



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. :

Présenté et soutenu par :

ZOUAOUI Selma et ZINE Kenza

Le : mercredi 26 Juin 2019

Synthèse par voie Sol-gel et caractérisation de l'oxyde $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$)

Jury :

Pr.	Salah BELAIDI	Prof.	Université de Biskra	Président
Dr.	Ilham CHADLI	M.C.B	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	Oum keltoum KRIBAA	M.C.A	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'université Mohamed Khider de Biskra. Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

La première personne que nous a remerciée est notre encadreur Dr. Chadli Ilhem (M.C.B à l'université de Biskra) pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : Pr. Belaidi Salah (Professeur à l'université de Biskra) et Dr. Kribaa Oum Kalthoum (M.C.A à l'université de Biskra) pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner, et l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions aussi les techniciens de laboratoire de chimie en l'université de Biskra pour leur aide.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous soutenu dans nos études.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*À ma mère **HOURIA** et mon père **AHMED***

À mes frères et mes sœurs

À tous mes proches

SELMA ZOUAOUI

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*À ma mère **RABIAA** et mon père **TAYABE***

À mes frères: kadour, Belkessam, Saad

À mes sœurs : Massouda, Rim, Kalthoum, Bouthaina

À mes amis (es) proches : Nesrine, Amina, Amira, khawla,

Aicha, Oum Alkhire, Assai, Hajar, Mona

A ma binôme Selma et sa famille

A toutes personnes que je connais

KENZA ZINE

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale	8
<u>Bibliographie</u>	10

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes	12
I.2. Structure pérovskite	12
I.2.1. Introduction	12
I.2.2. Structure cristalline	13
I.2.2.1. Structure pérovskite idéale	14
I.2.2.2. La valence des cations A et B	16
I.2.3. Stabilité de la structure	16
I.2.4. Aspects stoechiométriques de la structure pérovskite	19
I.3. La non-stoechiométrie dans la structure cristalline	19
I.3.1. Défauts dans la structure pérovskite	20
I.3.1.1. Description des défauts dans les cristaux	20
I.3.1.2. Défauts ponctuels	20
I.3.1.3. Association des défauts ponctuels	21
I.4. Travaux antérieurs	22
I.5. Propriétés et applications des matériaux pérovskites	23

I.5.1. Les matériaux semi-conducteurs	24
I.5.2. Les piles à combustible	25
I.5.2.1. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)	26
I.5.2.1.1. Principe de fonctionnement	26
<u>Bibliographie</u>	28

Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation

II.1. Introduction	30
II.2. Techniques expérimentales de synthèse	30
II.2.1. Synthèse à l'état solide (céramique)	30
II.2.2. Synthèse à l'état humide	32
II.2.2.1. Co-précipitation	32
II.2.2.2. La méthode solgel	33
II.2.2.2.a- Principe	34
II.3. Techniques expérimentales de caractérisation	36
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	36
II.3.1.1. Principe de la méthode	36
II.2.1.2. Appareillage	37
II.2.1.3 Analyse des spectres de diffraction de rayons X	38
II.2.1.4 Calcul de la taille moyenne des cristallites	39
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	40
II.2.2.1. Principe de MEB	40
II.2.2.2 Appareillage	41

II.3.3. Spectroscopie InfraRouge	42
II.3.3.1. Appareillage d'IR	43
<u>Bibliographie</u>	44

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde

SrCo (1-x) Fe(x) O₃

III.1. Introduction	46
III.2. Synthèse de l'oxyde SrCo(1-x) Fe(x)O₃ Par voie sol-gel	46
III.2.1. Méthode de synthèse	46
III.2.1.a. Synthèse de l'oxyde SrCoO₃ (synthèse 1)	49
III.2.1.b. Synthèse de l'oxyde SrCo_{1-x}Fe_xO₃ (synthèse 2)	51
III.3. Méthodes de caractérisation des poudres SrCo(1-x) Fe(x)O₃	54
III.3.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)	54
III.3.1.1. Effet du dopage sur la taille moyenne des cristallites	61
III.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)	63
III.3.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	66
III.3.4. Analyse dispersive en énergie aux rayons X (EDX)	67
<u>Bibliographie</u>	69
Conclusion Générale	71

Liste des figures

page

Figure I.1 : Structure pérovskite idéale.....	15
Figure I.2 : Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.....	21
Figure I.3 : Image d'un défaut de Schottky	21
Figure I.4 : Image d'un défaut de Frenkel.....	22
Figure I.5 : Structure de l'oxyde SrCoO ₃	23
Figure I.6 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semiconducteurs, et conducteurs.....	25
Figure I.7 : Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC.....	27
Figure II.1: Schéma général de la synthèse Solgel.....	35
Figure II.2: Principe de la loi de Bragg.....	37
Figure II.3 : Diffractomètre de type D8 Advance Bruker.....	38
Figure II.4 : Schéma représente une raie de diffraction.....	39
Figure II.5 : Mécanismes d'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et les rayons x.....	41
Figure II.6 : Microscopie Electronique à Balayage MEB.....	42
Figure II.7 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S.....	43
Figure III.1 : Organigramme de synthèse des oxydes SrCo(1-x) Fe(x)O ₃ par la méthode sol-gel.....	48
Figure III.2 : Les mélanges de synthèse 1.....	49
Figure III.3 : procédure de la formation du Gel.....	50
Figure III.4 : Schéma de la procédure du passage de l'état Gel à l'état solide de synthèse1.....	50
Figure III.5 : Les mélanges de synthèse 2.....	51
Figure III.6 : procédure de la formation du Gel.....	52
Figure III.7 : Schéma de la procédure du passage de l'état Gel à l'état solide de synthèse2.....	52
Figure III.8 : Poudres obtenues après le séchage pendant 24h à 110°C.....	53
Figure III.9 : Diffractogrammes de la poudre SrCoO ₃ calciné à différentes températures (850°C et 950°C).....	55
Figure III.10 : Diffractogrammes de la poudre SrCoO ₃ calciné à 850°C.....	55
Figure III.11 : Comparaison de diffractogramme de SrCO ₃ présentent dans l'oxyde SrCoO ₃ calcine à 850°C avec la fiche ASTM.....	56

Figure III.12 : Comparaison de diffractogramme de CoO présent dans l'oxyde SrCoO ₃ calciné à 850°C avec la fiche ASTM.....	56
Figure III.13 : Diffractogrammes de la poudre SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ calciné à 850°C.....	57
Figure III.14 : Diffractogramme de l'oxyde SrCoO ₃ calciné à 950°C.....	58
Figure III.15 : Diffractogrammes de l'oxyde SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ calciné à 950°C.....	58
Figure III.16 : Diffractogrammes de l'oxyde SrCo _{0.7} Fe _{0.3} O ₃ calciné à 950°C.....	59
Figure III.17 : Diffractogrammes des pics principales des oxydes pérovskite SrCo _{1-x} Fe _x O ₃	62
Figure III.18 : Spectre IR de SrCo _{1-x} Fe _x O ₃ (x=0, 0.2, 0.3 à T=850°C).....	64
Figure III.19 : Spectre IR de SrCo _{1-x} Fe _x O ₃ (x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 à T=950°C).....	65
Figure III.20 : Images de microscopie électronique à balayage des poudres SrCo _{1-x} Fe _x O ₃ (x=0, 0.2, 0.3 à T=950°C).....	66
Figure III.21 : EDX pour x= 0 à T= 950°C.....	67
Figure III.22 : EDX pour x= 0.2 à T= 950°C.....	67
Figure III.23 : EDX pour x= 0.3 à T= 950°C.....	68

Tableau I.I : Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t défini par Goldschmidt.	17
Tableau II.1 : Les avantages et les inconvénients de la méthode co-précipitation.....	33
Tableau II.2 : Les avantages et inconvénients du procédé Solgel.....	35
Tableau III.1 : Quantités des nitrates de métaux pour 0.01 moles d'oxyde.	47
Tableau III.2 : Paramètres de maille des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ calcinée à $T=850^{\circ}C$	60
Tableau III.3 : Paramètres de maille des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ calcinée à $T=950^{\circ}C$	60
Tableau III.4 : Taille moyenne des cristallites des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ à $T=850^{\circ}C$	62
Tableau III.5 : Taille moyenne des cristallites des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ à $T=950^{\circ}C$	63

Introduction Générale



Introduction Générale

Les oxydes type pérovskite de formule **ABO₃**, constituent une importante classe de composés solides possédant des propriétés physiques importantes telles qu'un haut point de fusion, une grande conductivité électrique et une excellente stabilité contre l'atmosphère réductrice etc...

Beaucoup de recherches ont été réalisées depuis déjà de nombreuses années, pour utiliser ces matériaux comme électrodes dans les piles à combustible, des connecteurs haute température, les membranes céramiques.

Les applications pratiques de ces matériaux sont dans beaucoup de cas en rapport avec la non stoechiométrie de l'oxyde, l'état d'oxydation variable du métal ainsi que la stabilité chimique à une conséquence directe sur l'activité catalytique et la conduction ionique et électronique de ces matériaux [1].

Les oxydes à structure pérovskite, de formule **ABO₃** forment une famille de composés fascinants, qui sont déjà utilisés dans de nombreuses applications technologiques dans le domaine des capteurs et de l'électronique ainsi que pour leur utilisation en tant que cathode ou électrolyte de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) et comme catalyseur de réactions d'oxydo-réduction (catalyse automobile).

La recherche de nouveaux matériaux d'interconnexion ou électrode type pérovskite (**ABO₃**) a fait l'objet d'un nombre important d'investigation dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et coût faible [2].

Le but du présent travail est d'étudier l'effet de substitution du Cobalte par le Fer sur les propriétés structurales, et morphologiques des oxydes $SrCo(1-x)Fe(x)O_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$) synthétisés par la méthode sol-gel citrate.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre fait une brève présentation générale des pérovskites des type **ABO₃** ainsi que les propriétés physiques et leurs applications.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des méthodes expérimentales de préparation des oxydes type pérovskites tels que la technique par voie solide, co-précipitation et la méthode sol-gel. On présente aussi les techniques de caractérisation utilisées la diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR) et microscopie électronique à balayage (MEB).
- Le troisième chapitre présente la synthèse des oxydes type pérovskite de formulation $SrCo(1-x)Fe(x)O_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$) par la méthode sol-gel citrate, ainsi que la caractérisation des échantillons par les rayons X, spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage et analyse dispersive en énergie aux rayons X. Les résultats obtenus ont été évidemment discutés dans ce chapitre.
- L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] K. Hilpert, W. Quadackers and L.Singheiser, interconnects volume 4, pp 1073 - 1054. (2015).
- [2] L. DJOUDI. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2016).

Chapitre I

Etude bibliographique



Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. 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 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.

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- ✓ *Les pérovskites* : des oxydes de formule ABO_3 où **A** est un gros cation et **B** est un petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$.
- ✓ *Les spinelles* : des oxydes de formules AB_2O_4 où **A** et **B** sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formées des cations A^{+2} et B^{+3} cas de $(MgAl_2O_4)$ et des spinelles formées des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).
- ✓ *Les pyrochlores* : de formule $A_2B_2O_7$ où **A** est un cation du 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 [1].

I.2. Structure pérovskite

I.2.1. Introduction

Les pérovskites forment l'une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral $CaTiO_3$ qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qu'il a nommé en l'honneur

d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Perovski [2]. 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 [3].

Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par **Goldschmidt (1926)** de l'université d'Oslo (**Norvège**), ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que CaTiO_3 . La pérovskite peut être schématiquement décrite comme ABX_3 . Le cation **A** et l'anion **X** forment ensemble une rangée empilée, comportant les rangées AX et X_2 .

Les cations **B** sont situés dans les sites octaédriques créés par les anions **X** des couches adjacentes. L'anion peut être l'un des ions O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^- et Br^- , d'où les oxydes sont les plus abondants. Cette famille structurale est importante en termes de diversité de composition et d'abondance. Il est estimé que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites [4].

I.2.2. Structure cristalline

En général, les oxydes de type pérovskite contiennent deux cations différents, entouré par des anions d'oxygène. Le cation le plus grand qui peut être alcalins, alcalino-terreux, ou de terre rare il est symétrique et dodécaédrique, tandis que le cation le plus petit peut être un ion de métal de transition, est six coordonnées [5].

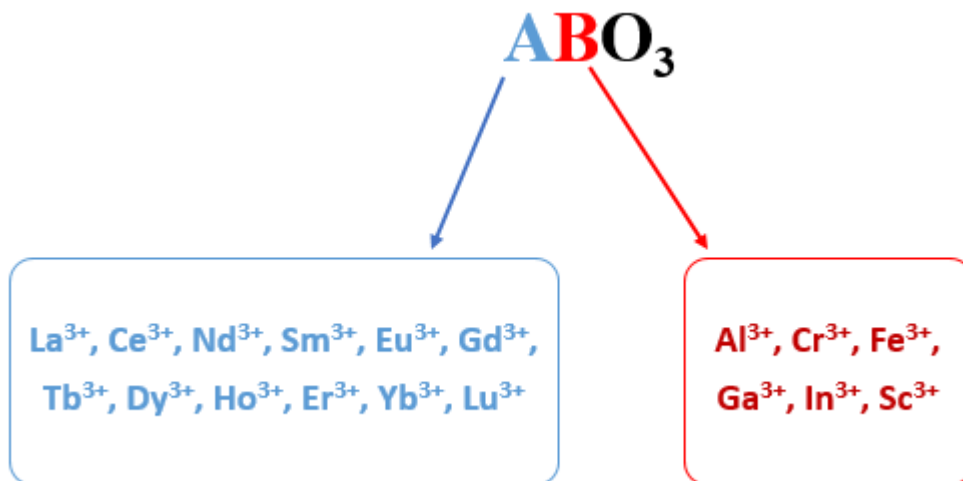
La maille typique d'une pérovskite à une symétrie cubique, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues.

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations **A** et **B** présents dans la structure. Les

modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes **A** et **B** [2].

I.2.2.1. 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** représenté 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 (Figure I.1).

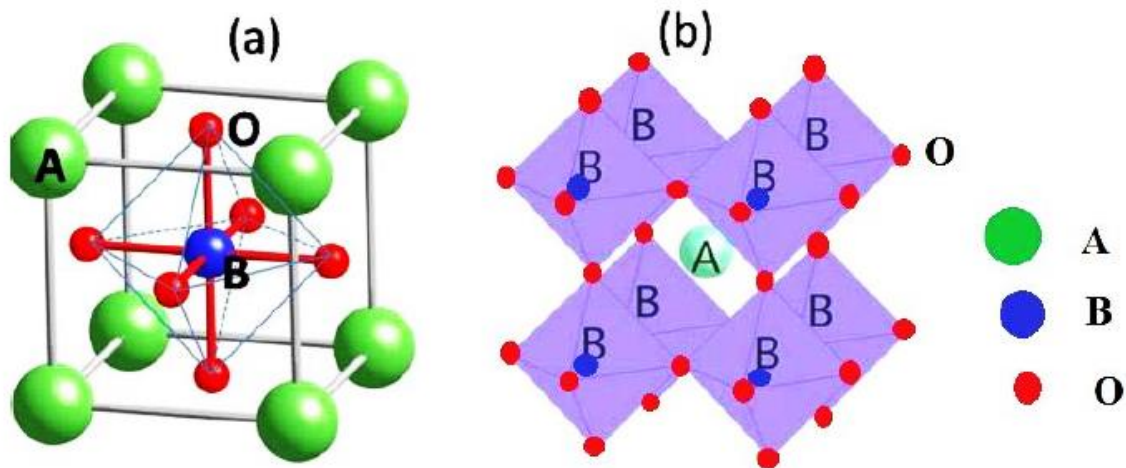


Figure I.1 : Structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3 .

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].

L'existence d'autres structures que la structure cubique idéale des oxydes pérovskites vient de la variation des cations des sites **A** et **B** (de différents rayons ioniques, charges ioniques, et électronégativité) où ces oxydes pérovskites avec d'autres structures sont souvent rencontrés à la température ambiante, mais il existe des exemples qui transforment la structure cubique à des températures élevées.

Comme l'oxyde pérovskite $CaTiO_3$ présente une structure orthorhombique avec le groupe d'espace $Pbnm$ au-dessous de 1380 K [6].

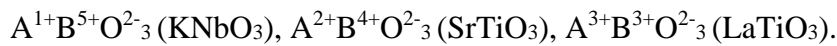
La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 .

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm3m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même

rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement 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.

I.2.2.2. La valence des cations A et B

Dans la structure \mathbf{ABO}_3 , les cations **A** et **B** peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique 2p, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations **A** et **B** doit être de +6 pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste fixe. L'état de valence des cations **A** et **B** pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes :



Il faut noter que cette représentation de 6 électrons localisés sur les atomes d'oxygènes et 6 trous sur les cations est très simplifiée, en effet les charges sont plutôt divisées sur l'ensemble de la structure et redistribuée dans le système [2].

I.2.3. Stabilité de la structure

Il est indispensable de noter que la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement des deux paramètres qui sont le facteur de tolérance t , et l'ionicité des liaisons, d'où cette dernière est proportionnelle à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions [7].

De nombreuses pérovskites déformées sont connues. Elles ont une symétrie plus basse que la structure idéale. Les plus usuelles sont caractérisées soit par un changement de position du cation dans l'octaèdre soit par la distorsion des octaèdres [8]. Toutes ces distorsions peuvent être prévues en considérant le paramètre de Goldschmidt où facteur de tolérance t qui permet de définir la stabilité de la structure pérovskite [3].

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{Equation I.1})$$

r_A , r_B et r_O désignent les rayons des ions **A**, **B**, **O** respectivement.

Expérimentalement la structure pérovskite correspond au domaine des valeurs du facteur de tolérance t , d'où $0,85 < t \leq 1$, et suivant sa valeur, on observe des structures cubiques plus ou moins distordues comme le montre le tableau I.1:

Tableau I.1 : Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t défini par Goldschmidt [9].

Valeur de t	Symétrie observée
$t < 0.85$	Passage de pérovskite à fluorine
$0.85 < t < 0.9$	Orthorhombique
$0.9 < t < 1$	Rhomboédrique
$t = 1$	Cubique
$1 < t < 1.06$	Hexagonale

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion – cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence de l'électronégativité.

$$\delta = \frac{X_{A-O} - X_{B-O}}{2} \quad (\text{Equation I.2})$$

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.

Il faut noter que dans notre cas (surtout pour les composés substitués), l'utilisation des rayons ioniques n'est pas vraiment fiable. En fait, pour beaucoup de cations ainsi que d'anions les valeurs de rayons ionique de Shannon et Prewitt représentent un modèle de sphères dures qui n'arrive pas bien prendre en compte tous le facteur qui les influencent comme la distorsion de polyèdres de coordination, la présence des lacunes, la covalence des liaisons ou leur caractère métallique. Les quantités pertinentes dans cette situation sont plutôt les distances interatomiques obtenues par analyse cristallographique du composé.

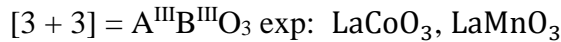
La structure pérovskite ABO_3 est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites **A** et **B** dès lors que l'ion A^{m+} est un métal alcalin, alcalino-terreux ou un élément de terres rares, et B^{n+} un cation de la famille des métaux de transition. Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple (A^{m+} , B^{n+}) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications.

D'une part, la somme des nombres d'oxydation **m** et **n** des cations doit être égale à **+6** pour que la charge du composé soit globalement nulle, d'autre part, l'encombrement des ions dans la structure nécessite que les rayons ioniques des cations soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite. Le cation de plus petite taille (B^{n+}) est placé au sommet d'un cube dont les anions O^{2-} occupent le centre des arêtes et le cation A^{m+} le centre du cube. Les coordinences des ions O^{2-} et B^{n+} sont de 6 alors que le cation A^{m+} est placé dans la cavité cuboctaédrique en coordinence **12**.

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de propriétés conduction (isolant, conduction ionique, semi conduction électronique ou supraconduction), piézo et ferroélectricité, ferromagnétisme et magnéto résistivité et catalyse de réactions à moyennes et hautes températures [10].

I.2.4. Aspects stoechiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Seuls 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 : $A_{1-x} A'_x BO_3$, $AB_{1-x} B'_x O_3$, $A_{1-x} A'_x B_{1-y} B'_y O_3 \dots$ etc.

I.3. La non-stoechiométrie dans la structure cristalline

Il existe différents types de défauts dans les structures pérovskites. La non-stoechiométrie peut être définie comme un défaut ponctuel : lacunes cationiques sur les sites A, B ou anioniques [11,12]. Dans un cristal parfait, tous les atomes devraient occuper leurs positions idéales dans le réseau mais une telle situation ne peut exister qu'à la température du zéro absolu 0°K. Au-dessus de cette température, la structure compacte des défauts, peut-être des défauts étendus tels les dislocations et les joints de grains qui influent beaucoup sur la résistance mécanique du matériau.

La conductivité de certains semi-conducteurs est entièrement due aux impuretés chimiques dans le cristal (ou dopage). La couleur de nombreux cristaux provient des imperfections. La luminescence des cristaux est presque toujours liée à la présence de défauts. La diffusion des atomes peut être considérablement accélérée par les impuretés ou les défauts. Les propriétés mécaniques et plastiques sont en général contrôlées aussi par les défauts [8].

I.3.1. Défauts dans la structure pérovskite

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

I.3.1.1. Description des défauts dans les cristaux

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

I.3.1.2. 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 (vacance); 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.

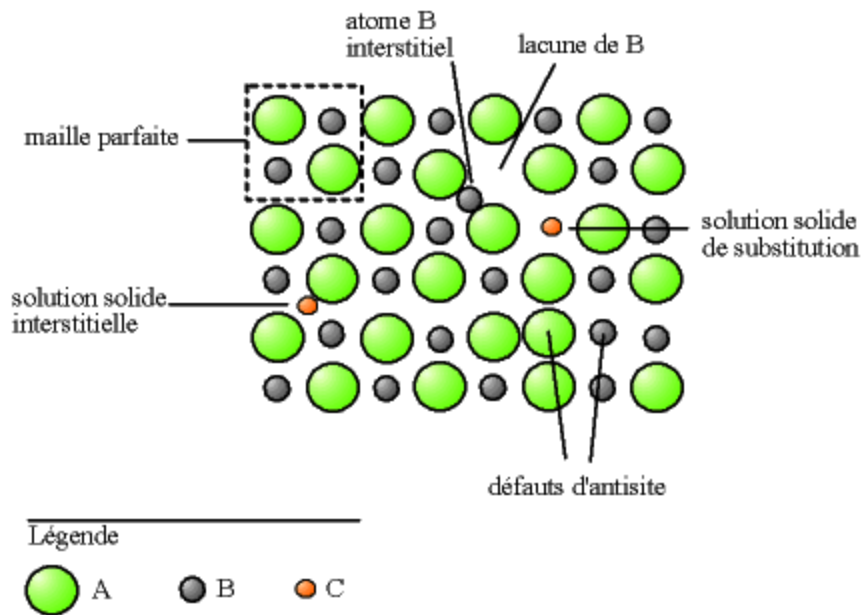


Figure I.2 : Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.

I.3.1.3. 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.3).

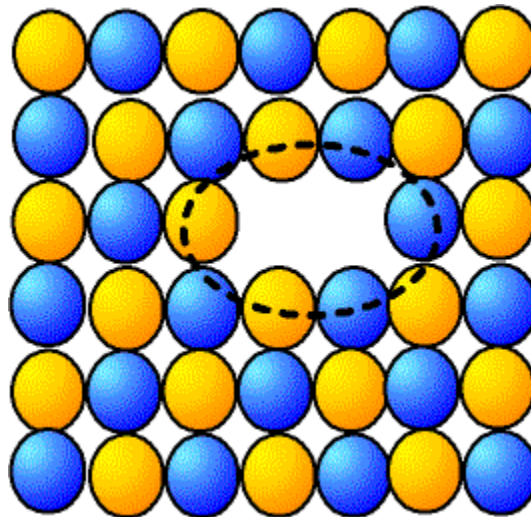


Figure I.3 : Image d'un défaut de Schottky.

- ❖ **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.4) [13].

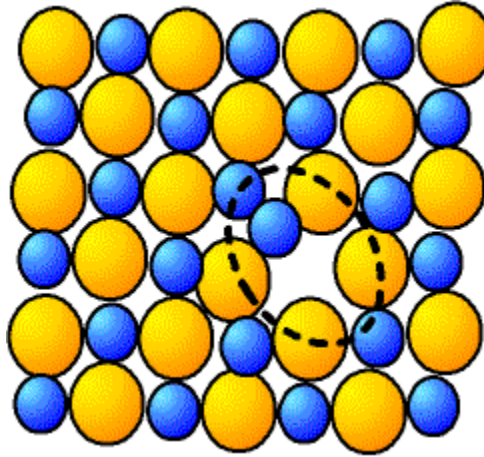


Figure I.4 : Image d'un défaut de Frenkel.

I.4. Travaux antérieurs

Le composite $SrCoO_{3-\delta}$ est un composé parent important pour le développement d'une série de matériaux fonctionnels. En fonction de la température de fonctionnement, de la pression partielle d'oxygène de l'environnement, de l'historique thermique et du procédé de synthèse, la cobaltite de strontium présente une pérovskite hexagonale de type 2-H, une brownmillerite ordonnée par une vacance en oxygène, une pérovskite rhomboédrique ou une structure de pérovskite cubique. Une autre étude a révélé que la structure de phase et la conductivité électrique de l'oxyde de $SrCoO_{3-\delta}$ étaient étroitement liées à la teneur en oxygène du composite. Ces oxydes complexes peuvent être correctement modifiés par la substitution partielle d'atomes aux sites A et / ou B, ce qui peut affecter fortement leurs propriétés physiques. En effet, selon le composant et le niveau de dopage, le matériau peut présenter des propriétés ferromagnétiques ou thermoélectriques et des propriétés électrochimiques. L'oxyde $SrCoO_{3-\delta}$ dopé avec divers ions métalliques tels que Nb, Sc, Sb, Ca et Fe, Ce et Fe [14]. La figure I.5 représente la structure de l'oxyde $SrCoO_3$ [15].

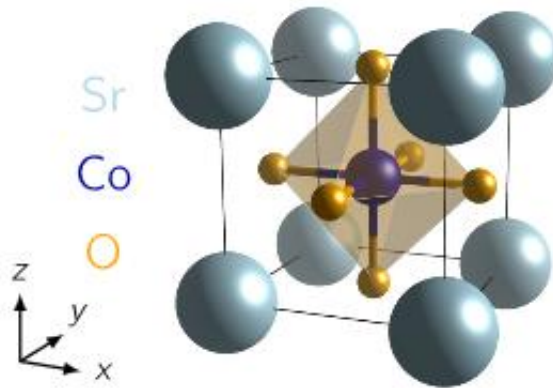


Figure I.5 : Structure de l'oxyde $SrCoO_3$.

Dans le système $SrCoO_{3-\delta}$, les premières études de l'effet de δ sur la structure ont été réalisées par Takeda et al [6]. Ils ont synthétisé plusieurs phases avec des stoechiométries intermédiaires entre $SrCoO_{2.29}$ et $SrCoO_{2.8}$. Ils rapportent que la phase pérovskite cubique est la seule phase présente jusqu'à $\delta = 0.3$ c'est-à-dire $SrCoO_{2.7}$. De plus, la brownmillerite a un domaine d'existence pour des valeurs $0.48 > \delta > 0.52$. Entre les deux, les auteurs observent un domaine biphasique.

Le complexe oxyde $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ est un conducteur mixte ionique-électronique à structure pérovskite cubique dans des conditions ambiantes. Les conducteurs électroniques mixtes ioniques peuvent être utilisés comme membranes pour séparer l'oxygène d'autres gaz et comme cathodes dans les piles à combustible à oxyde solide. La pérovskite $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ souffre d'une stabilité limitée dans un environnement réducteur. L'augmentation de la concentration des lacunes en oxygène entraîne leur mise en ordre, ce qui a un effet négatif sur la mobilité de l'oxygène et introduit des contraintes mécaniques indésirables [16].

I.5. Propriétés et applications des matériaux pérovskites

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 supraconductrices 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, 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 renversé par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO_3 et PZT [17].

Ces matériaux très promoteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustibles. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés [18].

I.5.1. Les matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes; d'autre part, la bande de Conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon. La bande interdite ou « gap » correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électronvolt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence (figure I.6) [8].

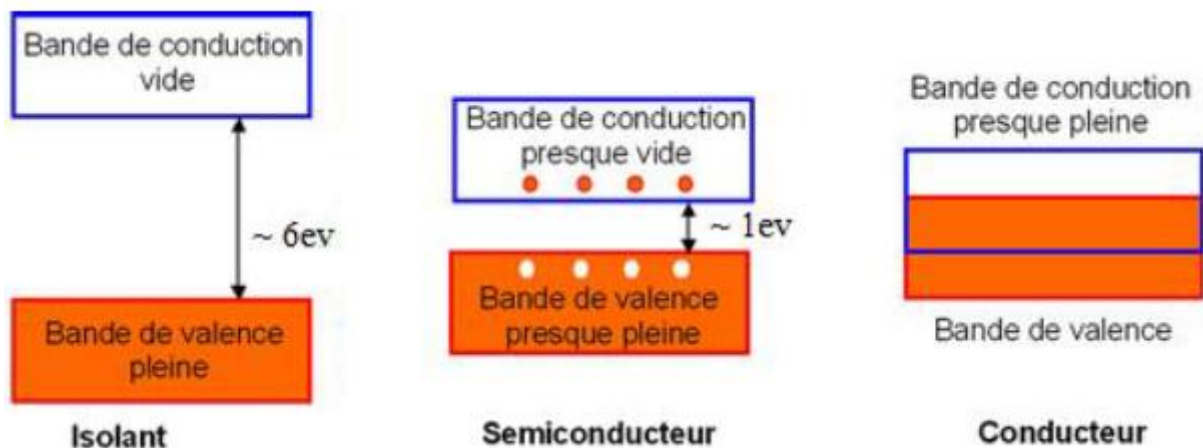


Figure I.6 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semiconducteurs, et conducteurs.

I.5.2. Les piles à combustible

L'intérêt grandissant pour le respect de l'environnement et la vision des stocks limités des énergies fossiles nous poussent à rechercher d'autres sources de production d'énergie et à perfectionner celles déjà existantes comme l'énergie créée par les piles à combustible.

En effet, les piles à combustible sont très intéressantes, parce qu'elles présentent les caractéristiques suivantes :

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

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

Les piles à combustible ont beaucoup d'avantages, par rapport aux systèmes conventionnels de production d'énergie électrique, comme la forte efficacité de conversion, qui est relativement indépendante de la taille, aussi bien que la compatibilité environnementale [13].

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 alcalines AFC (Alkaline 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 oxyde solide SOFC (Solid Oxid Fuel Cells)
- La pile à combustible à électrolyte solide (SOFC) est celle destinée à la cogénération (fabrication simultanée de chaleur et d'électricité).

La pile à électrolyte oxyde solide (SOFC) est celle qui débite les plus fortes puissances électriques. De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux [19].

I.5.2.1. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

I.5.2.1.1. Principe de fonctionnement

La fonction principale de l'électrolyte de la pile à combustible à oxyde solide est de permettre le passage des ions entre la cathode et l'anode. Par conséquent et de manière générale, l'électrolyte d'une pile à combustible devra être un conducteur ionique d'un des éléments présents dans le combustible ou l'oxydant. En d'autres mots, l'espèce conductrice au sein de l'électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide devra découler des réactions électrochimiques issues soit de l'hydrogène soit de l'oxygène. La génération actuelle de piles peut être classée en deux types :

- celles basées sur les électrolytes conducteurs en proton H^+ .
- et celles basées sur les électrolytes conducteurs en anions oxygène O^{2-} [20].

Le rôle d'une pile SOFC est de convertir l'énergie chimique de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique. Le principe de fonctionnement est schématisé sur Figure I.7.

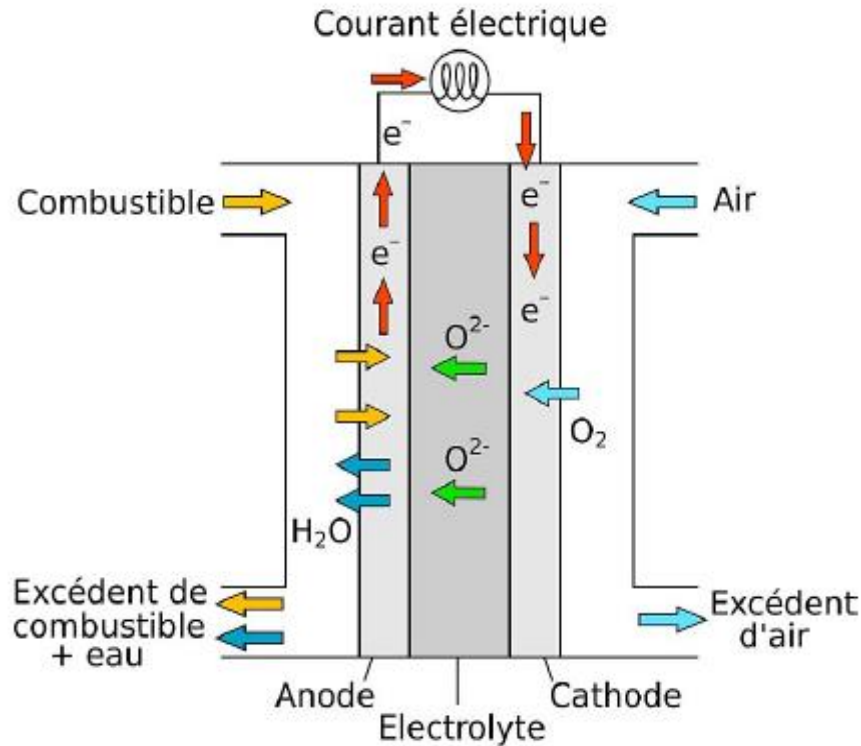


Figure I.7 : Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC.

Pour ce type de pile, l'hydrogène et l'oxygène sont séparés dans deux compartiments différents anodique et cathodique respectivement. L'oxygène provenant du compartiment cathodique est réduit en ions O^{2-} à la cathode suivant la réaction suivante :



Afin de fermer le circuit, les ions O^{2-} vont se recombiner avec le dihydrogène gazeux provenant du compartiment anodique produisant ainsi de l'eau et permettant également la circulation des électrons [21]:



Bibliographie

- [1] A. BENAICHA. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2018).
- [2] K. ADAIKA. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2015).
- [3] R. Kamel. Thèse doctorat, université Mentouri de Canstantine, (2008).
- [4] L. DJOUDI. Thèse doctorat. université Mohamed Khider de Biskra, (2016).
- [5] L. G. Tejuca and J. L. G. Fierro, Marcel Dekker, New York, (1993).
- [6] L. S. Cavalcante, V. S. Marques, J. C. Sczancoski, M. T. Escote, M. R. Joya, J. A. Varela, M. R. M. C. Santos, P. S. Pizani and E. Longo, Chemical Engineering 143 299-307, (2008).
- [7] H. LIDJICI, Thèse doctorat, université de Toulouse, (2011).
- [8] I. CHADLI. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2017).
- [9] V. M. Goldschmidt, Geochemistry, Ed. Ely House, London: Oxford University Press (1958).
- [10] Smyth, D. M. Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater, 18, 1-3(1989) 355-375.
- [11] J. Frenkel. Physical-Review, 54(1938) 647.
- [12] W. Schottky and C. Wagner. Z. Physik. Chem. B, 11(1930) 63.
- [13] S. Makhloufi. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2016).
- [14] S. Makhloufi, M. Omari. AMSE JOURNALS-AMSE IIETA,78; 116-124, (2017).
- [15] Y. Teraoka, H M .Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe. Chem. Lett. 11, 1743–1746, (1985).
- [16] S V. Rompaey, W. Dachraoui, S. Turner, O Yu. Podyacheva, TanI H, Verbeeck J, Abakumov A et Joke Hadermann J. Z. Kristallogr. 228, 28-34, (2013).
- [17] F. SAOULI. Mémoire Master, université Mohamed Khider de Biskra, (2012).
- [18] A. Reller, T. Williams. Chemistry in Britain, 1227-1230 25[12] (1989).
- [19] J. Fouletier, P. Fabry et M. Kleitz, Journal of Electrochemical Society, 123p.165, (1976).
- [20] R. BENAKCHA. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2017).
- [21] B Thibault. Thèse doctorat, université Rennes 1, (2014).

Chapitre II
Techniques
expérimentales de
synthèse et de
caractérisation



Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation

II.1. Introduction

Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes. Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de synthèse, en deuxième lieu aux techniques de caractérisation.

Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories :

- La synthèse par la méthode solide,
- La synthèse par la méthode humide.

II.2. Techniques expérimentales de synthèse

II.2.1. Synthèse à l'état solide (céramique)

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 [1]:

- La lenteur des réactions à l'état solide, le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique,
- Elle met en jeu de haute température qui nécessite des grandes quantités d'énergie,
- L'hétérogénéité de composition du produit final.

a) Matières premières :

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

b) Mélange, broyage :

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

c) Calcination :

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

d) Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [2].

II.2.2. Synthèse à l'état humide

La synthèse par voie humide est très développée ces dernières années. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

- Le mélange de précurseur à décomposer,
- L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination.

Parmi les procédés les plus courants citons la synthèse par la co-précipitation et la synthèse solgel.

II.2.2.1. Co-précipitation

La co-précipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. 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 d'hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Une fois séché, le précipité amorphe est ensuite calciné jusqu'à obtention de la phase pérovskite. Cette méthode permet l'obtention de cristaux très fins [3].

Les avantages et les inconvénients par rapport aux autres techniques : Les avantages et inconvénients de la méthode co-précipitation sont résumés dans le tableau II.1[4,5].

Tableau II. 1 : Les avantages et les inconvénients de la méthode co-précipitation.

Les avantages	Les inconvénients
Homogénéité du mélange des sels obtenus lors de la précipitation,	Le coût élevé de synthèse,
Contrôle de la morphologie des produits,	La gamme de valeur du pH doit être extrêmement commandée afin de précipiter les constituants,
Obtention d'une surface spécifique de produits importante,	Il faut contrôler à chaque fois la valeur exacte de pH de la solution,
Nécessitant pas de solvant organique,	Les réactions chimiques sont très compliquées.
Faible traitement thermique.	-

II.2.2.2. La méthode solgel

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', es 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 [6].

Le mot sol-gel est composé de *sol* qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide. Le mot *gel* signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère [7]. Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : Obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.
- **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.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. Les matériaux préparés par cette méthode présentent une grande pureté chimique, une très bonne homogénéité, une haute densité, de grande surface spécifique. La taille de grain peut être inférieure à 10 nm et des températures d'élaboration faibles [8].

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, ... [6].

II.2.2.2.a-Principe

Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus solution- gélification; cela consiste à réaliser une solution stable (*le sol*) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (*le gel*) au sein de laquelle réside le solvant initial. Les étapes principales dans une synthèse sol- gel sont représentées sur la (figure II .1). Il existe plusieurs paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel : La température, les produits de départ (Nitrate), le solvant et la dilution [9,10].

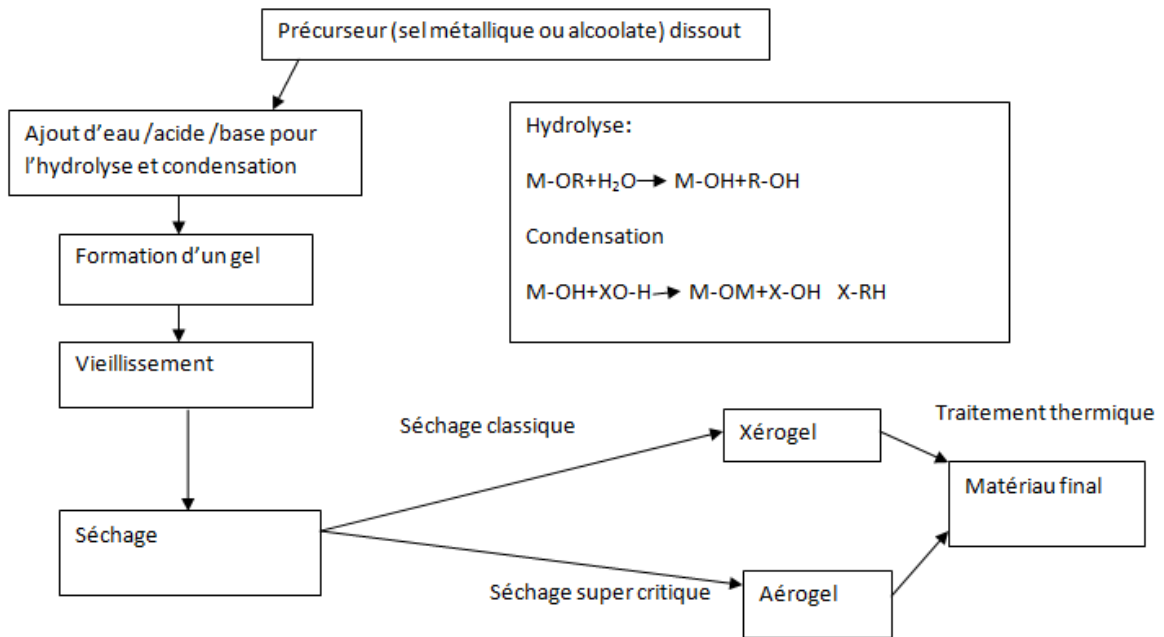


Figure II.1 : Schéma général de la synthèse Solgel.

Les Avantages et les inconvénients du procédé Solgel : Ce procédé présente plusieurs avantages et inconvénients, quelques exemples sont présentés dans le Tableau II.2 ci-dessous [11] :

Tableau II. 2 : Les avantages et inconvénients du procédé Solgel.

Les avantages	Les inconvénients
La préparation des matériaux à basse température,	Le coût élevé pour la majorité des précurseurs (nitrates métalliques),
Le contrôle facile de la cinétique des processus (donc de la structure et de la composition),	Le temps du procédé est long,
La haute pureté,	La production est volatile (dégagement des gaz nocifs comme CO, NO, ...),
L'homogénéité des produits finaux (car les réactifs sont mélangés aux niveaux moléculaires),	-
La fabrication des matériaux à différentes formes physiques.	-

II.3. Techniques expérimentales de caractérisation

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Dans ce qui suit nous allons rappeler les principes de fonctionnement de quelques méthodes en indiquant les conditions de mesure pour chaque méthode.

II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

II.3.1.1. Principe de la méthode

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

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

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (\text{Equation.II.1})$$

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

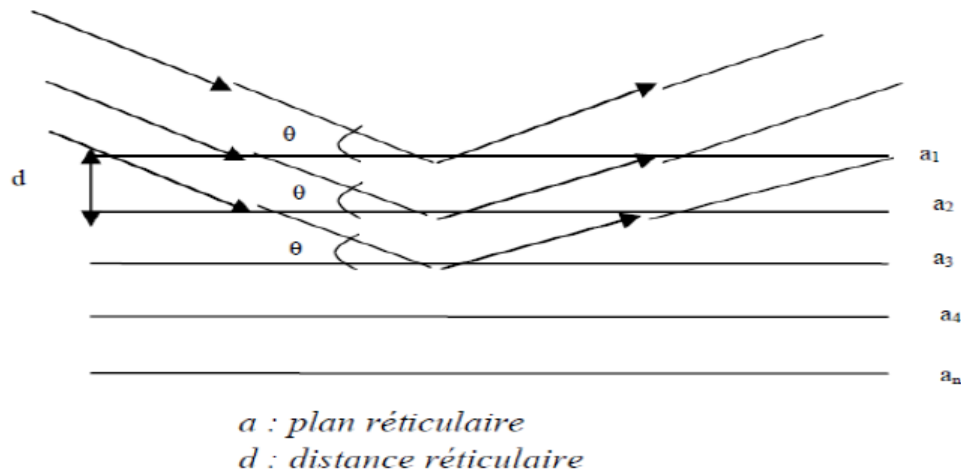


Figure II.2 : Principe de la loi de Bragg.

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

II.2.1.2. Appareillage

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type **D8 Advance Bruker AXS**, de l'**université de Biskra** (figure II.3). Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements $K\alpha 1$ ($=11\text{\AA}$) et $K\alpha 2$ ($= 12\text{\AA}$), elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de KV avec une intensité de mA.

Le diffractomètre est muni de fentes de divergence et d'anti-diffusion programmables et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet d'éliminer la contribution de la fluorescence et du rayonnement $K\beta$ [12].



Figure II.3 : diffractomètre de type D8 Advance Bruker.

L'interprétation des spectres DRX a été faite à l'aide du logiciel **X-Pert HighScore** de PANalytical muni d'une base de données. Ce logiciel permet de visualiser à la fois les spectres DRX des échantillons avec ceux des standards. De plus, avec ce logiciel, les positions et les largeurs à mi-hauteur des principaux pics enregistrés ont été déterminées. Ces paramètres permettent par la suite de calculer la taille des cristallites à l'aide de la formule de Scherrer et la micro-contrainte à l'aide de l'analyse de Williamson-Hall.

II.2.1.3 Analyse des spectres de diffraction de rayons X

Une analyse soignée des diffractogramme permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé.

1. **La position :** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et calcul de ses paramètres de maille ;
2. **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.
3. **L'intensité relative :** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [13].

II.2.1.4 Calcul de la taille moyenne des cristallites

Méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2-100 nm, considérant que les cristallites en une forme sphérique. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les pérovskites, la figure II.4 simplifier cette méthode. Des plus, elle est simple et rapide à mettre en œuvre. La formule de Scherrer s'écrit :

$$D_{hkl} = 0.9 \lambda / (b \cos\theta) \quad (\text{Equation.II.2})$$

D_{hkl} : taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å,

b : largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian,

θ : Angle de Bragg,

λ : longueur d'onde du rayonnement = 1,54060 en Å[14].

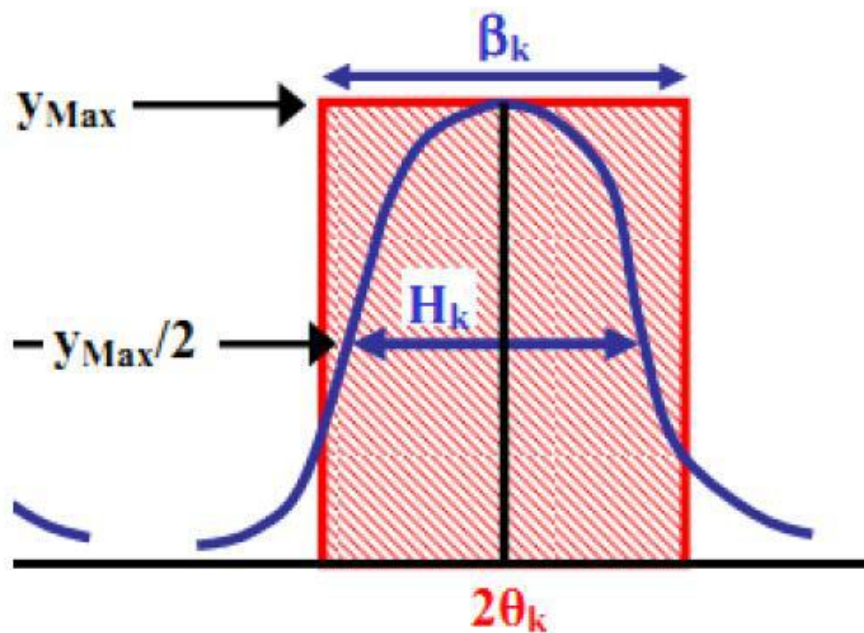


Figure II .4 : Schéma représente une raie de diffraction.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc. Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. L'image résultante est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon.

La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image [15,16].

II.2.2.1. Principe de MEB

1. Des électrons produits par l'émission thermique d'un filament chauffant, en tungstène; puis les électrons seront accélérés sous l'effet d'une haute tension allant jusqu'à 40KV,
2. Les électrons traversent le canal du vide du microscope et est focalisé par un ensemble des lentilles électromagnétiques pour contrôler la direction des électrons,
3. Les trous sur la longueur du canal pour but de contrôler la largeur de faisceau des électrons,
4. À l'intérieur de la chambre de MEB sous vide les électrons vont subi des collisions avec la surface de l'échantillon conduisant à l'Emission des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés et ce afin de donner une image de la surface d'un trois dimension et aussi les rayons X, qui ont un rôle important dans l'analyse qualitatif et quantitatif,
5. Chaque signal sera détecté par un détecteur qui sera analysé et traité, et l'apparence de l'image pour les deux signaux (électrons secondaires et de diffusion des électrons) ou

d'une spectrale avec les rayons x, la figure II.6 représente la mécanique d'émission des électrons [17].

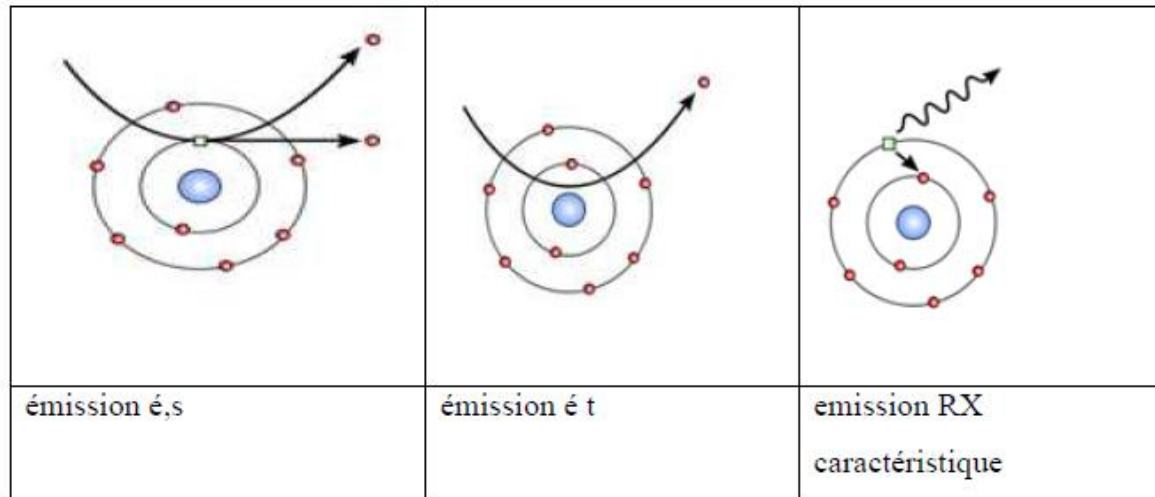


Figure II .5: Mécanismes d'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et les rayons x.

II.2.2.2 Appareillage

Le microscope électronique à balayage (XL30-Philips) utilise un faisceau électronique très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène et accéléré par un système de lentilles de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire E_p variant entre 0 et 100 keV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif). Avant de parvenir à la surface de l'échantillon sous forme d'une sonde électronique de taille Φ très réduite, le paramètre Φ est très important dans la mesure où il permet la définition de la résolution spatiale du microscope. Dans des conditions optimales de fonctionnement de l'appareil il peut atteindre quelques nanomètres [18]. Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type **JSM.6390LV** (Figure II.6).



Figure II.6 : Microscopie Electronique à Balayage MEB.

II.3.3. Spectroscopie InfraRouge

La spectroscopie infra rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [18].

Le but principal de l'analyse spectroscopie infrarouge IR est de déterminer les groupes fonctionnels chimique dans l'échantillon par l'identification, basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques.

Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

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

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

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 k bars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre [6].

II.3.3.1. Appareillage d'IR

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400S (Figure II.7) qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra.

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

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 110°C , car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature [19].



Figure II.7: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S

Bibliographie

- [1] L. Smart et E. Moore Introduction à la chimie du Solide, Masson Paris (1997).
- [2] A. Aydi. Thèse doctorat, université de Bordeaux 1, (2005).
- [3] B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan. Ed Plenum press New York, (1982).
- [4] M. Nazari, N. Ghasemi, H. Maddah, M.M. Moltagh, J. Nanostruct. Chem. 4, 99, (2014)
- [5] L.P. Rivas-Va`zqueza, J.C. Rendo´n-Angeles, J.L. Rodri`guez- Galicia, K. Zhub, K. Yanagisawa, J.Solid State Ionics 172, 389, (2004).
- [6] S. Makhloufi. Thèse de doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2016).
- [7] M. Diafi. Thèse de Doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2013).
- [8] M. yoshimura, j. livage, j. material research society bulletin, 25, 12 (2000).
- [9] J. Brinker, G. W. Scherer. Academic Press, (1990).
- [10] L. C. Klein. Kluwer Acaemic publishers, (1993).
- [11] G.Ertl, H.Knözinger, F.Schüth, J. Weitkamp. WILEY-VCH; Vol. 1, p 3867 (2008).
- [12] O. Ben Mya. Thèse de doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2015).
- [13] W. Khaiat. Mémoire de master, université Mohamed Khider de Biskra, (2017).
- [14] Q. Borg, E. Blekkan, al., Topics in Catalysis. 45: (1), 39-43,(2007).
- [15] Y.Zupei, C Yunfei, Z Ximei, Q Jian, Z Kun, Materials Letters 59 2790-2793, (2005).
- [16] K. Pichen, C Lei, X Zhang, J. Wang, Materials Science and Engineering B99487-490, (2003).
- [17] F. Mecheri. Master académique, université Kasdi Merbah de Ouargla, (2014).
- [18] M.J. Graves and SL. HENDRIX (W.P.) ORR (C), (1972).
- [19] A. BENAICHA. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2018).

Chapitre III

Synthèse et techniques de
caractérisation de l'oxyde



Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde $SrCo(1-x)Fe(x)O_3$

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse par voie solgel « citrate » des poudres de composition $SrCo(1-x)Fe(x)O_3$ d'où ($x=0, 0.2, 0.3$). La synthèse par voie solgel a été utilisée car elle donne des poudres de taille très fine, de bonne homogénéité et, de bonne surface spécifique.

- La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse de la poudre $SrCo(1-x)Fe(x)O_3$ par voie solgel.
- La seconde partie, décrit les différentes techniques de caractérisation tels que :
 - L'analyse par diffraction des rayons X (DRX),
 - L'analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR),
 - L'analyse de la microstructure des matériaux a été réalisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie aux rayons X (EDX).

III.2. Synthèse de l'oxyde $SrCo(1-x)Fe(x)O_3$ Par voie sol-gel

III.2.1. Méthode de synthèse

La méthode solgel a été utilisée pour synthétiser le composé $SrCo(1-x)Fe(x)O_3$. Elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons. Les précurseurs utilisés sont des nitrates (nitrates de Strontium, nitrates de cobalt et nitrates de Fer), les nitrates de $[Sr(NO_3)_2]$, $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ et $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ sont mis en solution dans l'eau distillée. Les quantités choisies des sels précurseurs pour 0.01 mole de solide sont résumées dans le tableau III.1.

Les solutions correspondantes sont ensuite mélangées, puis la solution est mise sous agitation thermique 75-85°C dans les proportions stoechiométriques puis on y ajoute une quantité connue d'agent de gélification [$C_6H_8O_7 \cdot 6H_2O$], jusqu'à l'obtention, après deux heures environ, d'un gel qui est ensuite séché en étuve pendant 24 heures à 110°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, puis calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à différentes températures de calcination (850°C, 950°C) afin d'obtenir la poudre cristallisée. La figure III.1 résumée procédé.

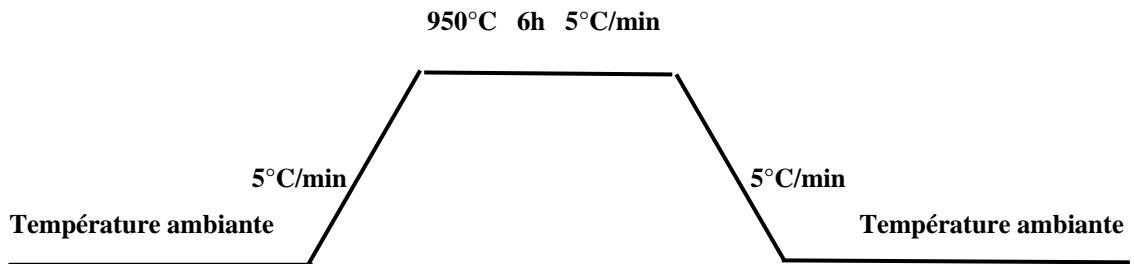


Tableau III.1 : Quantités des nitrates de métaux pour 0.01 moles d'oxyde.

Oxydes	$m_{Sr(NO_3)_2}$ (g)	$m_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$ (g)	$m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}$ (g)	$m_{C_6H_8O_7 \cdot 6H_2O}$ (g)
$SrCoO_3$	2.1164	2.9102	0	4.2028
$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	2.1164	2.3281	0.808	4.2028
$SrCo_{0.7}Fe_{0.3}O_3$	2.1164	2.0371	1.212	4.2028
$SrCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$	2.1164	1.7461	1.616	4.2028
$SrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$	2.1164	1.4551	2.020	4.2028

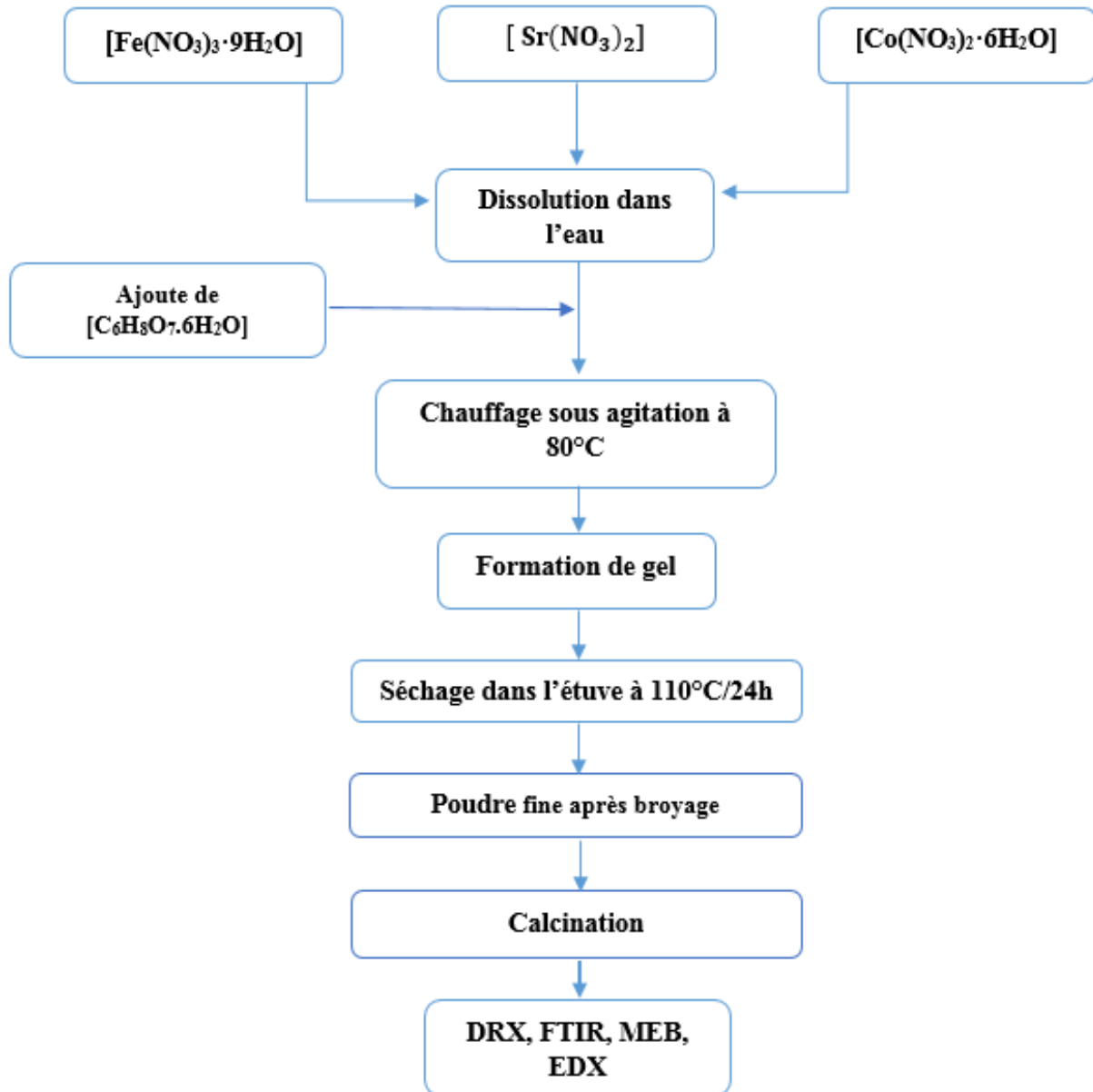


Figure III.1: Organigramme de synthèse des oxydes $SrCo(1-x)Fe(x)O_3$ par la méthode Solgel.

III.2.1.a. Synthèse de l'oxyde $SrCoO_3$ (synthèse 1)

La première étape pour la synthèse de l'oxyde $SrCoO_3$ non dopé par voie Solgel est la dissolution des composés dans l'eau afin d'obtenir des mélanges différents (Figure III.2).

On ajoute la solution d'acide citrique (mélange 3) goutte à goutte au mélange (1+2), la solution obtenue est mise sous agitation thermique 75-85°C pendant 2 heures, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (Gel) (Figure III.3). Le gel est placé dans l'étuve à 110°C pendant 24h.

Le précurseur obtenu ensuite broyé et calciné sous air pendant 6h à différentes températures (850°C, 950°C), la figure III.4 représente la synthèse de l'oxyde $SrCoO_3$.

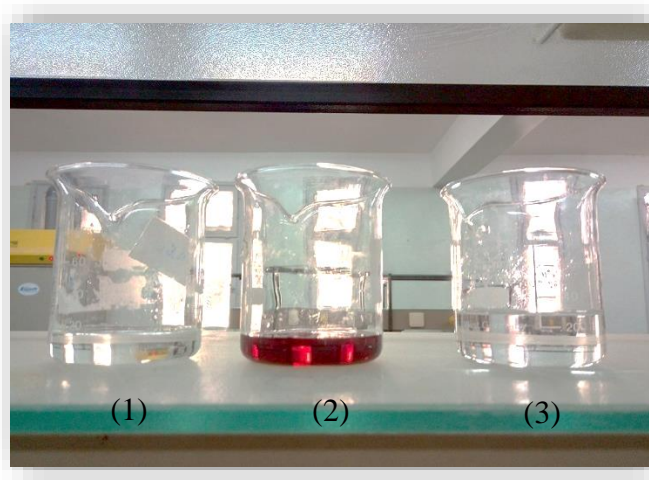
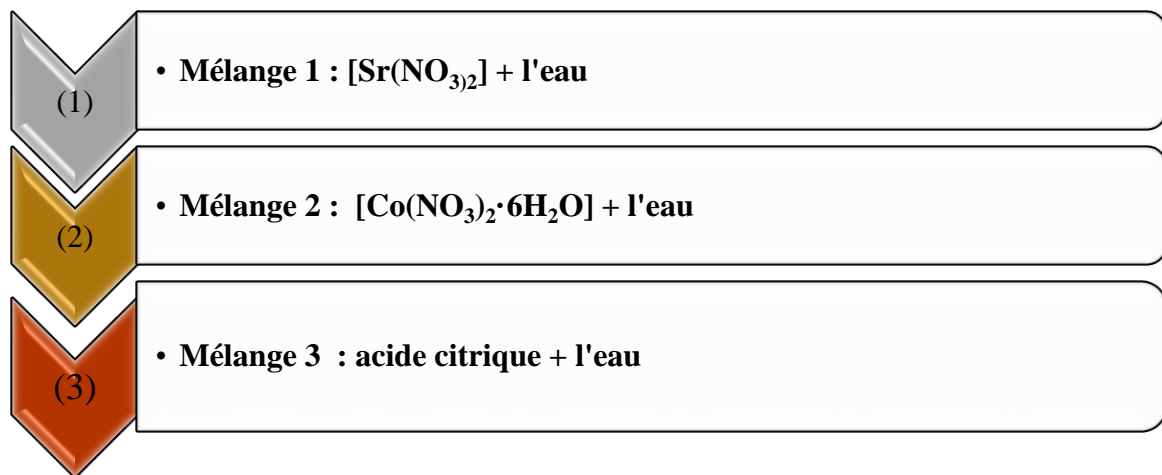


Figure III.2 : Les mélanges de synthèse 1.

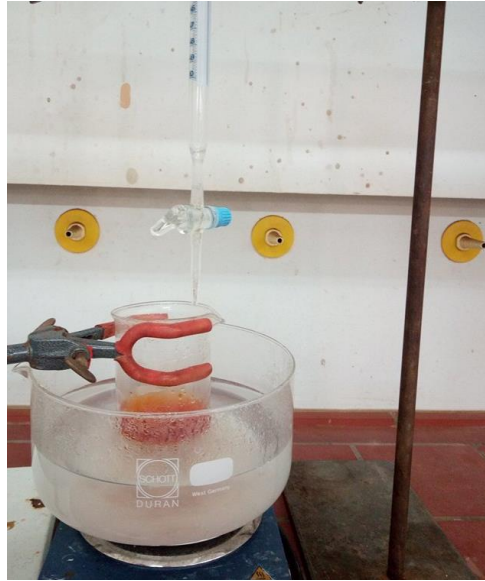


Figure III.3 : procédure de la formation du Gel.

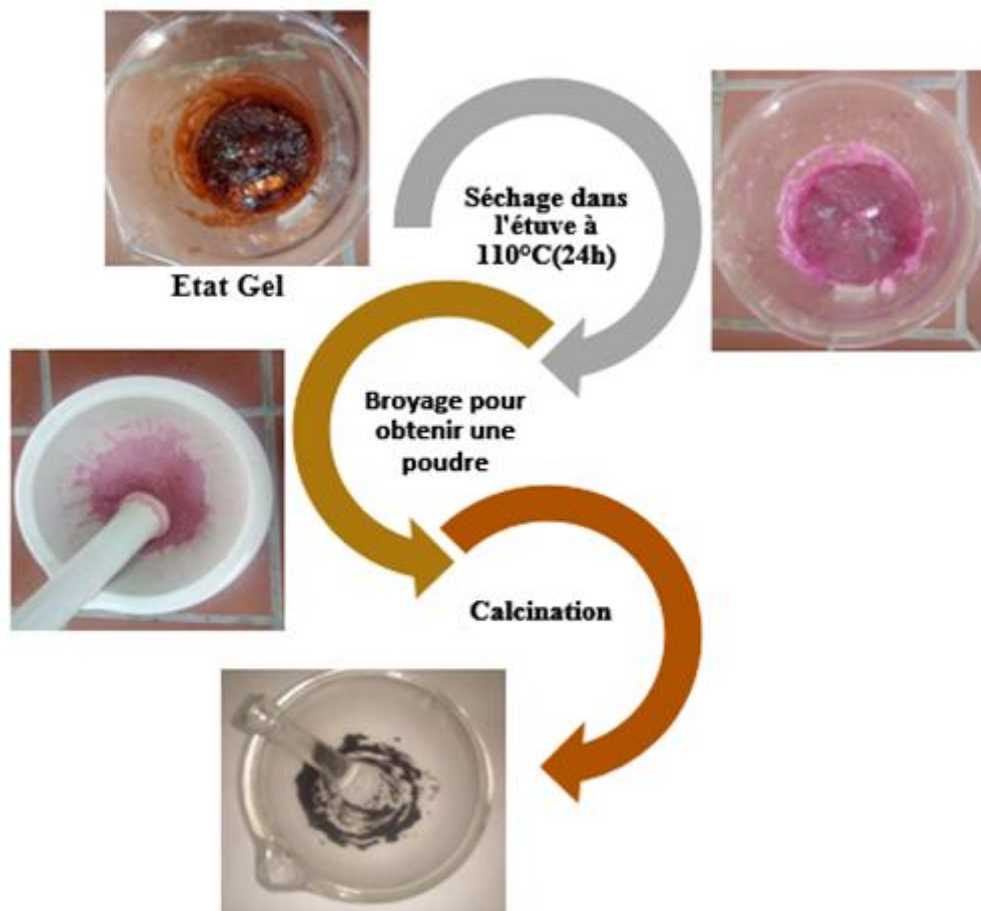


Figure III.4 : Schéma de la procédure du passage de l'état Gel à l'état solide de synthèse 1.

III.2.1.b. Synthèse de l'oxyde $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ (synthèse 2)

Différentes poudres précurseurs citrates de cobaltite de strontium dopés au fer ($x=0.2, 0.3$) ont été préparées par la méthode Solgel et calcinés à différentes températures ($850^\circ\text{C}, 950^\circ\text{C}$).

La première étape est la dissolution des composés dans l'eau afin d'obtenir des mélanges différents (Figure III.5) :

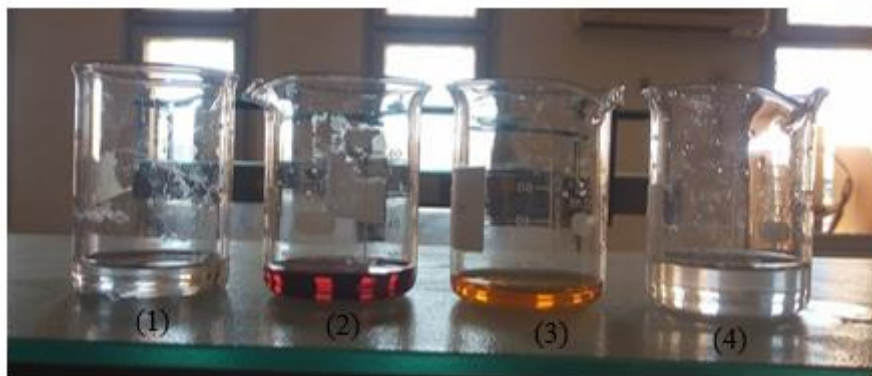
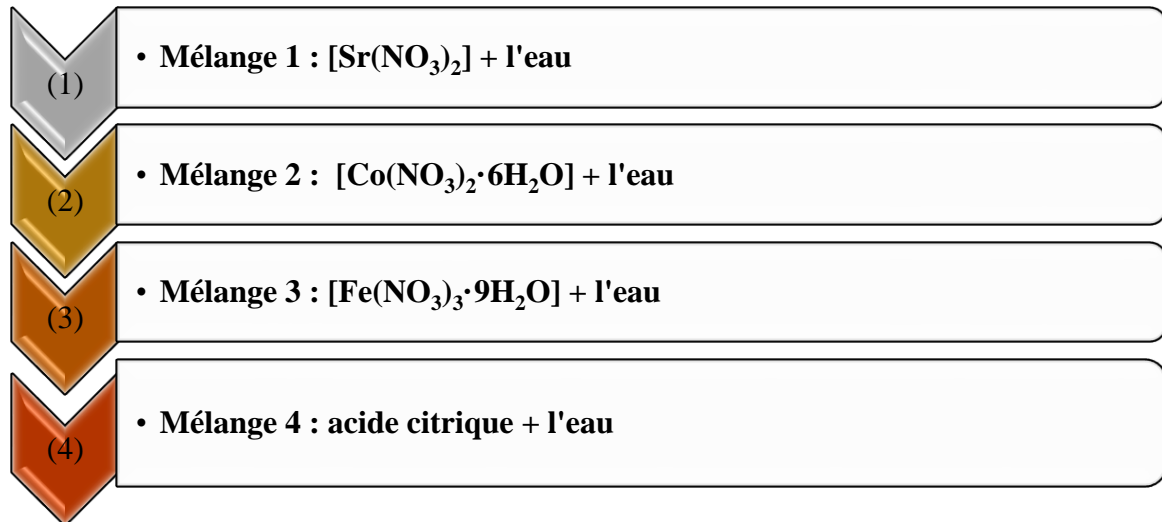


Figure III.5 : Les mélanges de synthèse 2.

On ajoute la solution d'acide citrique (mélange 4) goutte à goutte au mélange (1+2+3), la solution obtenue est mise sous agitation thermique $75-85^\circ\text{C}$ pendant 2 heures, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (Gel) (Figure III.6). Le gel est placé dans l'étuve à 110°C

pendant 24h. Le précurseur obtenu ensuite broyé et calciné sous air pendant 6h à différentes températures (850°C, 950°C) (Figure III.7).



Figure III.6 : procédure de la formation du Gel.

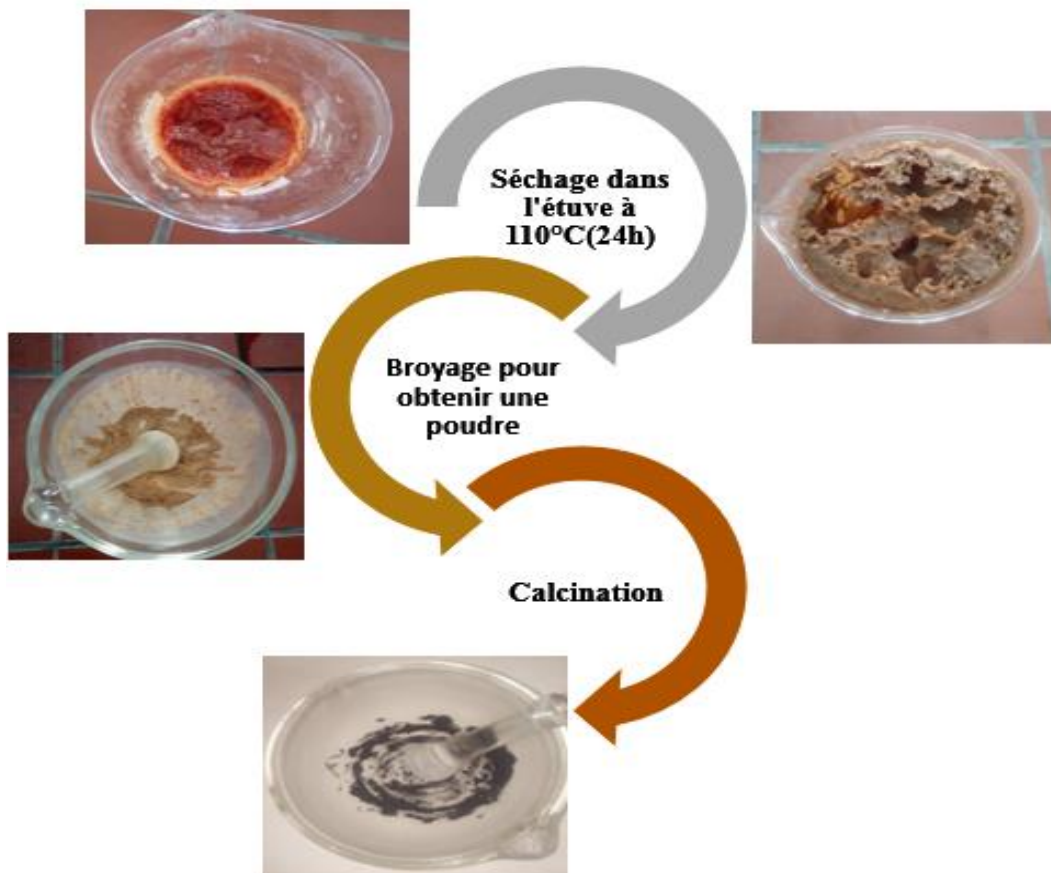


Figure III.7 : Schéma de la procédure du passage de l'état Gel à l'état solide de synthèse 2.

La figure III.8 représente les différentes poudres non calcinées préparées par la voie Sol-gel.

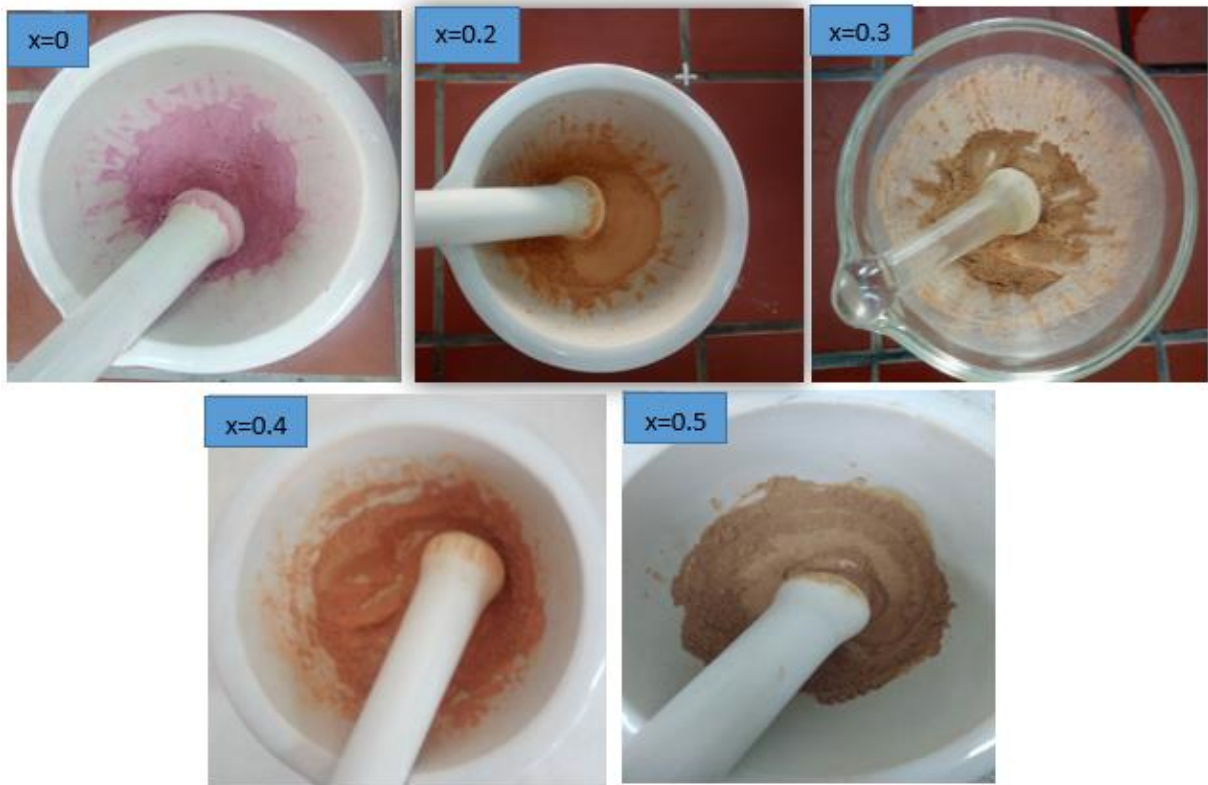


Figure III.8 : Poudres obtenues après le séchage pendant 24h à 110°C.

III.3. Méthodes de caractérisation des poudres $SrCo(1-x)Fe(x)O_3$

Les caractéristiques de la poudre $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ obtenue par le processus Solgel ont été réalisées par les méthodes suivantes :

III.3.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par DRX réalisées en première lieu pour vérifier la pureté de la phase des matériaux. La Figure III.9 représenter les diffractogramme de l'oxyde $SrCoO_3$ calcinée à différentes températures (850°C, 950°C), pendant 6h. Lors de la comparaisons des diffractogrammes de l'oxyde $SrCoO_3$ dopé et non dopé, calcinées à différents température 850°C et 950°C. On trouve que l'échantillon calcinés à 950°C montre un degré de cristallisation observé plus élevé par rapport aux autres échantillons calcinés à 850°C.

Après la calcination à 850°C (Figure III.10), le précurseur est un mélange contenant les carbonates de strontium $SrCO_3$ (Figure III.11) de structure cristalline Orthorhombique (PDF : 98-001-5195) et l'oxyde de cobalt CoO (Figure III.12) l'oxyde de cobalt CoO de structure cristalline Cubique (PDF : 98-006-1326).

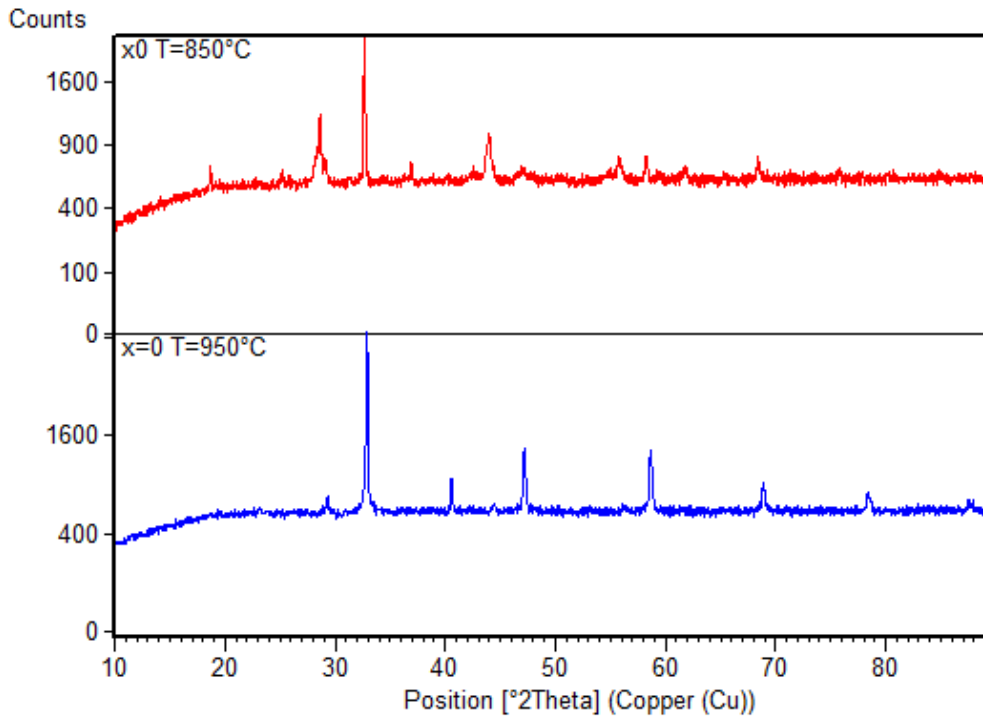


Figure III.9 : Diffractogrammes de la poudre $SrCoO_3$ calciné à différentes températures (850°C et 950°C).

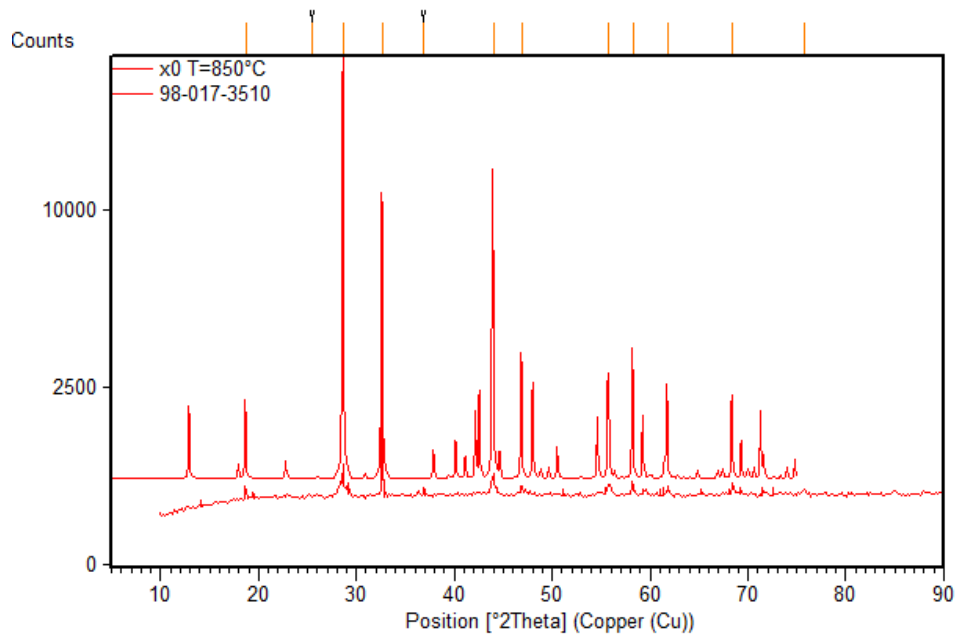


Figure III.10 : Diffractogrammes de la poudre $SrCoO_3$ calciné à 850°C.

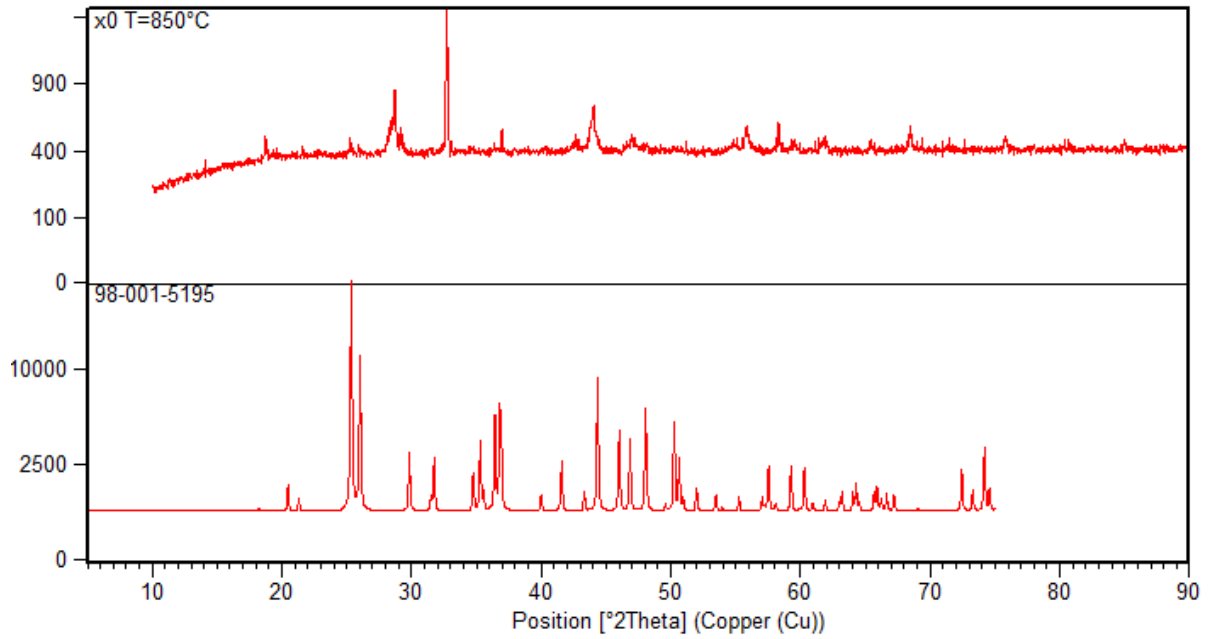


Figure III.11 : Comparaison de diffractogramme de $SrCO_3$ présent dans l'oxyde $SrCoO_3$ calciné à 850°C avec la fiche ASTM.

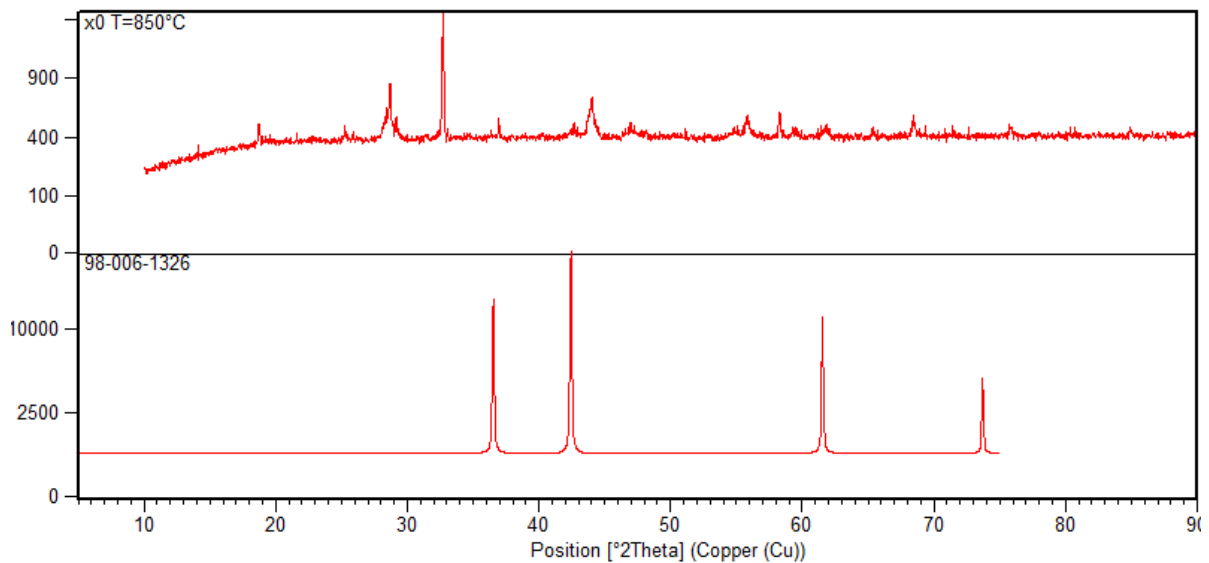


Figure III.12 : Comparaison de diffractogramme de CoO présent dans l'oxyde $SrCoO_3$ calciné à 850°C avec la fiche ASTM.

La figure III.13 représente le diffractogramme de l'oxyde $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ calciné à 850°C .

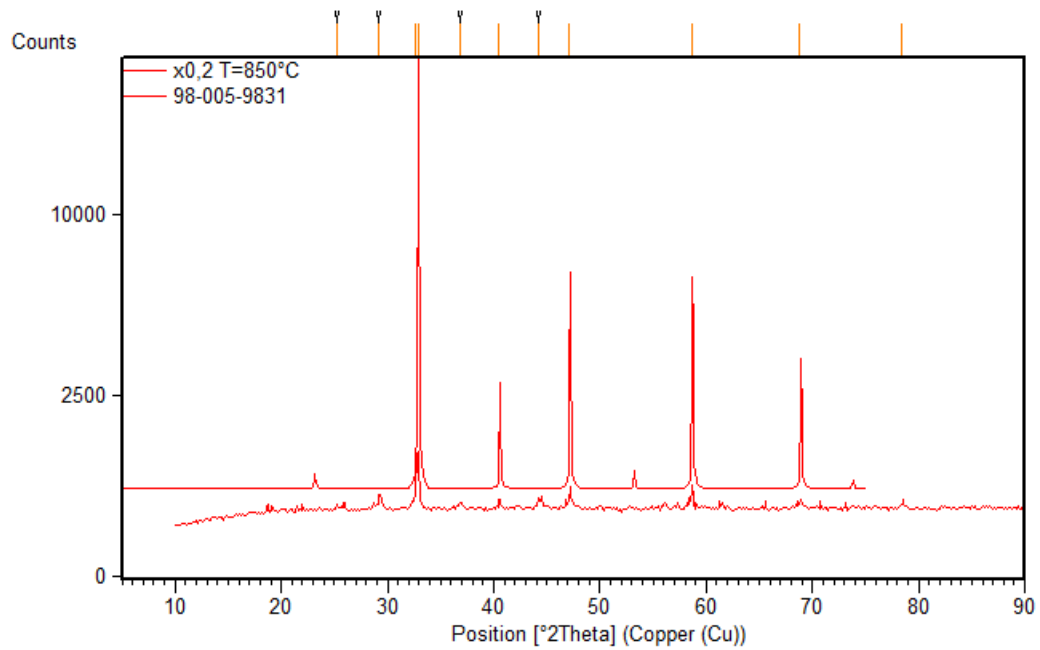


Figure III.13 : Diffractogrammes de la poudre $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ calciné à 850°C .

Avec l'augmentation de température de calcination à 950°C les pics de $SrCO_3$ et CoO disparaissent dans l'oxyde $SrCoO_3$.

Les figures : III.14, III.15 et III.16 représentent les diffractogrammes des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$) purs. D'où le traitement thermique à 950°C , les oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$) montrent une bonne cristallinité.

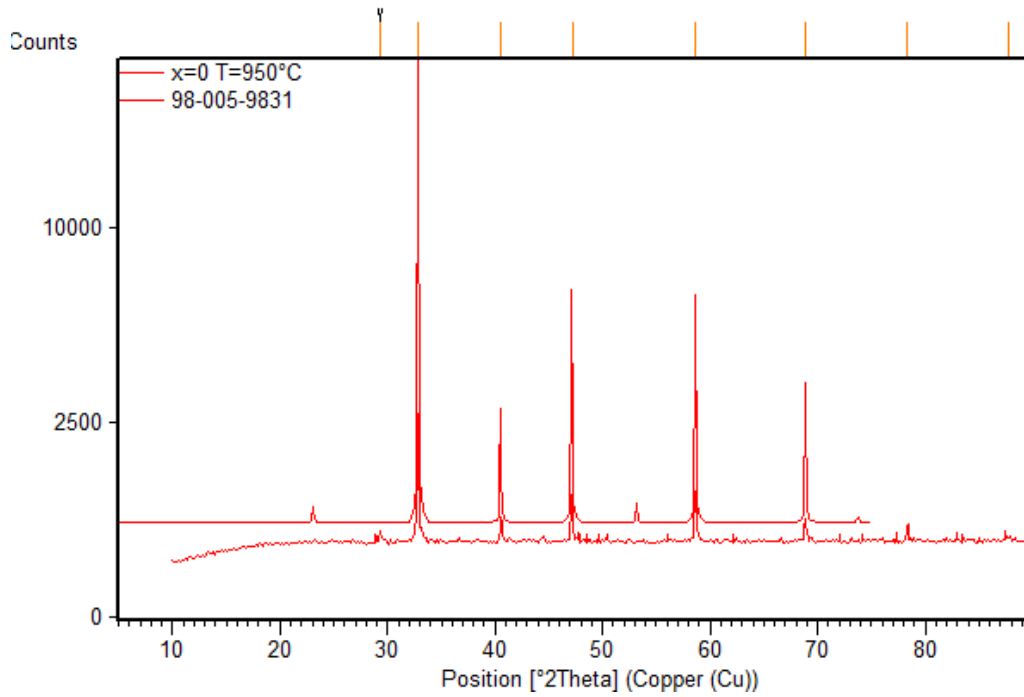


Figure III.14 : Diffractogramme de l'oxyde $SrCoO_3$ calciné à $950^\circ C$.

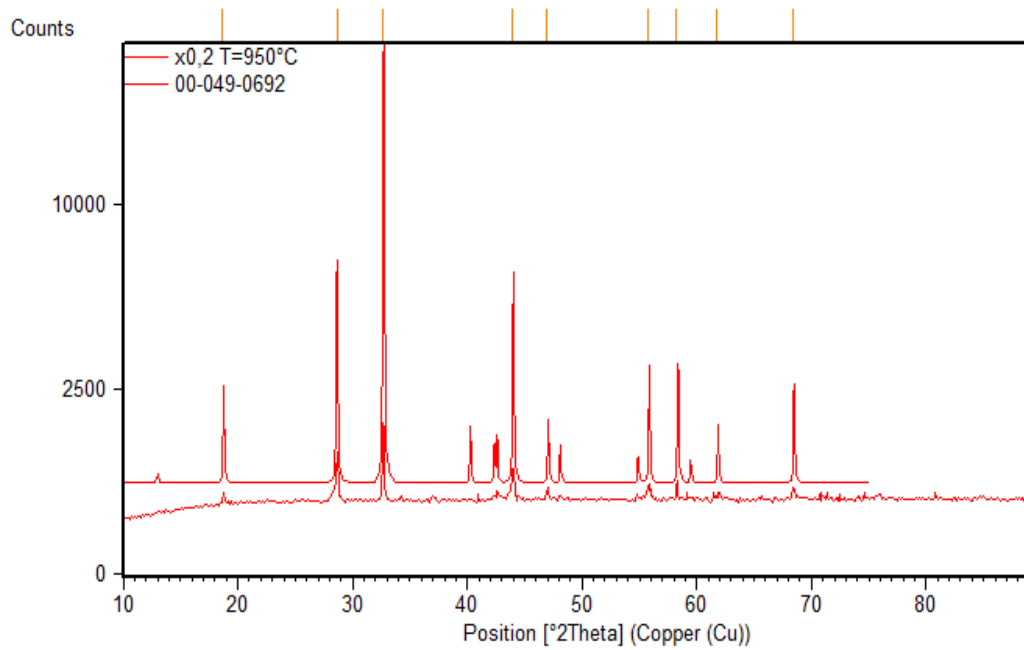


Figure III.15 : Diffractogrammes de l'oxyde $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ calciné à $950^\circ C$.

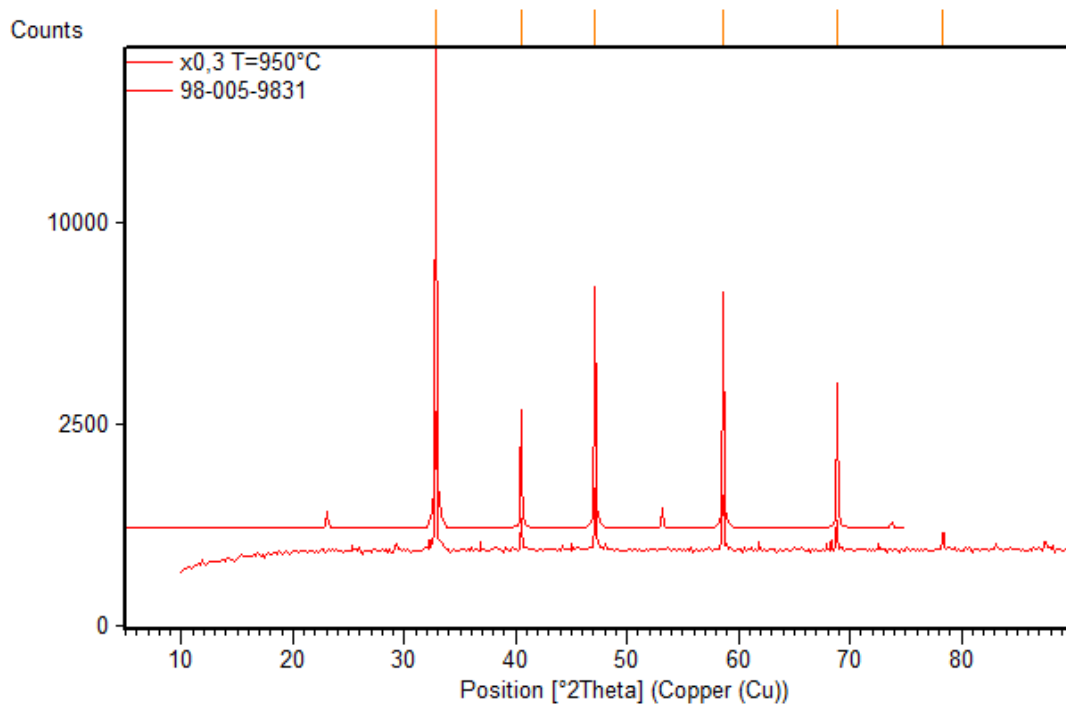


Figure III.16 : Diffractogrammes de l'oxyde $SrCo_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ calciné à 950°C.

Les résultats d'affinement de structure des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$) calcinés à 850°C et, purs (calcinés à 950°C) sont présentés dans les tableaux III.2 et III.3 respectivement.

Les résultats d'affinement des paramètres de maille par le logiciel CELREF présentés aux tableaux (tableaux III.2 et III.3) montrent la variation des paramètres de maille a , b et c et l'unité de volume V (\AA^3) (en fonction du taux de fer (x) à différentes températures (850°C, 950°C).

Tableau III.2 : Paramètres de maille des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ calcinée à $T=850^\circ C$.

Composition	Structure cristalline	Groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	C(Å)	V(Å ³)
x=0	Hexagonale	R 3 2	9.5026	9.5026	12.3792	968.071
x=0.2	Cubique	P m -3 m	3.8549	3.8549	3.8549	57.285

Tableau III.3 : Paramètres de maille des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ calcinée à $T=950^\circ C$.

Composition	Structure cristalline	Groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	C(Å)	V(Å ³)
x=0	Cubique	P m -3 m	3.8520	3.8520	3.8520	57.156
x=0.2	Hexagonale	-	9.4996	9.4996	15.4843	1212.358
x=0.3	Cubique	P m -3 m	3.8537	3.8537	3.8537	57.233

Pour les échantillons calcinés à $850^\circ C$: La composition $SrCoO_3$ est de structure hexagonal ($\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$) avec des paramètres de maille $a = b = 9.5026 \text{ \AA}$, $c=12.3792 \text{ \AA}$, et groupe d'espace R32.

La composition $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ est de structure cubique ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) avec des paramètres de maille $a = b = c = 3.8549 \text{ \AA}$, et groupe d'espace Pm-3m.

On résulte alors de Tableau III.2 que le volume de la maille élémentaire de l'oxyde $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ diminue avec l'augmentation de la substitution de fer à la température 850°C.

Pour les échantillons calcinés à 950°C : La composition $SrCoO_3$ est de structure cubique ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) avec des paramètres de maille $a = b = c = 3.8520\text{Å}$, avec groupe d'espace Pm-3m.

La composition $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ est de structure hexagonale ($\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$) avec des paramètres de maille $a = b = 9.4996\text{ Å}, c = 15.4843\text{ Å}$.

La composition $SrCo_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ est de structure cubique ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) avec des paramètres de maille $a = b = c = 3.8537\text{Å}$, avec groupe d'espace P m -3 m.

Le tableau III.3 montre que, les oxydes $SrCoO_3$ et $SrCo_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ cristallisent dans le système cubique de groupe d'espace P m -3 m (221) (PDF : 98-005-9831), alors que la composition (x=0.2) cristallise dans le système Hexagonale (PDF : 00-049-0692).

Le volume de la maille élémentaire des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ purs pour x=0 et x=0.3 sont presque les mêmes valeurs et ont la même structure cristalline (cubique), et le volume de la composition x=0.2 variée par rapport aux autres compositions parce qu'ont la structure cristalline Hexagonale.

III.3.1.1. Effet du dopage sur la taille moyenne des cristallites

Le calcul des tailles moyennes des cristallites des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$, s'effectue en utilisant la relation de Debye Scherrer. Pour cela il est nécessaire d'envisager les pics principaux des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ (Figure III.17). D'où les valeurs des tailles moyennes des cristallites sont représentées aux tableaux III.4 et III.5.

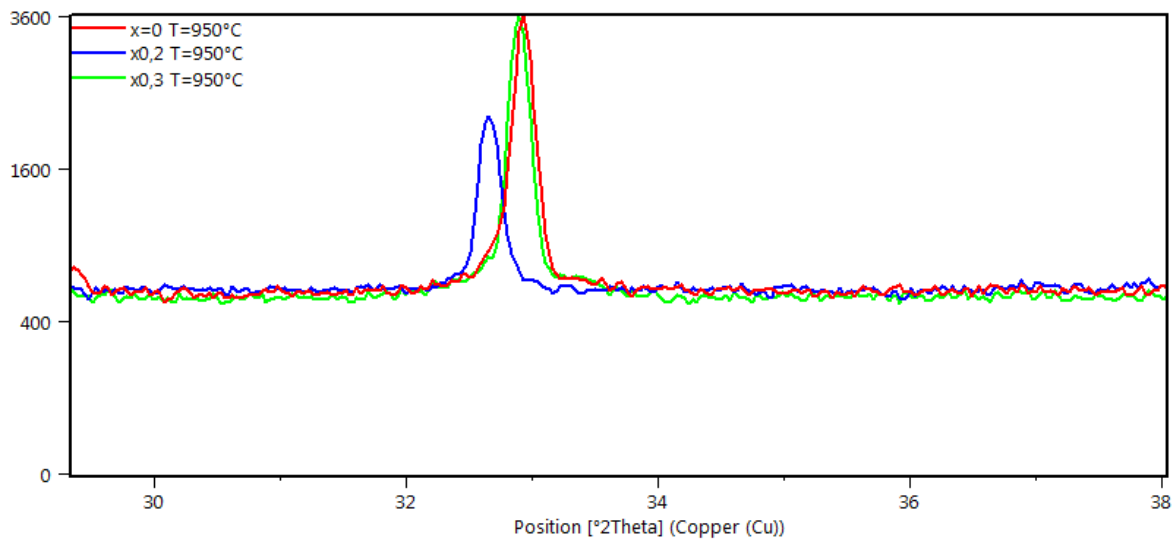


Figure III.17.: Diffractogrammes des pics principales des oxydes pérovskite $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$.

Tableau III.4 : Taille moyenne des cristallites des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ à $T=850^\circ\text{C}$.

Composition	Position (2θ) ($^\circ$)	FWHM($^\circ$)	FWHM (rad)	D(nm)
x=0	32.6623	0.1440	0.00251	57.6106
x=0.2	32.8639	0.1920	0.0033	43.8163

Tableau III.5 : Taille moyenne des cristallites des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ à T=950°C.

Composition	Position (2 θ) (°)	FWHM(°)	FWHM (rad)	D(nm)
x=0	32.9113	0.1800	0.00314	46.0812
x=0.2	32.6214	0.1800	0.00314	46.0469
x=0.3	32.8668	0.1800	0.00314	46.0759

Le tableau III.4, montre que la taille des cristallites de la composition (x=0.2) est inférieure à celle de la composition (x=0).

D'après le tableau III.5, on remarque que la taille des cristallites des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ presque inchangé avec l'augmentation du taux de dopage. Ceci provient peut être du rayon ionique du Fer ($R_{Fe^{+3}} = 0.55 \text{ \AA}$) inférieur au rayon ionique du Cobalt ($R_{Co^{+2}} = 0.65 \text{ \AA}$).

III.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges en transmission relatives à l'oxyde $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ (Figure III.18) sont obtenus après une calcination à 850°C /6h (x=0 ,0.2, 0.3) et à 950°C /6h (x=0, 0.2, 0.3) (Figure III.19).

Ils ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier FT-IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre $450-4000\text{ cm}^{-1}$, pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg de l'échantillon pour 200 mg de KBr).

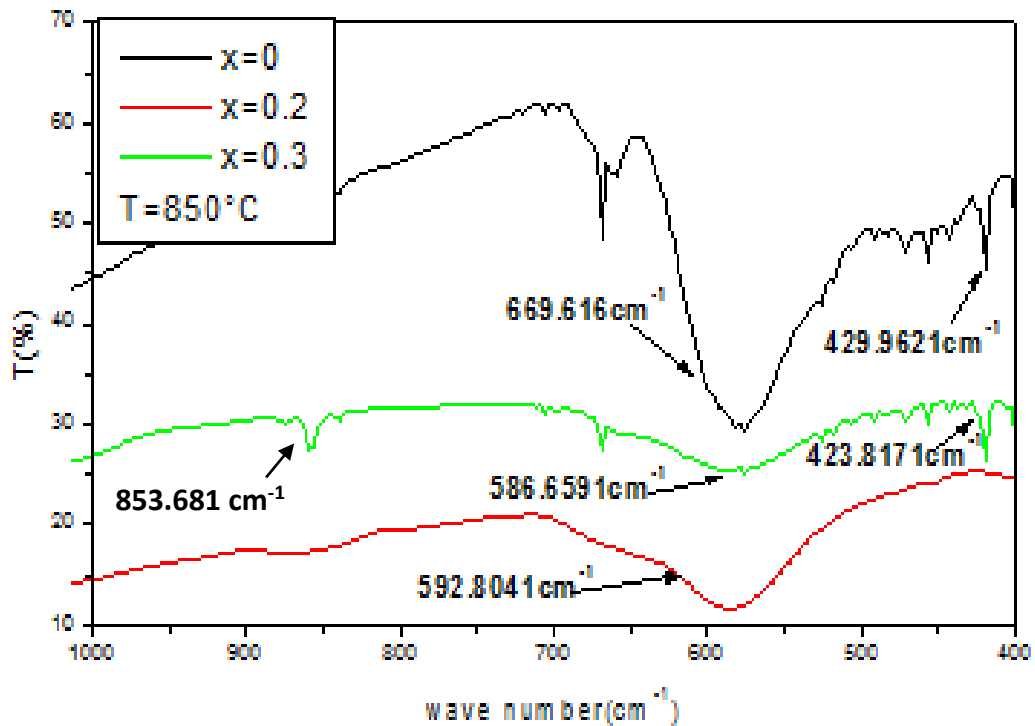


Figure III.18 : Spectre IR de $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$ à $T=850^\circ\text{C}$).

La figure III.18 montre que les poudres cristallisés $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ayant des spectres identiques, la bande observée vers 853.681 cm^{-1} correspond à les carbonates. D'où les bandes observées vers ($669.616\text{ cm}^{-1} - 586,659\text{ cm}^{-1} - 592.804\text{ cm}^{-1}$) correspond à la vibration d'élongation de la liaison Co-O et les bandes situé vers ($429,962\text{ cm}^{-1} - 423,817\text{ cm}^{-1}$), correspond à la vibration de déformation de la liaison Co-O-Co pour les compositions ($x=0, 0.2, 0.3$).

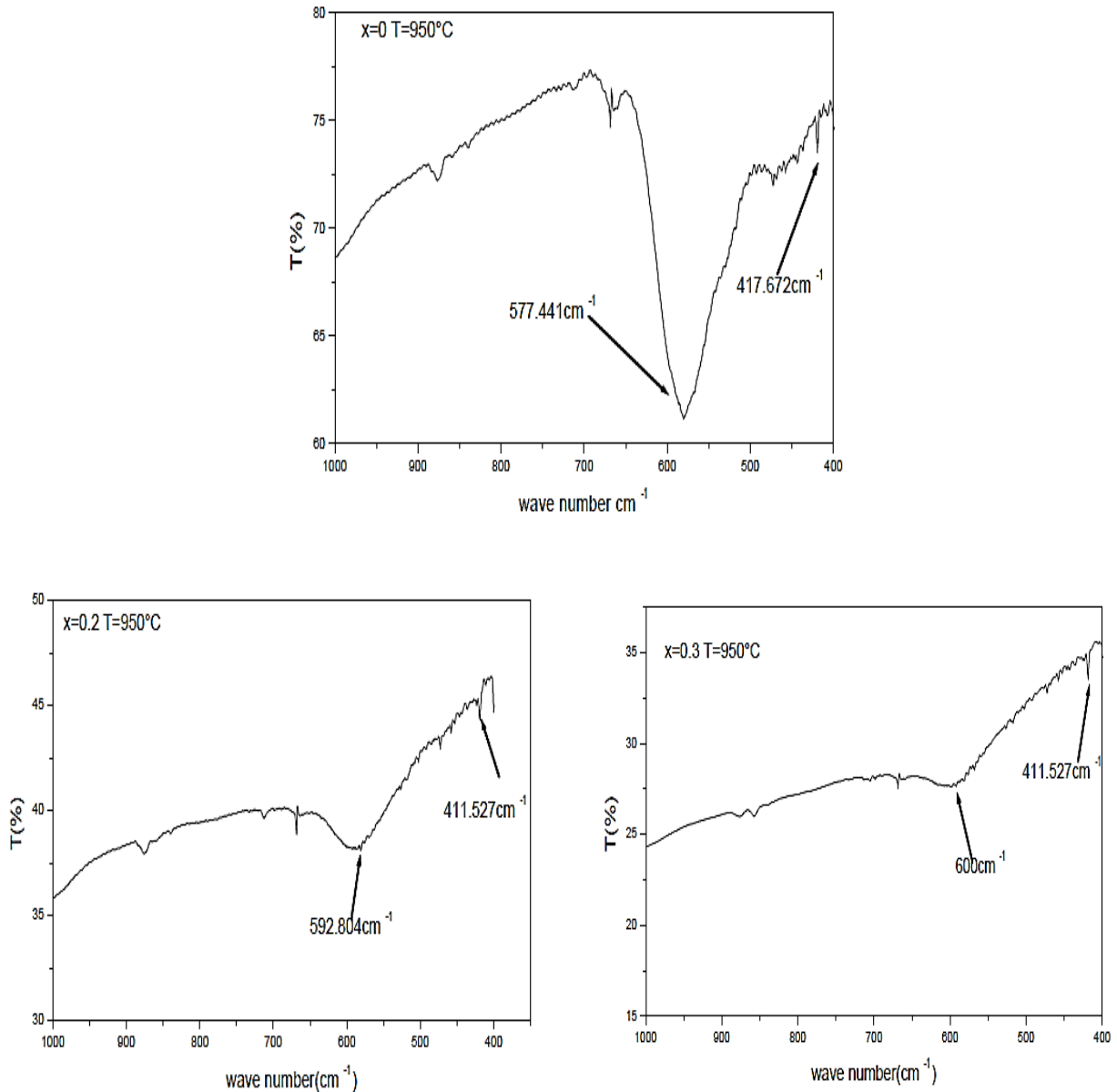


Figure III.19 : Spectre IR de $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$ à $T=950^\circ C$).

La figure III.19 montre que les poudres cristallisés $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ayant des spectres identiques, d'où les bandes observées vers (577.441 cm^{-1} – $592,804\text{ cm}^{-1}$ – 600 cm^{-1}) correspond à la vibration d'élongation de la liaison Co-O et les bandes situés vers ($417,672\text{ cm}^{-1}$ – $411,521\text{ cm}^{-1}$ – $411,521\text{ cm}^{-1}$), correspondent à la vibration de déformation de la liaison Co-O-Co pour les compositions ($x=0, 0.2, 0.3$), confirmant la formation de la structure pérovskite [1].

III.3.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.20 correspond à la morphologie des échantillons examinés par microscopie (MEB). Elles ont été fixées sur un porte-échantillon en aluminium et recouverte d'une fine couche d'argent, afin d'éviter l'accumulation de charge électrique pendant l'observation. Les poudres $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ synthétisés par voie sol-gel sont partiellement agglomérées donnant des grains de tailles et de formes presque semblables pour les trois composition ($x=0, 0.2, 0.3$).

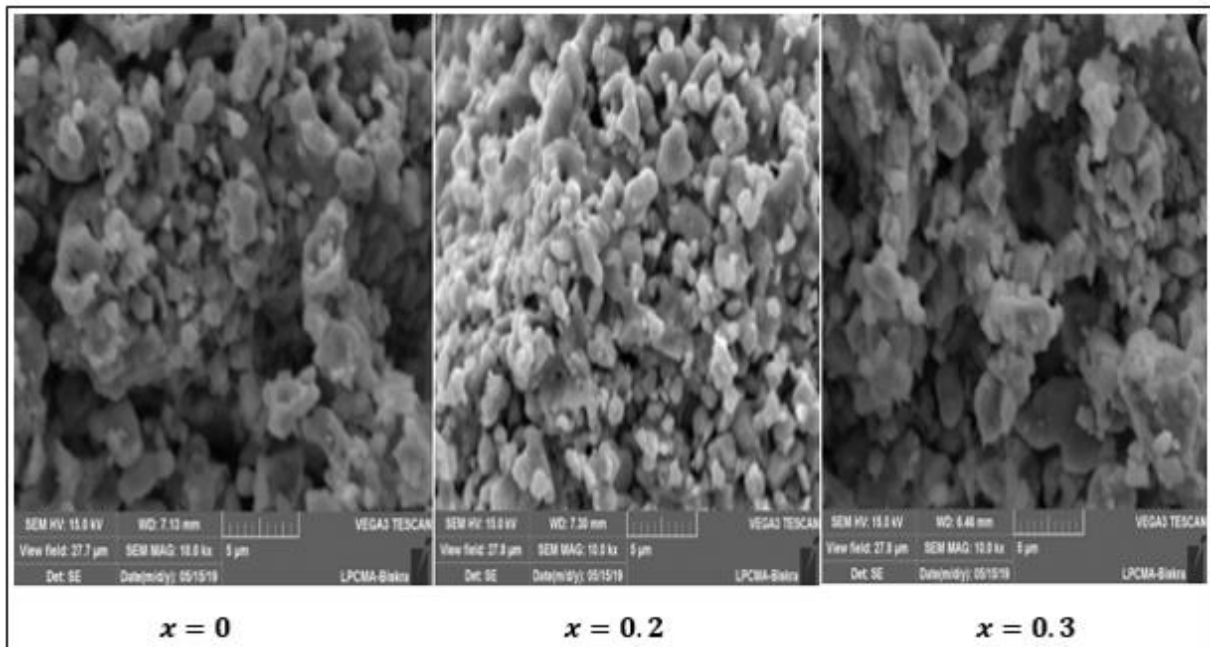


Figure III.20 : Images de microscopie électronique à balayage des poudres $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$ à $T=950^{\circ}C$).

III.3.4. Analyse d'énergie dispersive aux rayons X (EDX)

La composition $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ a été vérifiée à l'aide d'analyse d'énergie dispersive aux rayons X (EDX) comme indiquent les figures III.21, III.22 et III.23 respectivement.

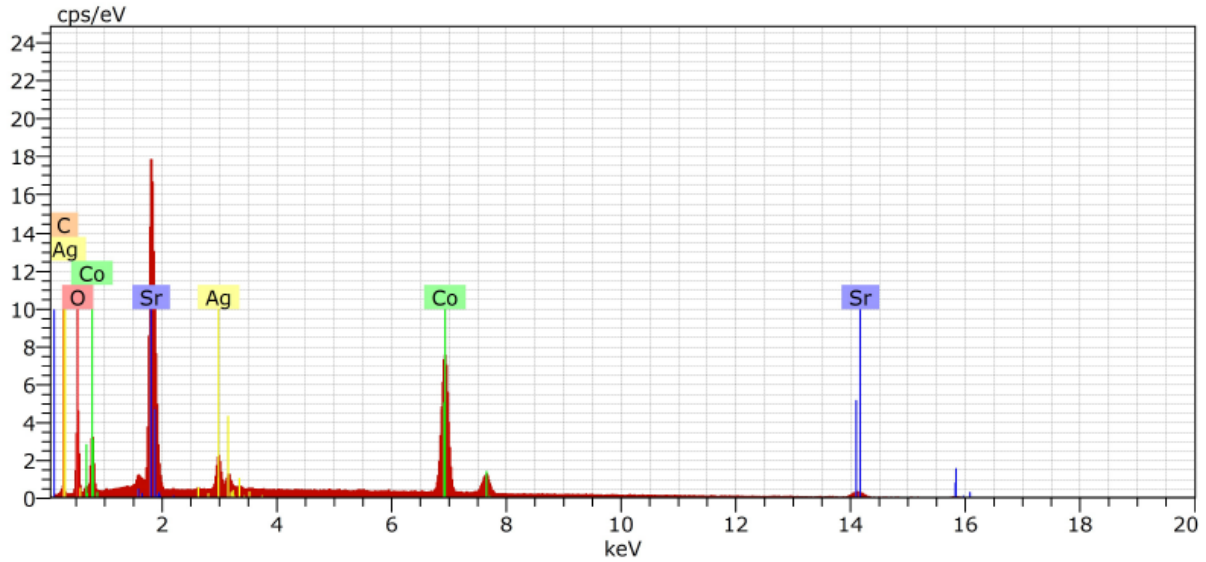


Figure III.21 : EDX pour $x=0$ à $T=950^\circ\text{C}$.

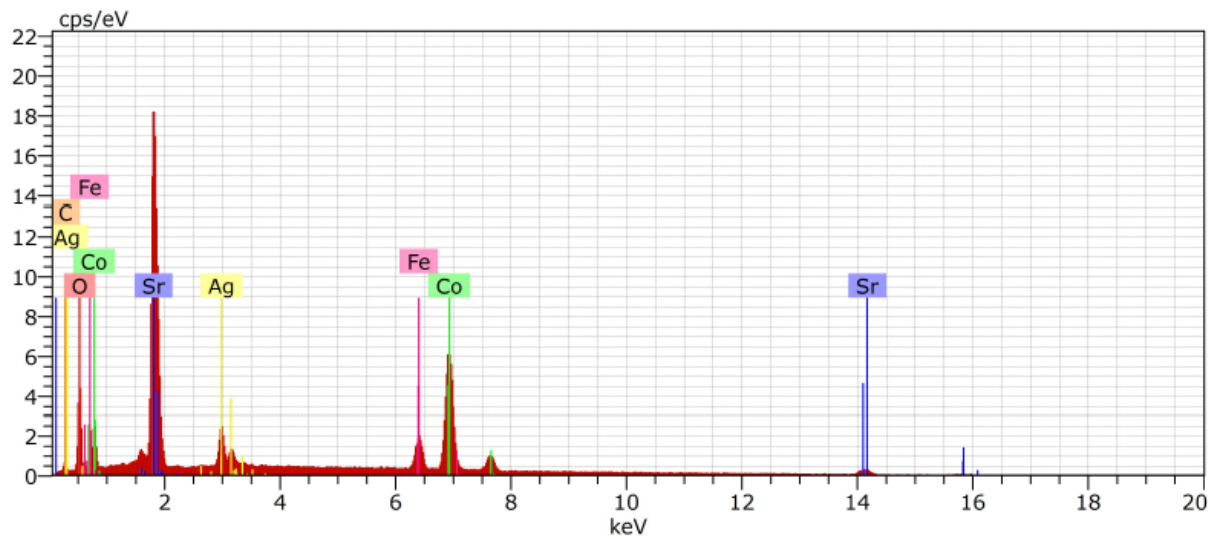


Figure III.22 : EDX pour $x=0.2$ à $T=950^\circ\text{C}$.

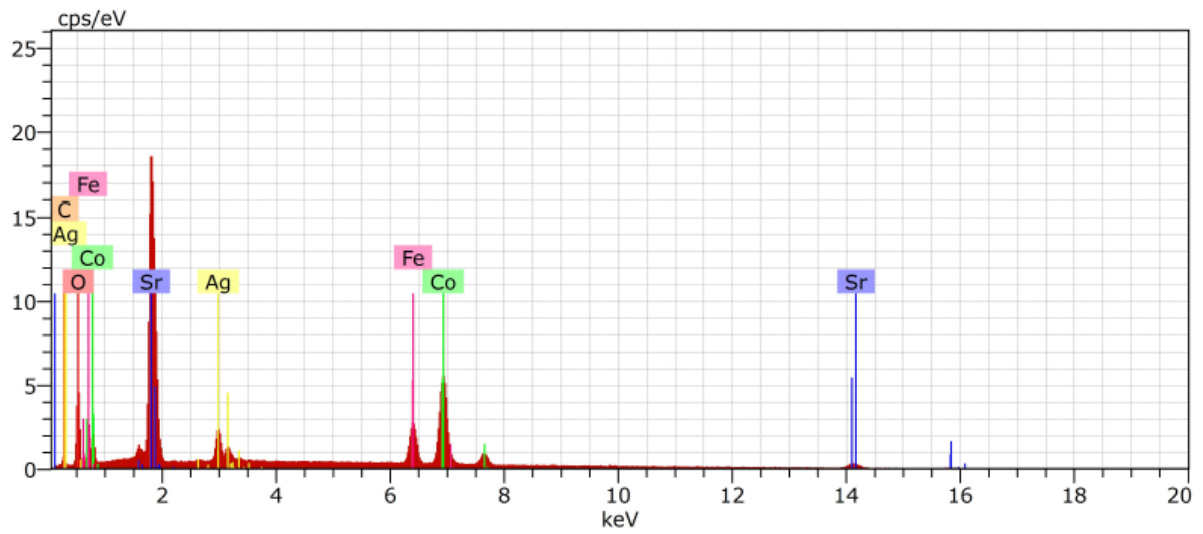


Figure III.23 : EDX pour $x=0.3$ à $T=950^{\circ}C$.

Les résultats de l'analyse EDX ont montré que seuls les éléments Sr, Co, Fe, et O sont présents dans les échantillons sans la présence d'autres impuretés élémentaires.

Bibliographie

[1] S. Makhloufi, M. Omari. AMSE JOURNALS-AMSE IIETA,78; 116-124, (2017).

Conclusion Générale



Conclusion Générale

L'objectif majeur de ce travail était de synthétiser des oxydes de type pérovskite de formule $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$) par la méthode sol-gel dite (aux -citrate) et d'étudier l'effet de la substitution de Fer (Fe) dans le sous réseau B (Co) sur les caractéristiques structurales de la pérovskite et propriétés physiques. Les échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques (DRX, IR, MEB et EDX), d'où les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

Les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) et le volume (V) ajusté par le programme (X'Pert High Score plus). On trouve que les échantillons calcinés à 950°C montrent un degré de cristallisation observé plus élevé par rapport aux autres échantillons calcinés à 850°C . d'où la phase pure de chacun des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$) a été abouti à 950°C montrant le bon degré de cristallinité.

L'affinement de structure en utilisant le programme (X'Pert High Score plus) montrent que les deux oxydes $SrCoO_3$ et $SrCo_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ cristallisent dans le système cubique $Pm\bar{3}m$ (221) (PDF : 98-005-9831), ayant les volumes 57.156 \AA^3 et 57.233 \AA^3 respectivement montrant une augmentation faible. Mais l'oxyde $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ cristallise dans le système hexagonale (PDF : 00-049-0692), de volume 1212.358 \AA^3 .

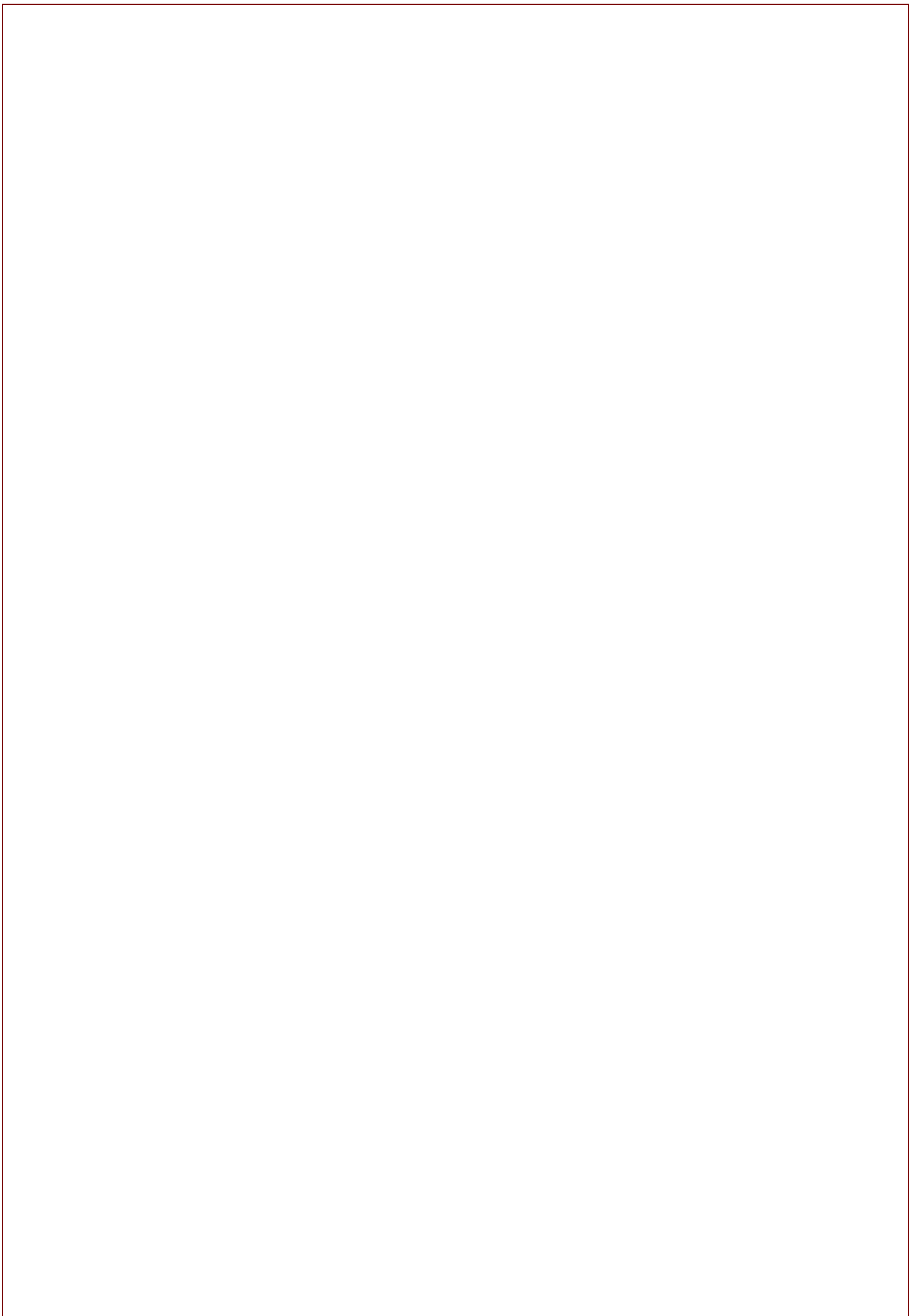
Le calcul des tailles moyennes des cristallites des oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$, calcinés à 950°C en utilisant la relation de Debye Scherrer montre que la taille des cristallites moyen est environ (46.0812, 46.0469 et 46.0759 nm), dont presque inchangé avec l'augmentation du taux de dopage pour $T=950^\circ\text{C}$.

L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) relatif aux oxydes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$) réalisé, indiquent les bandes observées vers ($577.441 \text{ cm}^{-1} - 592,804 \text{ cm}^{-1} - 600 \text{ cm}^{-1}$) correspond à la vibration d'élongation de la liaison Co-O et les bandes situées vers ($417,672 \text{ cm}^{-1} - 411,521 \text{ cm}^{-1} - 411,521 \text{ cm}^{-1}$), correspond à la vibration de déformation de la liaison

Co-O-Co pour les compositions ($x=0, 0.2, 0.3$), confirmant la formation de la structure pérovskite.

La morphologie des surfaces des oxydes est visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies MEB de $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$), après calcination à 950°C montrent une morphologie de surface presque semblable pour les échantillons. Les particules sont partiellement agglomérées pour toutes les compositions ($x=0, 0.2$ et 0.3).

Les résultats de l'analyse d'énergie dispersive aux rayons X (EDX) ont montré que seuls les éléments Sr, Co, Fe, et O sont présents dans les échantillons sans la présence d'autres impuretés élémentaires.



Résumé

Ce mémoire a mis l'accent sur la synthèse et la caractérisation de l'oxyde pérovskite $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0-0.2-0.3$), par la méthode Sol-Gel citrate. Les techniques de caractérisation utilisées de ces poudres sont: Diffraction des rayons x (DRX), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et La microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats de caractérisations physico-chimiques tels que (DRX) et (IR), prouve que la température de cristallisation des poudres amorphes $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ est 950 °C. Les diffractogrammes des poudres $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ calcinés à 950 °C, ont une structure pérovskite. La pureté des phases est justifiée par les spectres infrarouges, en présence des bandes d'absorption caractéristiques de la structure pérovskite seules. Les images (MEB) indiquent que Les poudres $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ sont un peu agglomérées donnant des grains presque sphériques.

Mots clés : Pérovskite, Strontium, Cobalte, et Fer, Solgel, DRX, FT-IR et MEB.

Abstract

This memory focused on the synthesis and characterization of perovskite $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ oxide ($x = 0-0.2-0.3$), by the Sol-Gel citrate process. The characterization techniques used for these powders are: X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results of physicochemical characterizations such as (DRX) and (IR) prove that the crystallization temperature of $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ amorphous powders is 950 °C. The diffractograms of the $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ powders calcined at 950 °C have a perovskite structure. The purity of the phases is justified by the infrared spectra in the presence of absorption bands characteristic of the perovskite structure alone. The images (SEM) indicate that the $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$ powders are a little agglomerated giving almost spherical grains.

Key words: Perovskite, Stransium, Cobalt, and Iron, Solgel, XRD, FT-IR and SEM.