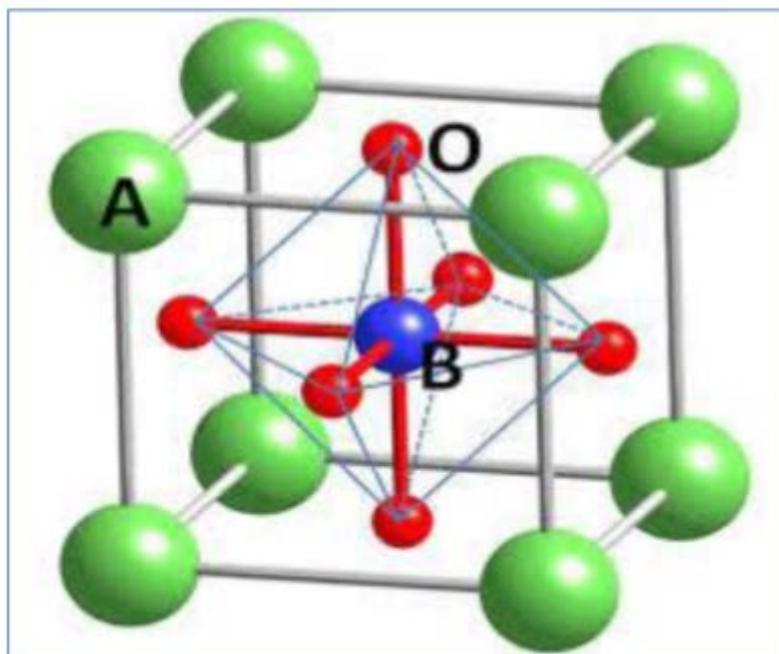


Figure I.1: Structure idéale de la pérovskite ABO_3

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygène le milieu des arêtes du cube (Figure I.2) [2].

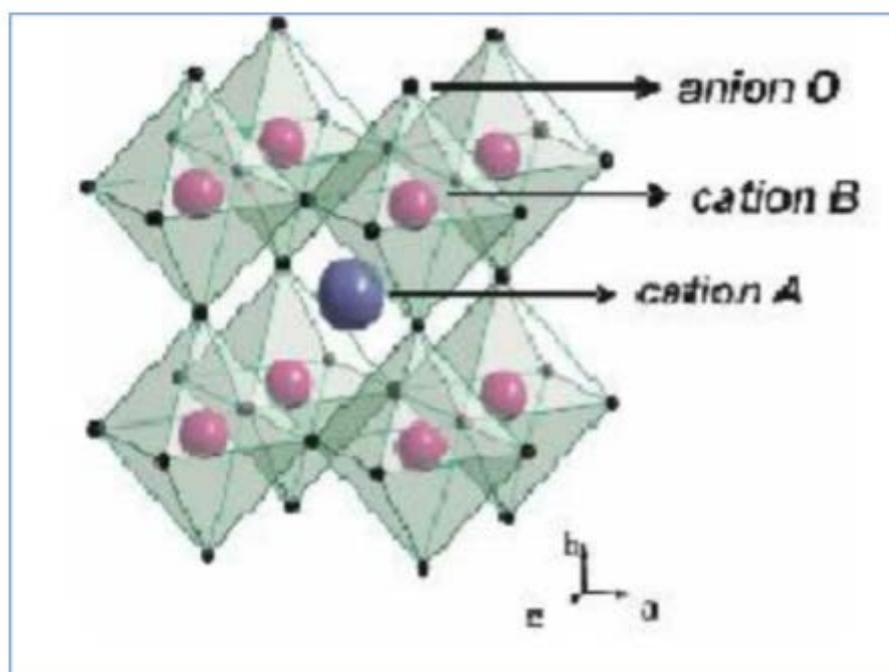


Figure I.2: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6

On distingue généralement deux types de structures pérovskites suivant l'occupation des sites A et B:

I.2.1. Les pérovskites simples :

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

I.2.2. Condition Géométrique :

Goldschmidt [3] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, suivant l'équation I.1:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}} \quad \text{I.1}$$

R_A , R_B , R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement d_{A-O} , d_{B-O} sont les distances cation- oxygène

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 : **BaTiO₃**, **NaNbO₃**)
- $0.95 < t < 1$: structure cubique (ex : **BaZrO₃**)
- $0.9 < t < 0.95$: distorsion rhomboédrique (ex : **RbTaO₃**, **KNbO₃**)
- $0.8 < t < 0.9$: distorsion orthorhombique (ex : **PbTiO₃**, **GdFeO₃**, **LaMnO₃**)

Et aussi :

- Pour $t = 1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.
- Pour $t > 1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.
- Pour $t < 1$: l'ion A peut-être mobile dans le réseau.
-

I.2.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique.

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin [4]. Ces directions sont les suivantes (Figure. I.3) :

- ✓ Les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique.
- ✓ Les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique.
- ✓ Les 4 axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique.

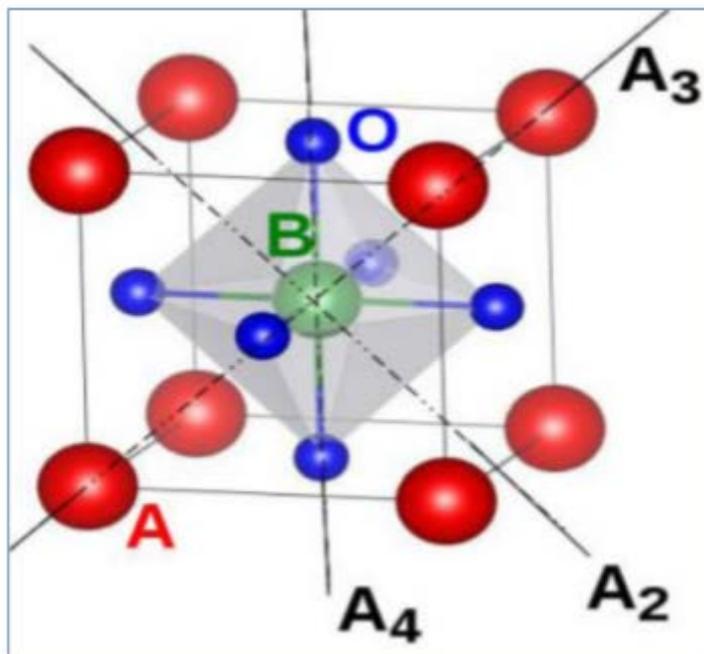


Figure I.3 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

I.3. Type des Pérovskites

❖ Pérovskite Tétragonale:

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est le probablement BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le Baryum est coordonné, par quatre oxygène à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la puissance plus grande de la polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [5].

➤ Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire 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 LaAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 . LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [6] se transformant à une autre phase rhomboédrique ($R3c$ à $R3$), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C . Une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace $R3$ est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° .

➤ Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est P_{bnm} 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 $c \sim 2a'$ [7]. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6

sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8+4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue

sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [8], ...etc.

➤ **Pérovskite monoclinique et triclinique**

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , 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 GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

➤ **Polymorphisme**

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

Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ 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.4. 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 [9].

I.4.1. 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.4.2. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la figure I.2 :

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

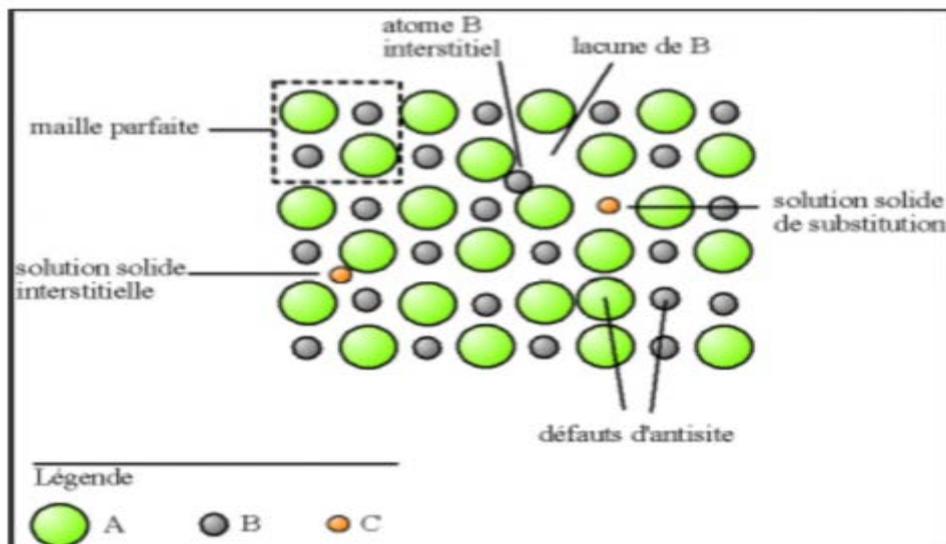


Figure I.4: Les différents types de défauts ponctuels.

I.4.3. Association des défauts ponctuels

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

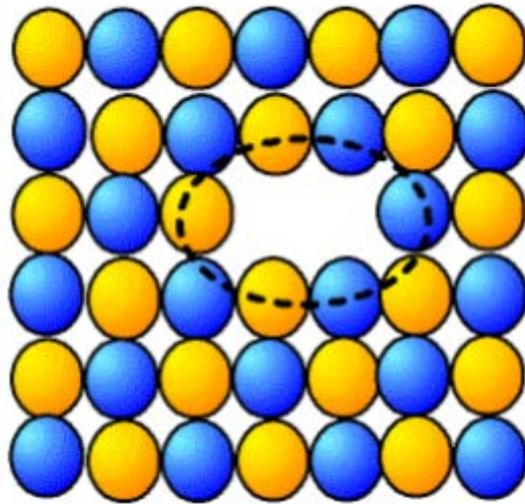


Figure I.5 : image d'un défaut de Schottky (lacune)

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

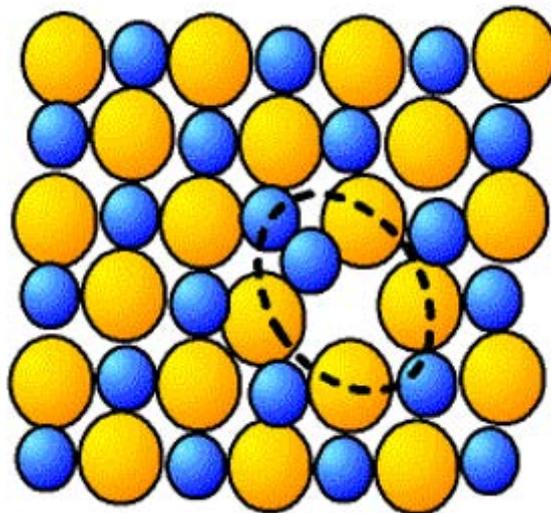


Figure I.6 : image d'un défaut de Fränkel

I.4.4. 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.

I.5. Propriétés des matériaux 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 BaTiO₃ 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. [10]

Les matériaux importants de structure pérovskite, possédant des propriétés et des applications intéressantes peuvent être trouvés dans le tableau I.1. [11]

Composition	Propriété physique	Application
CaTiO ₃	Diélectricité	Micro-onde
BaTiO ₃	Ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles
PbZr _{1-x} Ti _x O ₃	Piézoélectricité	Sondes
Ba _{1-x} La _x TiO ₃	Semi-conducteur	Semiconducteur
Y _{0.33} Ba _{0.67} CuO _{3-δ}	Superconducteur	Détecteurs des signaux magnétiques
(Ln,Sr)CoO _{3-δ}	Conducteur mixte ionique et électronique	Diffusion de gaz membranes
BaInO _{2.5}	Conducteur ionique	Électrolyte en piles à combustible
AMnO _{3-δ}	Magnétorésistance géante	Têtes de lecture pour des disques durs

Tableau. I.1 : Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type

Chapitre II

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Méthodes de préparation des oxydes mixtes

II.1.1. Introduction

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux ayant différentes caractéristiques tels que les électrolytes solides et la conductivité ionique, a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc.). À l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures.

Dans ce cadre, on trouve plusieurs méthodes de synthèse dont on va citer quelques-unes :

- Méthode sol-gel.
- Méthode coprécipitation.
- Méthode céramique.

Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuse du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue. [12]

II.1.2. La méthode sol gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite « aux citrates », les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique présente de nombreux avantages.

Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par

d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultra poreux) très variées peuvent être préparés.

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique, l'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores,

Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

- Le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.
- Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage).

- Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures.

Les précurseurs utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle ($-C_nH_{2n+1}$). [13], ou des nitrates, on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques.

➤ Terminologie

Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861. Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides, plus denses que le liquide, restent dispersées, leur taille doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) restent supérieures aux forces de gravitation.

Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

- Les xérogels : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [14].
- Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [15].

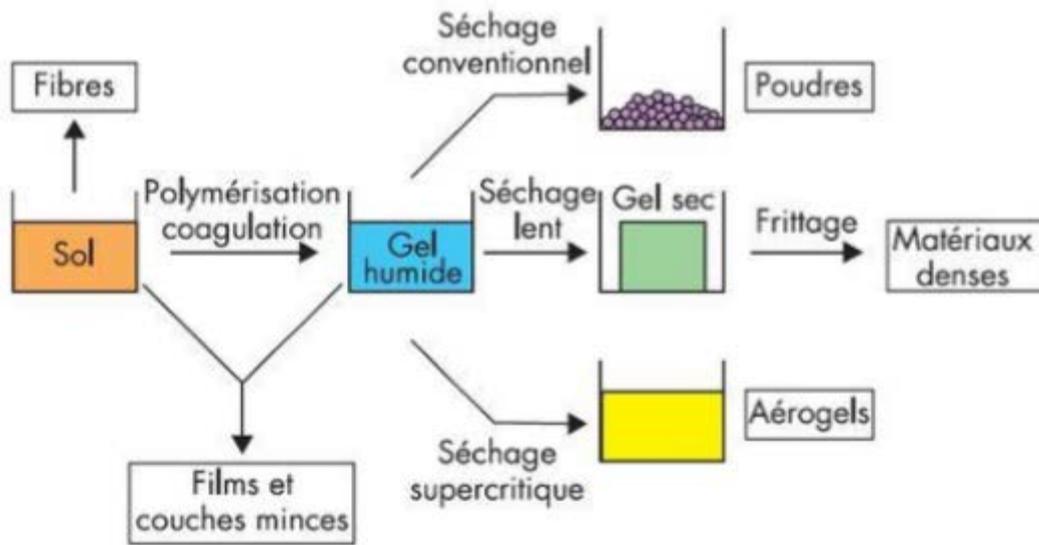


Figure II. 1: Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

II.1.3. La coprécipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la coprécipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [16]. Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

II.1.4. Synthèse par réaction à l'état solide

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une

telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des

Réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [17-19] :

- ✓ faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- ✓ mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- ✓ inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

II.2. Techniques de caractérisations et appareillages

II.2. 1. La diffraction de rayon X

Les techniques de diffractions des rayons X ont pris leurs essors à partir de 1912, date à laquelle Max Von laue et ses collaborateurs Friedrich et Knippng Munich réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés.

Des progrès considérables ont été réalisés depuis, en particulier grâce au développement des méthodes de mesure précise et grâce à l'utilisation de l'informatique [20], Lorsqu'un matériau poly cristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plan donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

$$2d(hkl) \sin \theta = n \lambda$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

θ : Angle de diffraction $d(hkl)$: distance inter réticulaire caractérisant la famille de Plans repérée par les indices h, k, l. n : nombre entier.

Cette formule comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plan (hkl), un seul des deux paramètres peuvent être arbitrairement fixés.

Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- θ fixé, λ variable : méthode de Laué
- λ fixé, θ variable : méthode du cristal tournant méthode des poudres.

II.2.1.1. Méthode des poudres

La méthode des poudres consiste à l'étude de la diffraction des rayons X par les solides cristallisés à l'état des microcristaux ou poudres. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue et la plus générale : la très grande majorité des substances, à l'état solide, peuvent être obtenus à l'état de poudre, l'expérimentation est relativement simple et rapide [21].

Cette méthode a été inventée par P. Debye et P. Scherrer, le rayonnement utilisé est monochromatique et l'échantillon se compose d'un grand nombre de microcristaux, orientés au hasard les uns par rapport aux autres. Pour chaque plan réticulaire (hkl), on trouve dans l'échantillon des cristallites en position de diffraction [22], la (figure II.2) montre les éléments principaux d'un diffractomètre automatique.

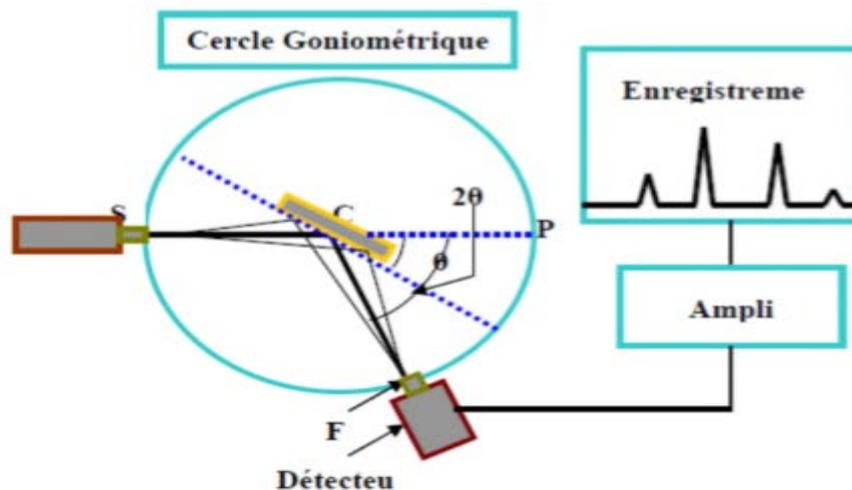


Figure II.2 : Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique

La méthode des poudres fournit une liste de valeurs (d_n , I_n). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : celle des d_n est spécifique du réseau, celle de I_n est spécifique de la structure. Le diagramme de poudre constitue ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'utiliser pour son identification si on dispose d'un fichier de diagramme de toutes les espèces cristallines connues.

Un tel fichier a été constitué par l'A.S.T.M. (American Society for Testing Materials). Pour la recherche manuelle d'une espèce, on peut utiliser la méthode des trois raies, l'expérience a montré que dans la plupart des cas les trois couples (d_1, I_1), (d_2, I_2), (d_3, I_3) qui correspondent aux trois raies les plus intenses suffisaient pour identifier la substance.

Le fichier couvre actuellement plusieurs dizaines de milliers de substances, minérales et organiques. Les diffractomètres actuels sont souvent associés à un micro-ordinateur ayant un fichier de plusieurs dizaines de milliers d'espèces en mémoire sur disque dur (ex : Fichier JCPDS). Un diagramme de référence quelconque du fichier peut ainsi être superposé sur le diagramme expérimental. Les disques à lecteur optique CD-ROM permettent de multiplier encore la quantité d'information pouvant être stockée.

II.2.1.2. Limites d'identification des phases

Il est difficile, voire impossible, d'identifier les phases dans les cas suivants :

- Substances non cristallisées ou amorphes.
- Composants présents à moins de 5 % car les raies de diffraction sont d'intensité trop faible pour être mesurées et exploitées.
- Trop grande imprécision de mesure (substances mal cristallisées).
- Echantillon présentant des orientations préférentielles prononcées.

II.2.1.3. Diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE

L'analyse radio cristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE (Figure II.3) qui est installé au laboratoire des RX et MEB de l'université de Biskra.

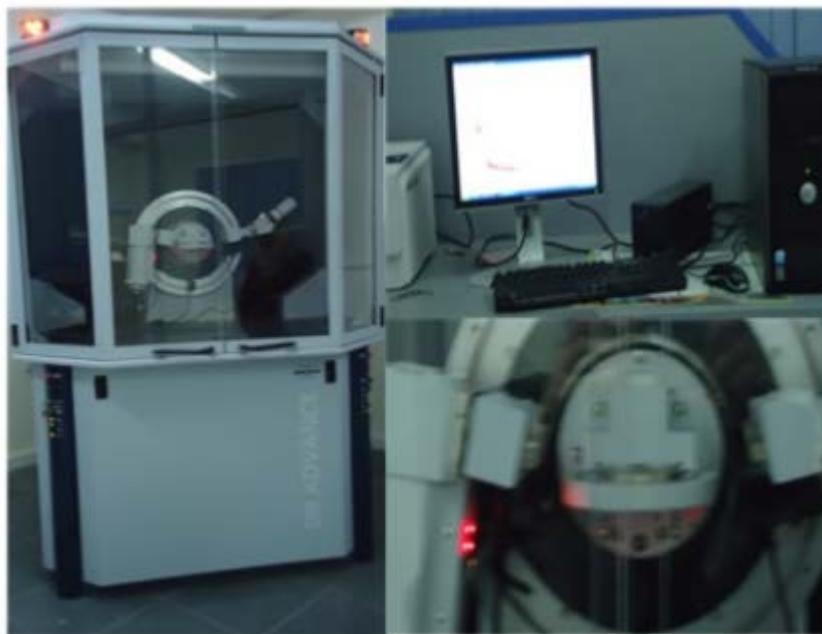


Figure II.3 : Diffractomètre de type BRUKER D8

Ce diffractomètre est caractérisé par des rayons X qui ont été produit à partir d'une source de radiation Cu K α ayant une longueur d'onde $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 40KV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante avec 2θ entre 10° et 90° . Le logiciel utilisé pour la caractérisation des différentes raies est l'X'Pert High Score.

II.2.1.4. La taille moyenne des cristallites

Une autre information que l'on peut obtenir des diagrammes de diffraction de RX, est la taille moyenne des cristallites. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer. Dans tous les cas, on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic 2θ (figure. II 4). La plus connue est la méthode de Scherrer [23]. On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante :

$$d_{DRX} = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)_{int} \cos \theta}$$

d_{DRX} : taille des cristallites du pic considéré

K : facteur de forme, voisin de 1

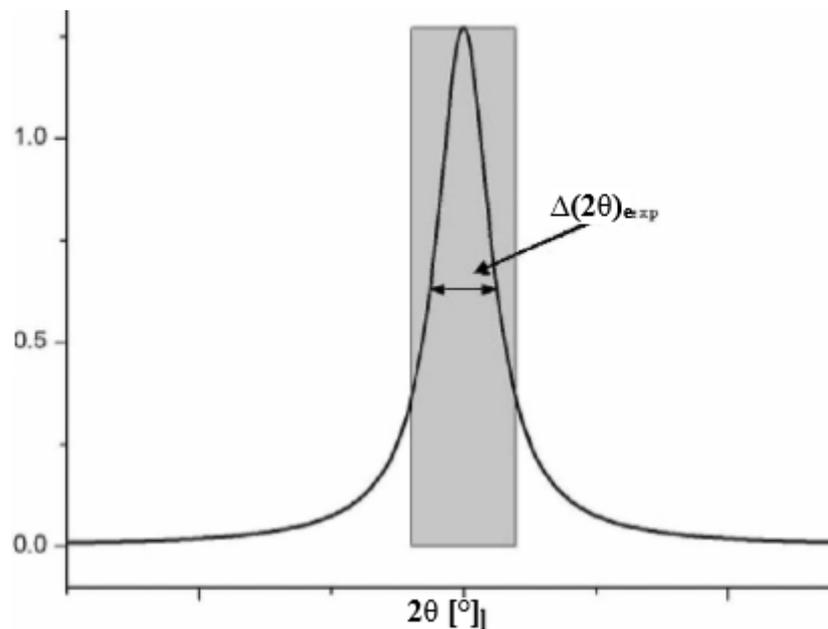


Figure II.4: Principe de détermination de la grandeur des cristallites profil lorentzien de raie

$\Delta(2\theta)_{inst} = \Delta(2\theta)_{exp} - \Delta(2\theta)_s$: correction instrumentale dans l'approximation de Profil Lorentzien, élargissement du pic dû à l'effet de taille et à la déformation du paramètre de maille, déterminé par rapport à un standard.

$\Delta(2\theta)_{exp}$: largeur à mi-hauteur des réflexions de l'échantillon,

$\Delta(2\theta)_s$: largeur à mi-hauteur des réflexions d'un standard (pour l'échantillon qui est bien cristallisé).

θ (rad) : angle de Bragg

λ (nm) : longueur d'onde du rayonnement X

II.3. Analyse granulométrique

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différentes types d'interactions entre les particules et le rayonnement Laser. L'appareil utilisé est un granulomètre à diffusion Laser Malvern-Mastersizer 2000- Hydro 2000G (Figure II.5). Cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage 0,02 à 2000 μm . Les mesures sont effectuées en milieu aqueux (eau additionnée d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant) après désagglomération des poudres par ultrasons pendant 15 minutes.



Figure II.5: Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000- Hydro 2000G

II.4. Spectroscopie infrarouge (IR)

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes

d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 PC (Figure II.6) qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra. La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange (300 mg KBr / 1 mg poudre) est ensuite comprimé sous pression afin de former une pastille. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant une nuit avant l'analyse.



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

Chapitre III

Synthèse et caractérisation de $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)

III.1.Introduction

Les matériaux de type pérovskite avec la formule ABO_3 ont attiré l'attention au cours des dernières décennies en raison des applications potentielles en spintronique. En particulier, les pérovskites métalliques ferromagnétiques ont ravivé l'intérêt, car ils peuvent être utilisés comme électrodes dans des hétérostructures d'oxydes complexes, tandis que les matériaux ferromagnétiques classiques tels que les métaux de transition 3d sont difficilement compatibles avec la plupart des oxydes.

Le composite $SrCoO_{3-\delta}$ est un composé parent important pour le développement d'une série de matériaux fonctionnels [24]. Selon le composant et le niveau de dopage, le matériau peut afficher des propriétés mixtes ioniques et électroniques (MIEC) [25], ferromagnétiques [26] ou thermoélectriques [27]. Les oxydes MIEC sont des matériaux fonctionnels importants pour de nombreuses applications, telles que les membranes de séparation d'oxygène [28-30], les matériaux de cathode / anode pour les piles à combustible à oxyde solide [31,32], et les catalyseurs de combustion [33].

Selon la température de fonctionnement, la pression partielle de l'oxygène, l'histoire thermique et les méthodes de synthèse, la cobaltite de strontium peut présenter une pérovskite hexagonale de type 2-H, une brownmillerite ordonnée à l'oxygène, une pérovskite rhomboédrique ou une structure pérovskite cubique. [34-38]. D'autres études ont montré que la structure de phase et la conductivité électrique de l'oxyde de $SrCoO_{3-\delta}$ étaient étroitement liées à la teneur en oxygène dans le composite, ce qui pourrait prendre une large plage de variation [39]

Le principal inconvénient de ces matériaux est leur faible stabilité chimique et structurelle. La stratégie de dopage est ensuite fréquemment appliquée afin d'améliorer ces propriétés. Jusqu'à présent, le dopage au site A et au site B a été essayé [40-46].

Dans ce travail, nous avons synthétisé des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0.0-0.3$) par la méthode sol-gel et on a étudié l'effet de la substitution dans le sous réseau B sur les caractéristiques structurales de la pérovskite. Les solides obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et la granulométrie laser.

III.2. Synthèse de l'oxyde $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ par voie sol-gel

Pour la préparation d'oxyde mixte de type pérovskite $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ on a utilisé La méthode sol-gel (dite aux Citrate) .Cette méthode est basée sur l'ajout de l'acide citrique comme agent de complexation, possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable, en respectant la condition **n acide citrique** = Σ **n Métaux**, et le volume du solvant correspondant à **n Eau** = **2.n Acide citrique**.

Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stœchiométriques de $Sr(NO_3)_2$, et $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, et $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ sont dissoutes dans l'eau distillée, La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à $80^\circ C$ jusqu'à l'obtention après quatre heures environ un liquide visqueux (gel). On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques, ensuite le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de $100^\circ C$. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à une température de calcination $900^\circ C$ avec une vitesse de chauffage de

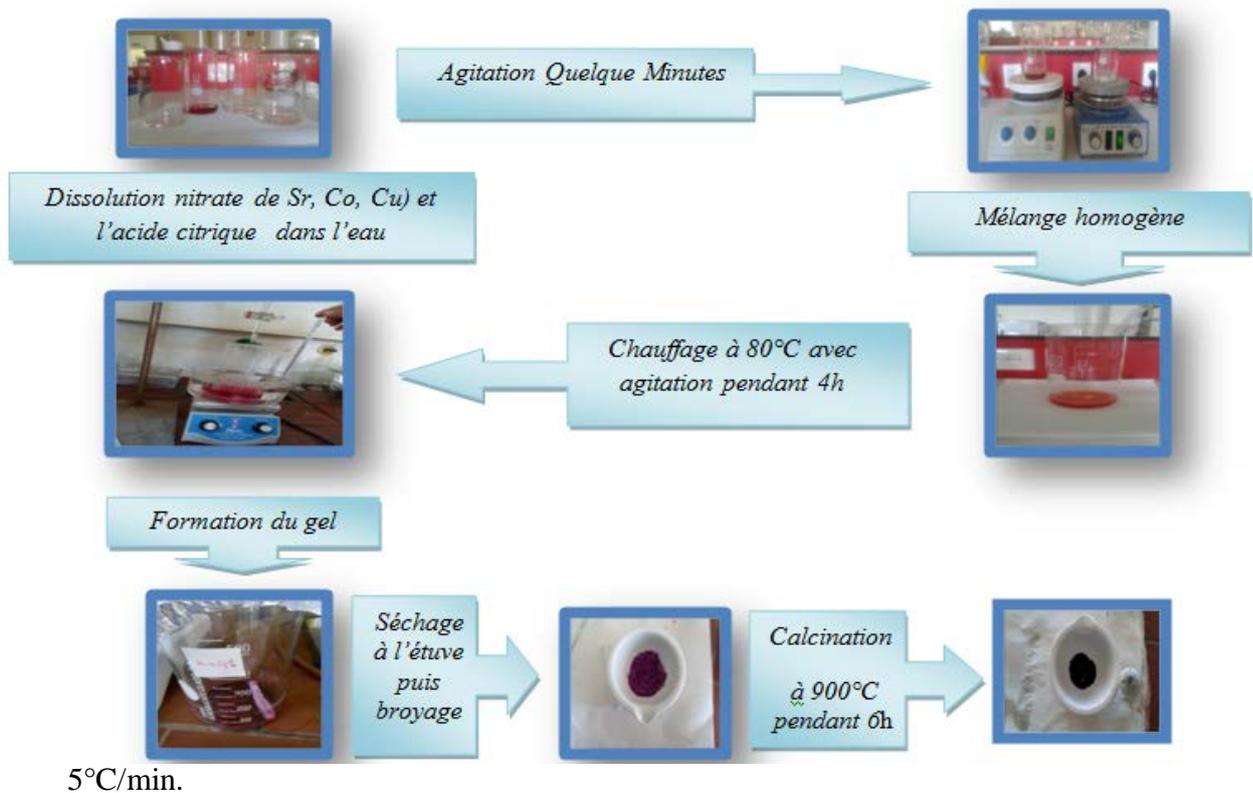


Figure III.1 : différentes étapes de la synthèse du $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$

Les précurseurs utilisés dans la synthèse ainsi leurs puretés et producteurs sont regroupés dans le tableau ci- dessous:

Tableau III.1: Caractéristiques des produits de départs.

Produits commercialisés	Masse molaire (g/mol)	Pureté(%)	Fournisseur
$Sr(NO_3)_2$	211,63	Puri. P.a \geq 99.0	SIGMA-ALDRICH
$Co(NO_3)_2,6H_2O$	291,02	Puri. P.a \geq 99.0	Biochem chemopharm
$Cu(NO_3)_2,36H_2O$	241,60	Puri. P.a \geq 99.0	Biochem chemopharm
$C_6H_8O_7, 6 H_2O$	210,15	Puri. P.a \geq 99.0	Eden – Labo

Les quantités choisies des sels précurseurs et le volume d'eau distillée pour synthétiser 3g d'oxyde sont résumées dans le tableau III.2.et III.3.

Tableau.III.2: Quantités sels précurseurs de nitrates (en grammes) pour 3 g d'oxyde.

		Les masses en grammes			
Oxydes		$Sr(NO_3)_2$	$Co(NO_3)_2,6H_2O$	$Cu(NO_3)_2,3H_2O$	$C_6H_8O_7, H_2O$
X=0	$SrCoO_3$	3.26	4,48	/	6,48
X=0.1	$SrCo_{0,9}Cu_{0,1}O_3$	3.25	4,02	0,37	6,465
X=0.2	$SrCo_{0,8}Cu_{0,2}O_3$	3,24	3 ,57	0.74	6,45
X=0.3	$SrCo_{0,7}Cu_{0,3}O_3$	3,24	3 ,11	1,10	6,43

Tableau.III.3:Volume d'eau distillée ajouté séparément pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates pour 3 g d'oxyde.

		Volumes d'eau (ml)			
oxydes		$Sr(NO_3)_2$	$Co(NO_3)_2,6H_2O$	$Cu(NO_3)_2,3H_2O$	$C_6H_8O_7, H_2O$
X=0	$SrCoO_3$	16,31	22,43	/	32,4
X=0.1	$SrCo_{0,9}Cu_{0,1}O_3$	16,27	20,14	1,85	32,32
X=0.2	$SrCo_{0,8}Cu_{0,2}O_3$	16,23	17,86	3,70	32,25
X=0.3	$SrCo_{0,7}Cu_{0,3}O_3$	16,20	15,59	5,54	32,17

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des poudres de la série $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ est représenté sur la figure III.2

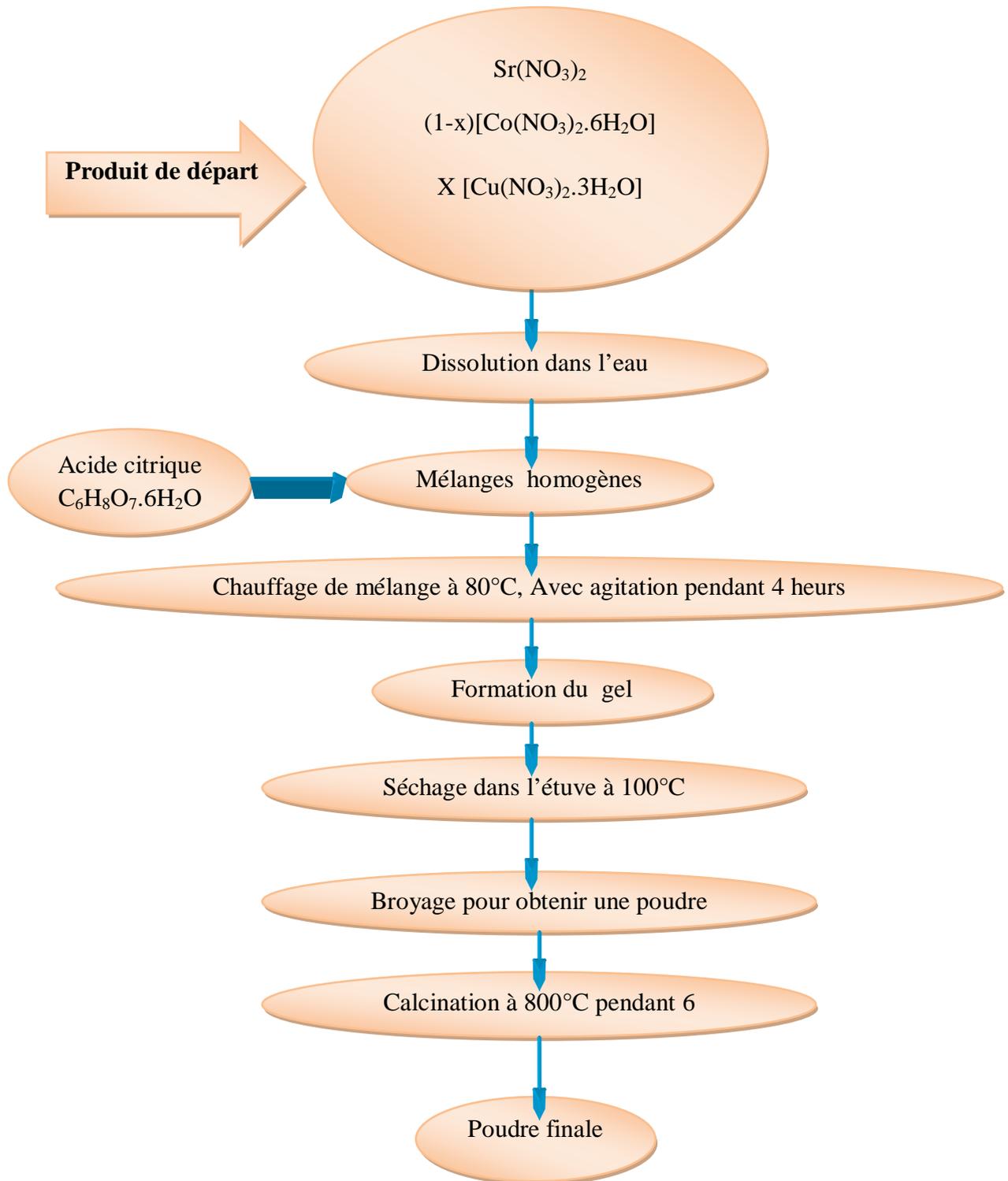


Figure III.2 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ par voie sol-gel.

Avant toute présentation des résultats de caractérisation, il apparaît nécessaire de rappeler le paramètre essentiel : le facteur de tolérance. Rappelons que le facteur de tolérance t permet de prévoir si la structure pérovskite peut être effectivement obtenue. Le **tableau III.4** ci-dessous regroupe les valeurs obtenues pour les différentes compositions étudiées :

Tableau.III.4: Récapitulatif des facteurs de tolérance pour les oxydes $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$

Composition	Facteur de tolérance
$SrCoO_3$	0.94
$SrCo_{0.9}Cu_{0.1}O_3$	0.94
$SrCo_{0.8}Cu_{0.2}O_3$	0.94
$SrCo_{0.7}Cu_{0.3}O_3$	0.94

III.3. Caractérisation par diffractométrie de rayon X (DRX)

III.3.1. Identification de la structure

Les spectres de diffraction de rayon X ont été obtenus par une radiation de $CuK\alpha$ (1.54 \AA) d'un diffractomètre de type D8 Advance- Bruker, l'analyse des spectres de diffraction a été faite à l'aide d'un logiciel X'Pert Highscore qui nous permet de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations de structure, le balayage est dans la gamme : $2\theta = 00-70^\circ$ d'où le pas est $0.03^\circ/\text{min}$.

Après calcination sous 900°C pendant 6 h pour chaque échantillon de la pérovskite $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ d'où ($x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) on a obtenu les spectres qui sont représentés sur la Figure III.3.

L'examen de la figure III.3 révèle la présence d'une phase cristalline du cobaltite de strontium sur une gamme de taux de substitution x allant de 0-0.3. Les raies de la phase type perovskite obtenues sont indexées dans la symétrie rhomboédrique en excellent accord avec la fiche ASTM (Carte PDF 00-049-0692). Ce résultat indique que la structure type perovskite est bien entretenue après substitution.

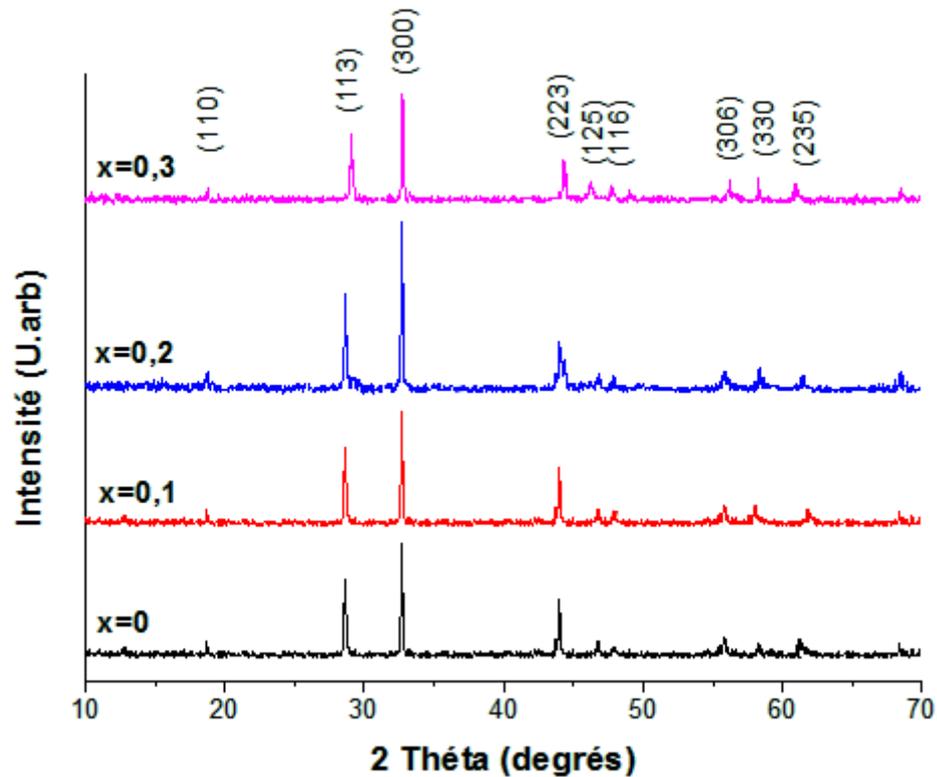


Figure .III.3 : Spectres de DRX des échantillons $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) calcinés à 900C° pendant 6h.

Autrement un zoom dans le domaine angulaire $[32-33^\circ (2\theta)]$ dans le Diagramme DRX, montre un déplacement progressif de la position des raies vers les hauts angles de diffraction 2θ lorsque le taux de substitution x augmente par rapport aux raies de diffraction caractéristiques de la phase rhomboédrique de la perovskite SrCoO_3 qui entraînent une modification de la structure de SrCoO_3 pure, lequel pourrait impliquer la présence d'une solution solide $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (voir figure III.4). Des résultats similaires ont également été trouvés pour le système $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [47] et $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ [48].

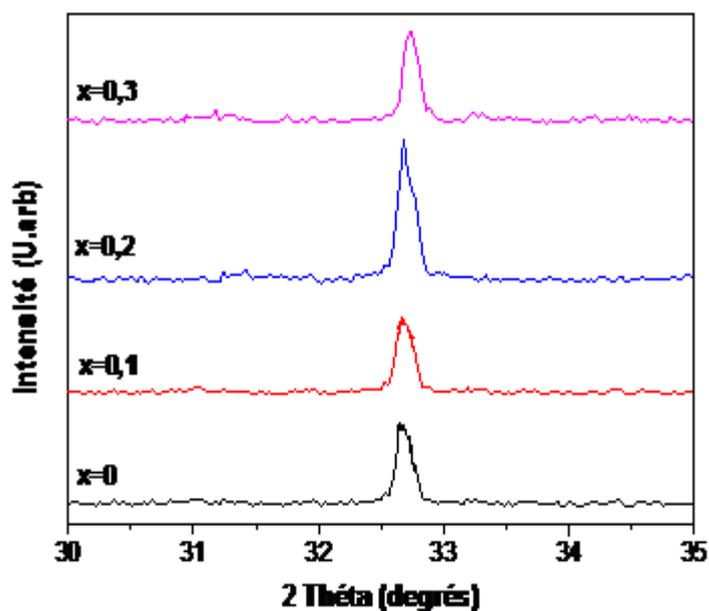


Figure III. 4 : Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle 2θ réduite (de 30° à 35°)

Les paramètres de la maille élémentaire en fonction du taux de substitution x pour les compositions $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ainsi que le volume ont été calculés à l'aide de programme Celref version 3.0, sont listés dans le tableau III.5. Leurs variations en fonctions du taux de substitution sont données par la figure III.5.

Le tableau III.5 : Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes pérovskites substituées de formule $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

Composition	Système cristallographique	a=b (Å)	c(Å)	Volume(Å ³)
SrCoO_3	rhomboédrique	9.4890	12.3650	964.2
$\text{SrCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	rhomboédrique	9.4845	12.3637	963.435
$\text{SrCo}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	rhomboédrique	9.4797	12.3493	962.656
$\text{SrCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	rhomboédrique	9.4788	12.3456	961.117

Les valeurs des paramètres de maille déterminées en considérant les différentes raies (hkl) diminuent avec l'augmentation du taux de substitution (tableau III.5 et figure III.5). Cette diminution est expliquée en considérant que les cations Co^{2+} (Rayon ionique : 0.745 \AA) sont substitués par de rayon plus petits des cations Cu^{2+} (R. i : 0.73 \AA) [3], dans les sites octaédriques du structure pérovskite. Des résultats similaires ont été trouvés pour le système $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ [47].

Par conséquent, une diminution approximativement linéaire du volume de la maille cristalline en fonction de la teneur en cuivre est observée sur la figure III.5. Elle obéit à la loi de Vegard, ce qui confirme la formation de solutions solides entre ces systèmes ternaires dans toute la gamme des compositions étudiées.

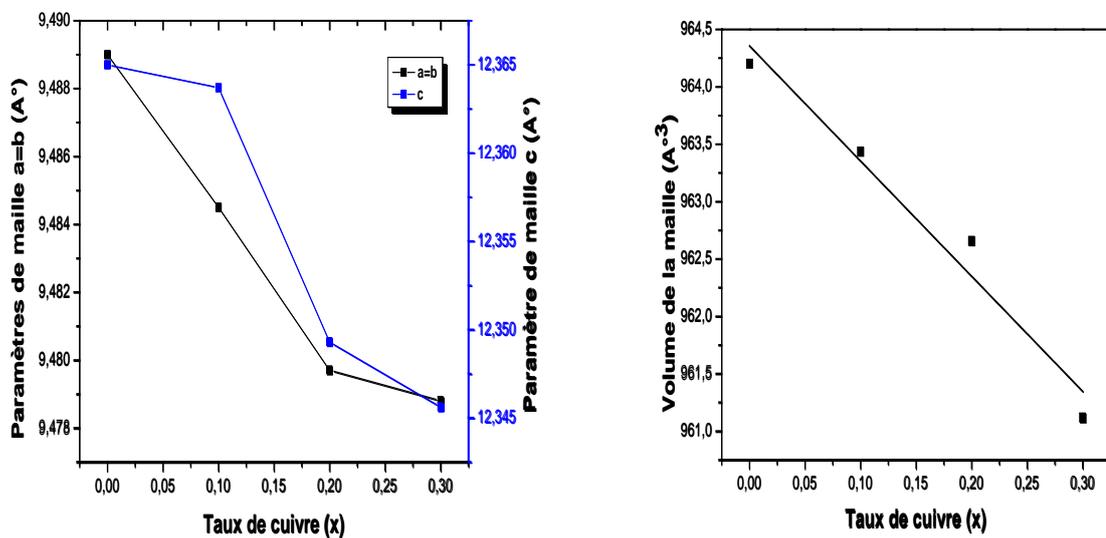


Figure III.5: Évolution des paramètres de maille et du volume en fonction des taux de substitutions en cuivre pour la solution solide $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$.

III.3.2. Détermination de la taille des cristallites

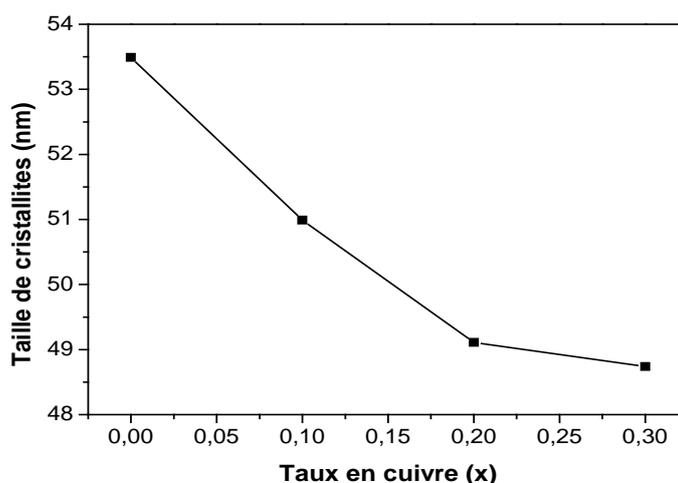
Le tableau III.6, montre l'évolution de la position de la raie la plus intense, de la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

On constate une variation de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction entre les différents échantillons (tableau III.6). Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites ou les microdéformations dans le réseau. Dans notre cas, l'élargissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites.

Tableau III.6 : Tailles moyennes des cristallites des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ $0 \leq x \leq 0.3$.

Oxydes	(300)		
	Position de la raie la Plus intense. $2\theta(^{\circ})$	Largeur à mi-hauteur. FWHM Net($^{\circ}$)	Taille moyenne des Cristallites. D (nm)
SrCoO_3	32.6396	0,1547	53.49
$\text{SrCo}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$	32.6965	0.1623	50.99
$\text{SrCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$	32.7080	0.1685	49.11
$\text{SrCo}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$	32.7596	0.1698	48.74

L'effet de la substitution de cobalt par cuivre sur la taille des cristallites obtenue à partir de modèles de diffraction des rayons X est présenté dans la Figure III.6. Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 53.49 à 48.74 nm. On observe que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la teneur en cuivre. Ceci est probablement dû à l'incorporation de Cu^{2+} dans le réseau SrCoO_3 ce qui conduit à la diminution des cristallites. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs sur les systèmes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ préparés par sol-gel dite aux citrates [47], ainsi que $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [49], $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ [50], préparés par Pechini procédé sol-gel et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ préparés par coprécipitation [51].

**Figure III.6:** Évolution de la taille des cristallites en fonction du taux de cuivre (x)

III.4. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR)

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier FT.IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 400- 4000 cm^{-1} pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 300 mg de matrice de KBr).

Les spectres infrarouges relative à l'oxyde $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) obtenu après une calcination à $900^\circ C/6h$ sont représentés sur la figure III.7.

Les spectres des pérovskites substituées $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ sont similaires à celle de la structure de $SrCoO_3$. A partir des spectres, une bande de fréquence plus élevée d'environ $581cm^{-1}$ a été attribué au mode de vibration d'élongation M- O (Co-O ou Cu-O fréquences de vibration d'élongation). Cette bande est liée à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 [52].

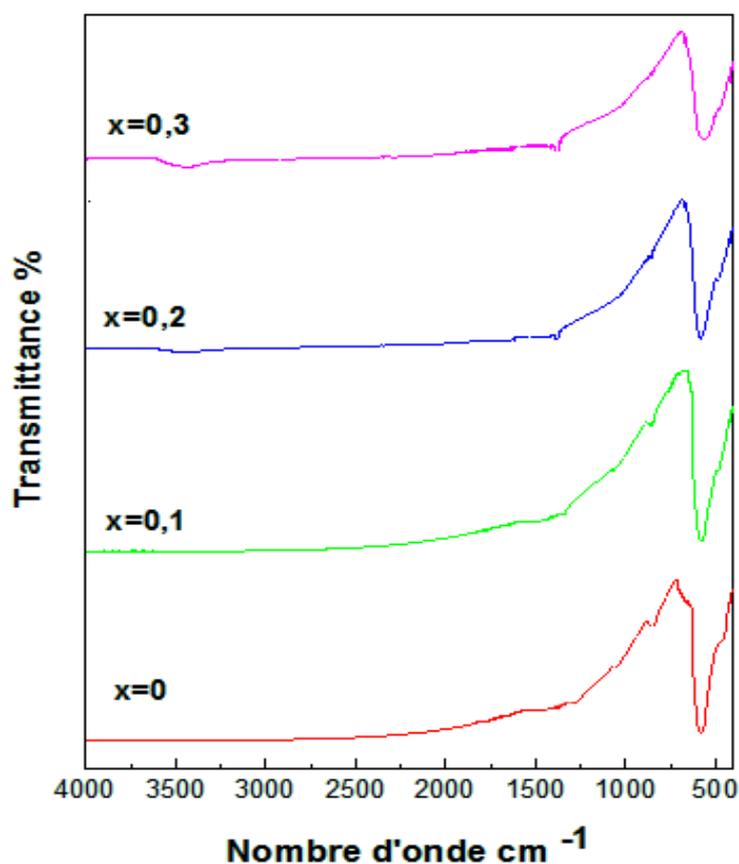


Figure III.7 : Spectre infrarouge des oxydes $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)

II.5. Caractérisation par granulométrie laser

Une étude granulométrique qui vise l'identification de la distribution granulométrique des cristallites pour chaque échantillon ont été effectués par un appareil granulomètre de type Laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

Cependant, après calcination des poudres de cet oxyde à température 900°C pendant 6 h, la poudre est mise en suspension dans 600 ml d'eau additionnée d'hexamétophosphate de sodium (dispersant) ensuite la suspension est soumise pendant 15 minutes à l'action des ultrasons afin d'homogénéiser la dispersion de la poudre. Les distributions granulométriques sont présentées graphiquement dans la figure III.8 et le diamètre de la distribution granulométrique en volume est regroupé dans le tableau III.7.

La figure III.8 montre que la répartition granulométrique en volume des tailles des particules des poudres de l'oxyde de $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ calcinées à température 900°C pendant 6h présente une répartition granulométrique en nombre de particules trimodale pour la composition $x=0$ et bimodale pour les autres compositions dont les diamètres moyens en volume $D_v(0.5) = 0.307; 0.236; 0.225; 0.213 \mu\text{m}$ respectivement ou $x=0; 0.1; 0.2$ et 0.3 (voir tableau III.7). Ces valeurs sont différentes de celles de tailles des cristallites calculés par la méthode DRX. Ceci révèle que des agglomérats sont présents dans la suspension.

Tableau.III.7 : Les diamètres de la distribution granulométrique en volume des poudres de l'oxyde $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$.

Teneur en cuivre x	Diamètre (μm)		
	D (v, 0.1) (μm)	D (v, 0.5) (μm)	D (v, 0.9) (μm)
0	0.158	0.307	0.826
0.1	0.153	0.236	0.634
0.2	0.150	0.225	0.638
0.3	0.147	0.213	0.665

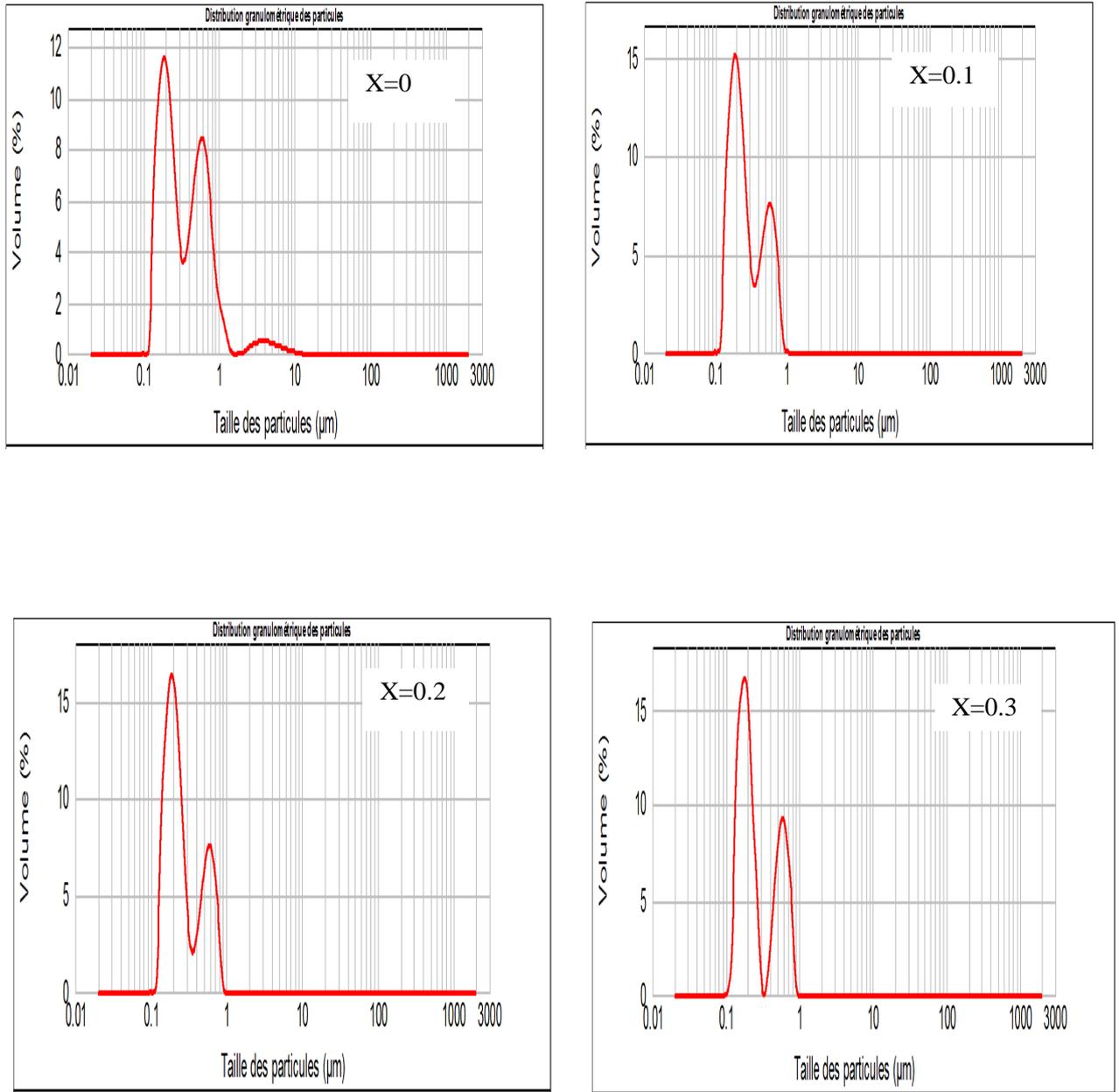


Figure III.8: Distribution granulométrique en volume de l'oxyde de $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif majeur de ce travail était de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) par la méthode sol-gel dite (aux-citrates) et d'étudier l'effet de La substitution dans le sous réseau B sur les caractéristiques structurale de la pérovskite. Les échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques (DRX, IRTF et granulométrie laser). Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- L'étude par diffraction des rayons X , nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure rhomboédrique pour les solides calcinés à la température 900°C pendant 6h sur une gamme de taux de substitution x allant de 0-0.3 sans phase secondaire détectable et d'estimer la taille des cristallites.
- Les paramètres de maille a, b, c et le volume montrent une variation intéressante avec la teneur en cuivre, avec une diminution approximativement linéaire.
- la taille moyenne des cristallites diminue progressivement lorsque le taux de dopant de cuivre augmente.
- L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) montre pour toutes les compositions une large bande caractéristique d'absorption observée vers 581 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'élongation M-O (Co-O ou Cu-O). Cette bande est caractéristique à la structure pérovskite ABO_3 .
- L'analyse par granulométrie laser, nous a permis de suivre l'évolution de la répartition granulométrique en volume des tailles des particules des poudres de l'oxyde de $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ calcinées à température 900°C pendant 6h. On note que les distributions des diamètres moyens des grains présentent une répartition granulométrique en nombre de particules trimodale pour la composition $x=0$ et bimodale pour les autres compositions dont les diamètres moyens en volume $D_v(0.5) = 0.307; 0.236; 0.225 ; 0.213 \mu\text{m}$ respectivement ou $x=0 ; 0.1 ; 0.2$ et 0.3 .

CONCLUSION GENERALE

Enfin tous ces résultats que nous venons de vous présenter, nous laisse envisager comme perspectives pour nos travaux, de poursuivre notre étude par d'autres mesures physiques telle que la conductivité, la spectroscopie d'impédance, la surface spécifique, la micro-texture, l'activité catalytique, photocatalytique et la voltametrie cyclique.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographique

- [1] A. Hizebry , thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon (France), (2007).
- [2] C. Millon, thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrée, INSA Lyon (France), (2003).
- [3] V. M. Goldschmit, *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927)
- [4] J.B. Phillip, P. Majewski, L. Alff, A.Erb, R. Gross, *Phs. Rev.*,B28, 1444 .p.13, (2003).
- [5] C.P. Khattak, D.E. Cox, *Mater. Res. Bull.* 12 ,463, (1977)
- [6] E.J.Baran ,P.J.Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56, 11, (1968).
- [7] P.M.Racah ,J.B.Goodenough, *Phys.Rev.* 155, 932, (1967).
- [8] S.Geller ,E.A.Wood, *ActaCrystallogr.* 9, 563, (1956).
- [9] S. Huang, S. Feng, Q. Lu, Y. Li, H. Wang, C. Wang, *Journal of Power Sources* 251- 357-362 (2014) .
- [10] Site internet, <http://www.Empa-perovskite.com>, Materials Science &Technology
- [11] M.MAHBOUB, " Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta=0, 0.5$) ", thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, (2012).
- [12] Y, Unazid.Bouznit, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane, Mémoire de fin d'étude université de Jijel (2007).
- [13] Boukechira. D et Boufroua. N, Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Nickel de type : Pérovskite, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2005).
- [14] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, *Physica E* 13, 403 (2002).
- [15] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, *Nano letters.* 1, 6, 309 (2001).
- [16] M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, *Applied Catalysis B: Environmental* 325-337 6 (1995).
- [17] L.Smart et E.Moore, *Introduction à la Chimie du Solide*, Masson Paris (1997)
- [18] C.Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002)
- [19] S. Kim, G. S. Lee, T. R. Shroud et al, Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcinations. *J. Mater. Sci.*, vol. 26, p 4411-4415, (1991)

- [20] R. Ouahes, *Eléments de Radiocristallographie* (1984)
- [21] R. Makhloufi, *Thèse de Magister, Université de Biskra* (2000).
- [22] P. Nowakowski, *thèse de doctorat, université du sud Toulon-VAR et Université de science et technologie AGH Cracovie-Pologne*, (2008)
- [23] R. DIDIER, P. GRECIAS. *exercices et problèmes de chimie générale spé. 2e édition.* (1997).
- [24] P. Zeng et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 455, 465–470, (2008).
- [25] M.V. Zinkevich, V.V. Vashook, *Russ. J. Electrochem.* 28, 1800, (1992).
- [26] A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen, B. Raveau, *Solid State Sci.* 3, 57, (2001).
- [27] H. Taguchi, M. Shimada, M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.* 15,165, (1980).
- [28] A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton, V.N. Tikhonovich, E.N. Naumovich, A.A. Tonoyan, O.P. Reut, L.S. Boginsky, *Mater. Sci. Eng. B52*, 105, (1998).
- [29] V.V. Kharton, S.H. Li, A.V. Kovalevsky, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, A.A. Tonoyan, *Mater. Chem. Phys.* 53, 6, (1998).
- [30] Z.P. Shao, G.X. Xiong, H. Dong, W.S. Yang, L.W. Lin, *Sep. Purif. Technol.* 25, 97, (2001).
- [31] X.G. Zhang, M. Robertson, S. Yick, C. Deces-Petit, E. Styles, W. Qu, Y.S. Xie, R. Hui, J. Roller, O. Kesler, R. Maric, D. Ghosh, *J. Power Sources* 160, 1211, (2006).
- [32] Q.L. Liu, K.A. Khor, S.H. Chan, *J. Power Sources* 161 ,123, (2006)
- [33] F. Gaillard, X.G. Li, M. Uray, P. Vernoux, *Catal. Lett.* 96,177, (2004).
- [34] Z.Q. Deng, W.S. Yang, W. Liu, C.S. Chen, *J. Solid State Chem.* 179 , 362, (2006).
- [35] J. Rodriguez, J.M. Gonzalez-Calbet, J.C. Grenier, J. Pannetier, M. Anne, *Solid State Commun.* 62,231, (1987).
- [36] J. Rodriguez, J.M. Gonzalez-Calbet, *Mater. Res. Bull.* 21,429, (1986).
- [37] J.C. Grenier, L. Fournes, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* 21, 441, (1986).

- [38] Y. Ito, R.F. Klie, N.D. Browning, T.J. Mazanec, *J. Am. Ceram. Soc.* 85,969, (2002).
- [39] V.V. Vashook, M.V. Zinkevich, H. Ullmann, J. Paulsen, N. Trofimenko, K. Teske, *Solid State Ionics* 99 ,23, (1997).
- [40] C.G. Fan, Y.B. Zuo, J.T. Li, J.Q. Lu, C.S. Chen, D.-S. Bae, *Sep. Purif. Technol.* 55, 35, (2007).
- [41]] L.-W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin. *Solid State Ionics* 76 ,259, (1995).
- [42] Z.P. Shao, G.X. Xiong, J.H. Tong, H. Dong, W.S. Yang, *Sep. Purif. Technol.* 25 ,419, (2001).
- [43] P.Y. Zeng, R. Ran, Z.H. Chen, W. Zhou, H.X. Gu, Z.P. Shao, S.M. Liu, *J. Alloys Compd.* 455,465, (2008).
- [44] S. Kim, Y.L. Yang, R. Christoffersen, A.J. Jacobson. *Solid State Ionics* 104, 57, (1997).
- [45] M. James, D. Cassidy, K.F. Wilson, J. Horvat, R.L. Withers. *Solid State Sci.* 6 (2004) 655.
- [46] X.L. Dong, Z. Xu, X.F. Chang, C. Zhang, W.Q. Jin. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2008) 3923.
- [47] Makhloufi S. and Omari M.: *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 26, 32, (2016).
- [48] M.T. Colomer, J.A. Kilner, *Solid State Ionics* 182, 76 (2011).
- [49] Marta Maria Natile et al. *Chem. Mater*, 20-2314–2327, (2008).
- [50] N. Motaa et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113–114- 271–280, (2012).
- [51] M. Ao et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 416 -96–104, (2016).
- [52] Hongtao Cui, Marcos Zayat, David Levy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 - 3035–3040, (2006).

Résumé

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse des oxydes mixtes de type perovskite de formule $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) par la méthode sol-gel dite (aux-citrates) et d'étudier l'effet de la substitution dans le sous réseau B sur les caractéristiques structurales de la pérovskite. Les caractérisations physico-chimiques ont été examinées par diffraction des rayons X, spectroscopie Infrarouge et granulométrie laser. L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure rhomboédrique pour les $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, calcinés à la température 900°C pendant 6h sur une gamme de taux de substitution x allant de 0-0.3 sans phase secondaire détectable. L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) montre pour les compositions du système $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, une large bande caractéristique d'absorption observée vers 581 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'élongation B-O (Co-O, Cu-O). Cette bande est caractéristique à la structure pérovskite ABO_3 . L'analyse par granulométrie laser révèle que les distributions des diamètres moyens des grains présentent une répartition granulométrique trimodale en nombre de particules pour la composition $x=0$ et bimodale pour les autres les compositions.

Mots clés : oxydes mixtes, perovskite, sol-gel, rhomboédrique.

Abstract

In this work, our contribution focused on the synthesis of mixed oxides of perovskite type of formula $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) by the so-called sol-gel method (the citrates) and to study the effect of Substitution in sub-network B on the structural characteristics of perovskite. Physico-chemical characterizations were examined by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and laser particle size. The study by X-ray diffraction allowed us to identify the formation of a pure perovskite phase with a rhombohedral structure for $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, calcined at 900°C for 6h over a range of substitution rates x ranging from 0-0.3 without detectable secondary phase. Infrared spectroscopy (IR) analysis shows that for the $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ system compositions, a broad characteristic band of absorption observed around 581 cm^{-1} was attributed to the BO (Co-O, Cu-O) stretching vibration. . This band is characteristic of the perovskite structure ABO_3 . The analysis by laser granulometry reveals that the distributions of the mean diameters of the grains have a trimodal particle size distribution in number of particles for the composition $x = 0$ and bimodal for the other compositions.

Keywords: mixed oxides, perovskite, sol-gel., rhombohedral.

ملخص:

ركزت مساهمتنا في هذا العمل على تحضير أكاسيد مختلطة من نوع البيروفسكيت $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) باستخدام طريقة صول جال (بالسيترات) ودراسة تأثير الاستبدال في الشبكة الفرعية B على الخصائص الهيكلية للبيروفسكيت تم فحص الخصائص الفيزيائية-الكيميائية باستعمال انعراج الأشعة السينية (DRX) مطيافية تحت الحمراء (IRTF) وتحليل الليزر للجسيمات. وقد مكنت هذه الدراسة بالأشعة السينية على التعرف على تشكل طور البيروفسكيت النقي ذو منشور سداسي منتظم للمركبات الصلبة $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ المكلسنة عند 900°C مدة 6 ساعات عبر مجموعة من معدلات الاستبدال x تتراوح بين 0-0.3، دون ظهور طور ثنائي أثناء تشكل البيروفسكيت. كشف التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF) أن شريط عريض لوحظ في 581 cm^{-1} للمركبات ($\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$) واللاذي أعطي اهتزاز استطالة B-O (Co-O, Cu-O). وهذا الشريط هو خاصية من خصائص هيكل البيروفسكيت ABO_3 . أظهر الفحص عن طريق تحليل الليزر للجسيمات أن توزيع حجم متوسط أقطار الجسيمات ذات النسب الثلاثي بالنسبة للمركب ($x=0$) وذات النسقين بالنسبة لباقي المركبات.

الكلمات المفتاحية : أكاسيد مختلطة، البيروفسكيت، تقنية صول-جال، منشور سداسي منتظم.