



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Bourih Ikram et Bourih Soumaia

Le : - - 2020

Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte de type $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$

Jury :

Mme. Kribaâ Oum Keltoum	M.C.A Université Med Khider-Biskra	Président
Mme. Madoui Nadia	M.C.B Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Mr. Meklid Abdelhak	M.C.B Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019-2020

Remerciements

Au terme de ce travail, on rend grâce à Allah avant tout.

*Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire
chimie,*

*Département de chimie de matériaux, Faculté de science de la matière
université Mohamed Kheider "Biskra".*

*Nos premiers remerciements vont d'abord à notre encadreur **Mme, Nadia Madoui** Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientation très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.*

Nous voudrions exprimer notre gratitude à l'ensemble des membres de jury, qui nous ont fait honneur, en acceptant d'examiner ce travail.

*Nous adressons notre sincères remerciements à **Djamel Mazouzi** doctorant en chimie à Université de Biskra pour son aide inestimable et plus généralement tous ceux qui, par leur aides et conseils.*

On tient à remercier notre collègues de laboratoire. Sincèrement merci à tous les ingénieurs de laboratoire de chimie université de Biskra et surtout madame Hayat et Dalale.

On termine nos sincère remerciement au proches et amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de notre parcours pédagogiques. Enfin nous remercions toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Merci à tous et à toutes.

DEDICACES

Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce modeste travail

A mon père Saâd et ma mère Ourida.

*C'est grâce à vous que reviennent le mérite et l'honneur d'être ce
que je suis.*

*C'est grâce à votre soutien moral et matériel et à votre sacrifice
que j'ai pu continuer avec succès mon parcours universitaire.*

*A mes très chers frères Abd elhafid et Siradj, et ma petite
princesse, ma sœur Rofeida.*

A mon binôme Soumaia.

*A mes très chères amies: Doja, Khawla, Djamila, Nourhane,
Imane, Fatiha.*

*A toute ma famille et tous ceux qui sèment le bonheur sur mon
chemin.*

Ikram Bourih

DEDICACES

Je remercie Dieu de m'avoir aidé et illuminé ma voie vers le savoir et l'éducation, et qui a permis que ce modeste travail voit le jour.

Puis je dédie ce travail

Aux deux personnes les plus chères : Mon père à celle qui m'a donné la vie, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère

Je souhaite qu'ils serrent fière de moi.

A mes frères : Abd errazak, Ibrahim et mes sœurs : Zahra, Yasmina, Hamida et Amina pour leur Encouragement à continuer mes études.

Mes chers professeurs : Saadia et Baya

A mes amies : Medina, Ines, Hiba, Khadidja, Imane, Nour, Djamila.

A mon binôme et chère sœur Ikram

A Toute La famille Bourih et Delloul

A toute promotion «Master 2» Chimie Des Matériaux 2020.

Soumaia Bourih

Sommaire

<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Liste de symboles.....</i>	I
<i>Liste des figures.....</i>	II
<i>Liste des tableaux.....</i>	IV
<i>Introduction générale.....</i>	1
<i>Références bibliographiques.....</i>	3
<i>Chapitre I : Étude bibliographique</i>	
<i>I. Généralités sur les oxydes mixtes.....</i>	4
<i>I.1. Structure pérovskite.....</i>	4
<i>I.1.1. Introduction.....</i>	4
<i>I.1.2. La structure pérovskite ABO_3.....</i>	5
<i>I.1.3. La structure pérovskite idéale.....</i>	6
<i>I.1.3.1. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....</i>	8
<i>I.1.3.1.1. Facteur de tolérance t (condition géométrique).....</i>	8
<i>I.1.3.1.2. Ionicité des liaisons anions-cations.....</i>	10
<i>I.1.4. Types de la structure cristalline de la pérovskite.....</i>	10
<i>I.1.4.1. Structure pérovskite tétragonale.....</i>	10
<i>I.1.4.2. Structure pérovskite rhomboédrique.....</i>	11
<i>I.1.4.3. Pérovskite Orthorhombique.....</i>	11
<i>I.1.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....</i>	12
<i>I.1.4.5. Polymorphisme.....</i>	12
<i>I.2. Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels.....</i>	13
<i>I.2.1. Définition d'un défaut.....</i>	13
<i>I.2.2. Défauts dans la structure pérovskite.....</i>	13

<i>I.2.2.1. Description des défauts dans les cristaux.....</i>	14
<i>I.2.2.2. Défauts ponctuels.....</i>	14
<i>I.2.3. Types des défauts ponctuels.....</i>	15
<i>I.2.3.1. Les défauts intrinsèques.....</i>	15
<i>I.2.3.2. Les défauts extrinsèques.....</i>	16
<i>I.3. Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications.....</i>	16
<i>I.4. Applications des oxydes de type pérovskite (ABO₃).....</i>	17
<i>I.4.1. Piles à combustible.....</i>	17
<i>I.4.1.1. Historique.....</i>	17
<i>I.4.1.2. Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (CFOS).....</i>	19
<i>I.4.2. Les conducteurs.....</i>	21
<i>I.4.2.1. La réduction de l'oxygène.....</i>	21
<i>I.4.2.2. Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes.....</i>	22
<i>I.4.2.3. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène.....</i>	23
<i>Références bibliographiques.....</i>	26
CHAPITRE II: Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses	
<i>II.1. Méthodes de préparation des oxydes mixtes.....</i>	28
<i>II.1.1. Introduction.....</i>	28
<i>II.1.2. Voie sol-gel.....</i>	28
<i>II.1.2.1. Description du procédé.....</i>	28
<i>II.1.2.2. Principe du procédé sol-gel.....</i>	28
<i>II.1.2.3. Terminologie et définitions.....</i>	29
<i>II.1.2.4. Catégories du procédé sol-gel.....</i>	30
<i>a) La voie polymère.....</i>	30
<i>b) La voie alcoxyde.....</i>	30
<i>II.1.2.5. Les paramètres influençant la synthèse sol-gel.....</i>	32

<i>II.1.2.6. Avantages et Inconvénients du procédé sol-gel.....</i>	32
<i>a) Avantages.....</i>	32
<i>b) Inconvénients.....</i>	33
<i>II.2. Méthodes de caractérisation.....</i>	33
<i>II.2.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR).....</i>	33
<i>II.2.2. La diffraction de rayon X.....</i>	35
<i>A- Principe.....</i>	35
<i>B- Analyse par diffraction des rayons X sur poudre.....</i>	37
<i>C- Principe d'obtention des spectres.....</i>	37
<i>D- Détermination des paramètres des mailles et la taille moyenne des cristallite....</i>	38
<i>Références bibliographiques.....</i>	42
CHAPITRE III : synthèse et caractérisation de $LaCo_{1-x}Al_xO_3$	
<i>III.1. Introduction.....</i>	44
<i>III.2. Préparation des oxydes $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ par voie sol-gel.....</i>	44
<i>III.2.1. Méthode de synthèse.....</i>	45
<i>III.3. Caractérisation physico-chimique des oxydes $LaCo_{1-x}Al_xO_3$.....</i>	49
<i>III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X.....</i>	49
<i>III.3.1.1. Caractérisation structurale.....</i>	49
<i>III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge.....</i>	54
<i>Références bibliographiques.....</i>	55
Conclusion générale	56
<i>Résumé.....</i>	57
<i>Abstract...../.....</i>	57
<i>ملخص.....</i>	57

Liste de symboles

<i>Abréviations</i>	<i>Définitions</i>
ΔE	<i>iconicité des liaisons anions-cations</i>
$LaCoO_3$	<i>Oxyde de cobalt de lanthane</i>
$VO^{\bullet\bullet}$	<i>lacune d'oxygène</i>
$\theta (^{\circ})$	<i>Angle de Bragg</i>
$\lambda (\text{Å})$	<i>Longueur d'onde du rayonnement</i>
ABO_3	<i>oxydes de type pérovskite</i>
$d (hkl)$	<i>distance entre les plans réticulaires</i>
a, b, c	<i>sparamètre de maille de la structure pérovskite</i>
$V (\text{Å}^3)$	<i>Volume de maille</i>
$\alpha, \beta \text{ et } \gamma$	<i>angles cristallographique</i>
D	<i>Taille moyenne des Cristallites nm</i>
DRX	<i>Diffraction des rayons X</i>
IR	<i>Spectroscopie Infrarouge</i>
KBr	<i>Bromure de potassium</i>
$SOFC$	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
$MIEC$	<i>Mixed Ionic Electronic Conducting</i>

Liste des figures

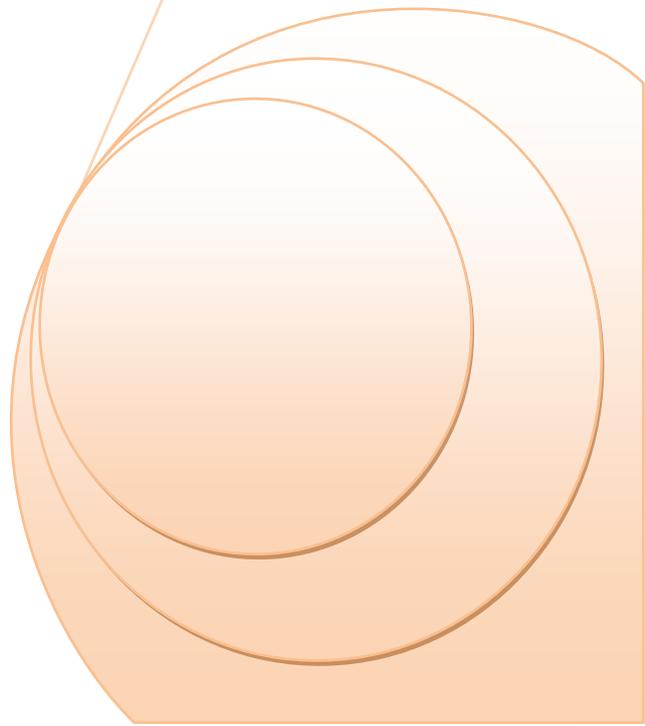
N°	Figure	Page
I.1	<i>Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B</i>	5
I.2	<i>Représentations de la structure pérovskite</i>	6
I.3	<i>Schéma de la structure pérovskite idéale</i>	6
I.4	<i>Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre</i>	7
I.5	<i>Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique</i>	8
I.6	<i>Dans la pérovskite cubique ABO_3, les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure. Dans le cas idéal le rapport entre ces deux expressions doit être égal à 1</i>	9
I.7	<i>Structures des mailles tétragonale dans $BaTiO_3$</i>	10
I.8	<i>Maille rhomboédrique de l'oxyde mixte $LaCoO_3$</i>	11
I.9	<i>Vue stéréographique de la structure de $LaFeO_3$</i>	12
I.10	<i>Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB</i>	14
I.11	<i>Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel</i>	15
I.12	<i>Expérience de Sir W. Grove en 1839</i>	18
I.13	<i>Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible</i>	19
I.14	<i>Principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC</i>	20
I.15	<i>Point triple (TPB).</i>	22
I.16	<i>Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs mixtes</i>	23
I.17	<i>Représentation schématique de la réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2, 3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2, 4 et 5))</i>	24

II.1	<i>Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel</i>	29
II.2	<i>Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel</i>	30
II.3	<i>Schéma de principe de spectroscopie infrarouge</i>	34
II.4	<i>spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S</i>	35
II.5	<i>Principe de la loi de Bragg</i>	36
II.6	<i>L'appareille de la diffraction des rayons X (MiniFlex600 RigaKu)</i>	36
II.7	<i>Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano</i>	38
II.8	<i>Figure représentant les paramètres cristallographiques ainsi les distances réticulaires</i>	39
II.9	<i>représentation schématique d'une raie de diffraction</i>	40
III.1	<i>Nitrate de lanthane hydraté</i>	45
III.2	<i>Nitrate de cobalt hydraté</i>	46
III.3	<i>Nitrate d'aluminium hydraté</i>	46
III.4	<i>L'acide citrique hydraté</i>	46
III.5	<i>Organigramme de synthèse par la méthode sol-gel.</i>	47
III.6	<i>Les différentes étapes de préparation de la poudre $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ par la méthode sol gel.</i>	48
III.7	<i>Diffractogrammes des oxydes $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) calcinés à 750°C</i>	49
III.8	<i>Evolution de la position du pic le plus intense</i>	50
III.9	<i>Évolution du volume en fonction du taux d'aluminium</i>	51
III.10	<i>Evolution de la taille de cristallite en fonction du taux d'Al (x)</i>	53
III.11	<i>Spectre IR de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)</i>	54

Liste des tableaux

N°	Tableau	Page
I.1	<i>Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t défini par Goldschmidt</i>	9
I.2	<i>Propriétés physique de certains composés présentant la structure de type pérovskite</i>	25
III.1	<i>liste des réactifs, puretés et producteur</i>	44
III.2	<i>quantités sels précurseurs de nitrates (en grammes) et volume d'eau distillée ajoutée séparément pour dissoudre les sels précurseurs pour 2g d'oxyde</i>	45
III.3	<i>Paramètres cristallographiques des oxydes</i>	51
III.4	<i>tailles moyennes des cristallites des oxydes $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ à $T = 750^\circ\text{C}$</i>	54

Introduction générale



Introduction générale :

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie appliquée est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doit répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et cout faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimique, l'arrangement atomique la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux [1].

Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [2,3]. Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la Co-précipitation, le séchage par atomisation, la méthode cryochimique (freeze-drying) et la méthode sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [4].

Les oxydes à structure pérovskite, de formule ABO_3 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) [5-8].

L'objectif de notre travail est de préparer des oxydes mixtes de formule $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) par voie sol-gel et caractériser leurs structure cette oxyde en vue de possibles applications de ces matériaux en tant qu'électrodes dans les piles à combustibles.

Notre présent travail se présentera comme suit :

➤ Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes de type pérovskite : la structure, les propriétés physico-chimique, ainsi que applications de ces oxydent de type pérovskite.

➤ Le deuxième chapitre nous décrivons les procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration des oxydes mixtes ABO_3 par voie humide qui comporte la technique sol-gel.

On présente aussi les méthodes de caractérisations utilisées (DRX, FTIR).

➤ Le troisième chapitre présente la synthèse des oxydes type pérovskite de formulation **LaCo_{1-x}Al_xO₃** ($x = 0 - 0.3$) par la méthode sol-gel. Ainsi que la caractérisation des échantillons par les rayons X, spectroscopie infrarouge. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

➤ En fin, on termine ce travail de recherche par une conclusion générale.

References bibliographiques

- [1] Hasseni,R.Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte, thèse de doctorat.uuniversité de biskra.(2014).
- [2] Seyfi B, Baghalha M, Kazemian H .Chem Eng J .148:306–311.(2009).
- [3] Rida K, Benabbas A, Bouremmad F, Pen˜a MA, Martí´nez-Arias A.Catal Comm 7:963–968.(2006).
- [4] Nithya VD, Immanuel RJ, Senthilkumar ST, Sanjeeviraja C, Perelshtein I, Zitoun D, Selvan RK .Mat Res Bull 47:1861–1868.(2012).
- [5] R. Hildrum, S. Aasland, O. Johannesen,J.Solid-State Ionics 66 207.(1993).
- [6] J.A.M. Van Roosmalen, J.P.P. Huijsmans, L. Plomp,J.Solid- State Ionics 66 279.(1993).
- [7] J.A.M. Van Roosmalen, J.P.P. Huijsmans, E.H.P. Cordfunke, J.Solid-State Ionics 66507. (1993).
- [8] A.M. Duprat, P. Alphonse, C. Sarda, A. Rousset, B. Gillot, J. Mater. Chem. Phys. 37, 76. (1994).

Chapitre I
Etude bibliographique



Dans ce chapitre nous présenterons des définitions générales sur les oxydes mixtes et les aspects de base sur les oxydes de type pérovskite. Ensuite nous donnerons les Propriétés physiques des pérovskites comme Supraconductivité Piézoélectricitéetc .Enfin nous présenterons les applications des oxydes de type pérovskite (ABO_3)

I. 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 cristallographiques, 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 ou **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 ou **A** et **B** sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} cas de $(MgAl_2O_4)$ et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).

➤ **Les pyrochlores :** de formule $A_2B_2O_7$ ou **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.1. Structure pérovskite :

I.1.1. Introduction :

Le terme « **pérovskite** » a été donné par **Gustav Rose** en **1839** en l'honneur du minéralogiste russe **Lev. A. VonPerovski**. Le premier minéral, correspondant à la structure spécifique des pérovskites, est l'oxyde mixte de titane et de calcium de formule $CaTiO_3$. Ces oxydes possèdent une formule générale ABX_3 , où **A** et **B** sont des cations et **X** un anion.

L'élément **X** le plus courant est l'oxygène. Cependant, on peut également trouver à cette position un hydrure, un atome d'azote ou un halogène [2].

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural. Afin de présenter une introduction générale consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristalochimie de ce type structural sera donnée [3].

I.1.2. La structure pérovskite ABO_3 :

Les matériaux oxydes de type pérovskite ABO_3 [4] ont marqué un intérêt grandissant depuis de nombreuses années grâce à la facilité de changer la nature des cations **A** et **B** présents dans la structure (selon le besoin). Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau produisant ainsi de nouvelles propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes **A** et **B**.

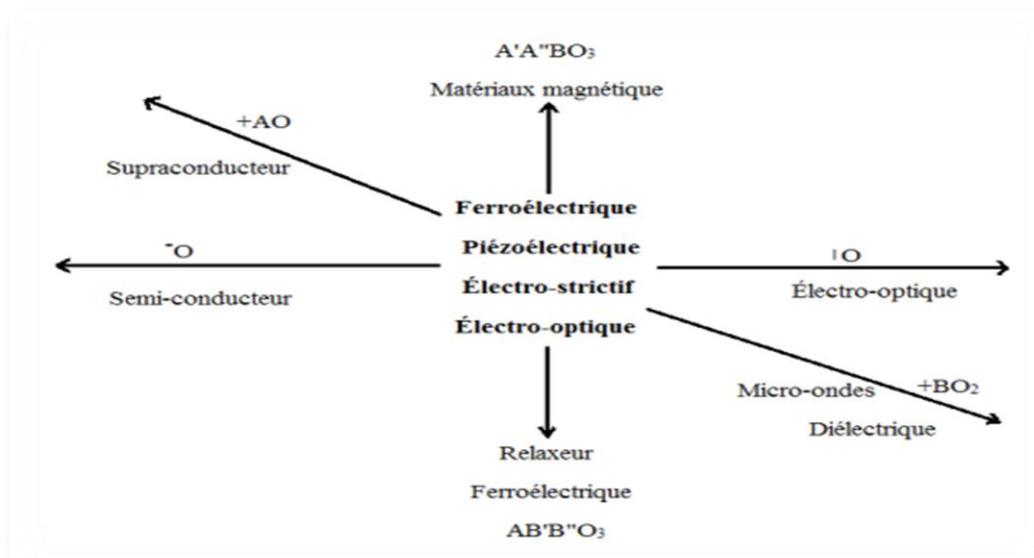


Figure I.1: Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B [1].

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygène le milieu des arêtes du cube. On distingue généralement deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites **A** et **B** [5].

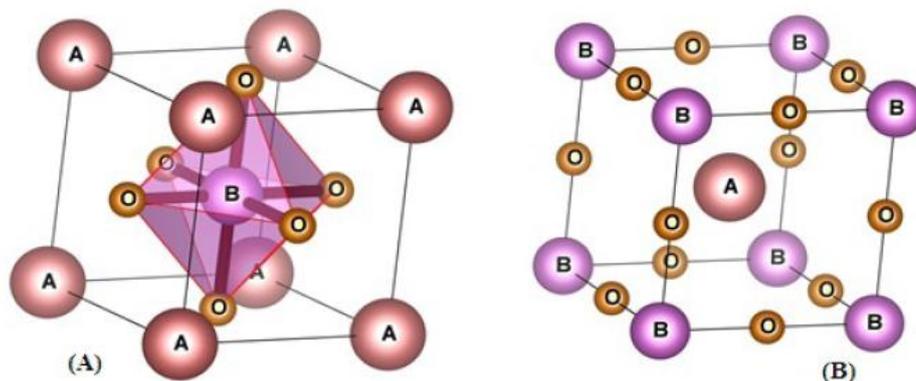


Figure I.2 : Représentations de la structure pérovskite.

I.1.3. La structure pérovskite idéale :

La structure de type pérovskite est idéalement cubique où **B** est placé au centre du cube entouré de huit ions de **A** qui sont situés au sommet du cube et six ions O^{-2} formant un octaèdre, occupent les centres des faces, cette structure peut être aussi représentée en faisant une translation de l'arête a de $a/2$ selon les trois axes x , y et z , ce qui permet d'avoir l'atome **B** au sommet de la maille, comme nous pouvons le voir sur la figure I-3.

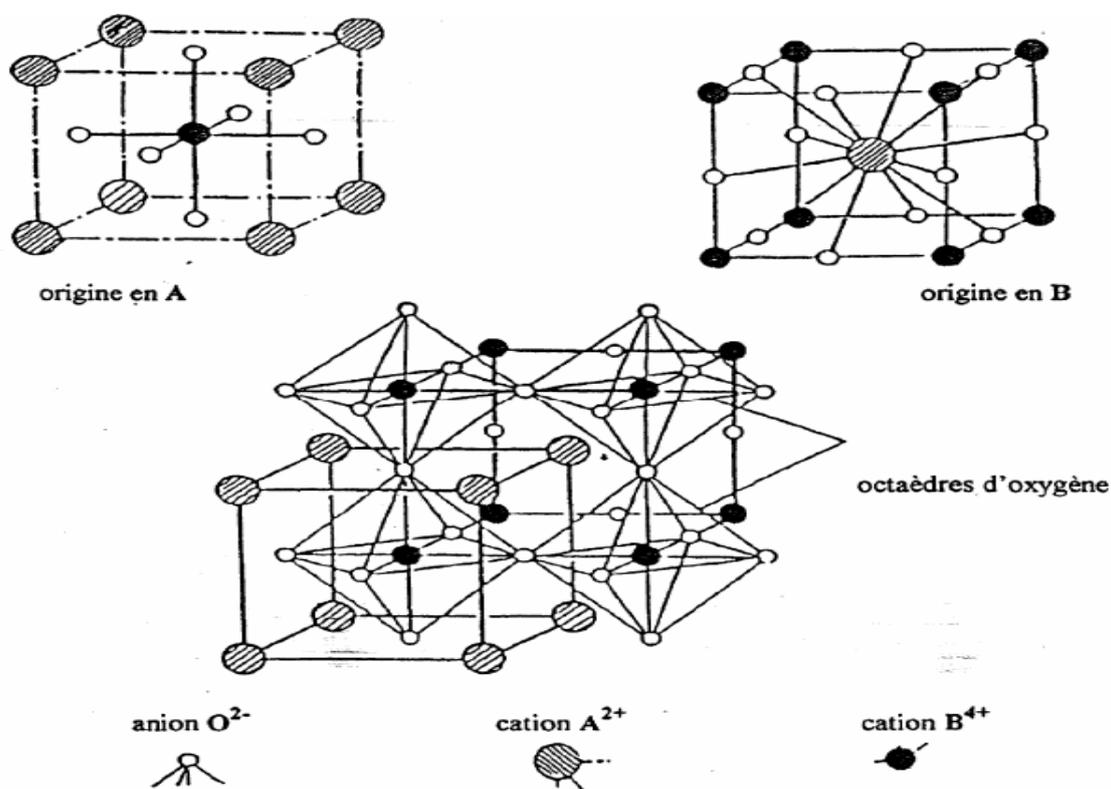


Figure I.3 : Schéma de la structure pérovskite idéale

Le cation A peut représenter un élément d'une terre rare de grande taille, un alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba...), un alcalin (K, Na...) ou tout autre cation de grande taille. Le cation B, plus petit, est un métal de transition 3d, 4d ou 5d (Mn, Co, Mo, Ta). Pratiquement tous les éléments du tableau périodique peuvent se combiner pour donner une structure pérovskite, ce qui explique le très grand nombre de composés recensés [6].

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 : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$,

2- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes : $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$, $PbMg_{0,33}Nb_{0,67}O_3$,

$PbCo_{0,25}Mn_{0,75}O_3$.

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, c'est à dire suivant **(figure I.4)**.

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique;
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique,
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

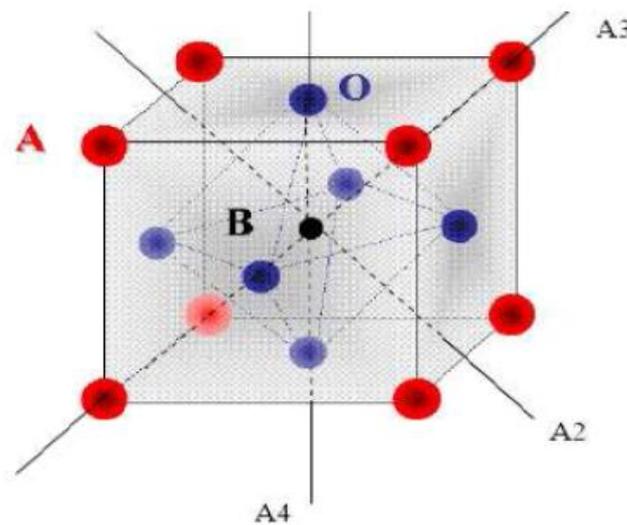


Figure 1.4 : Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Ces déplacements des ions **B** sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons **B-O**.

Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions **A** ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo-octaédrique. La distance **A-O** est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion **A** [7].

I.1.3.1. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

Facteur de tolérance **t** et l'ionicité des liaisons anions-cations.

I.1.3.1.1. Facteur de tolérance **t** (condition géométrique) :

La taille des cations **A** et **B** joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable et pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. La maille pérovskite idéale est considérée comme une maille cubique, présentée sur la figure I.5.

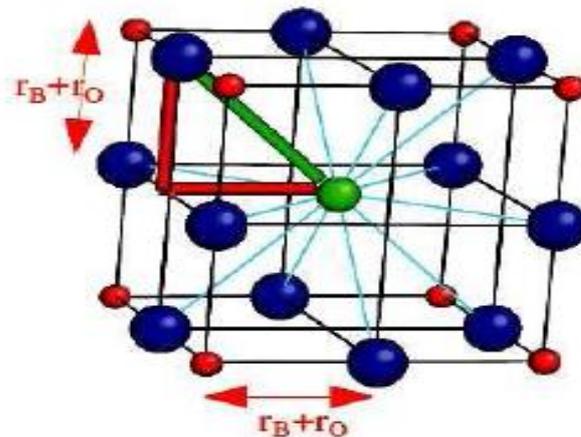


Figure I.5 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.

Le cation **A** se trouve au centre de la maille, en coordonnée $1/2$ et les cations **B** sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (r est rayon de chaque ion) [8]. On peut alors écrire:

$$2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_B)^2, \text{ soit } \sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O)$$

Goldschmidt en 1927[9] a défini ainsi un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance **t** (facteur de Goldschmidt), qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite comme:

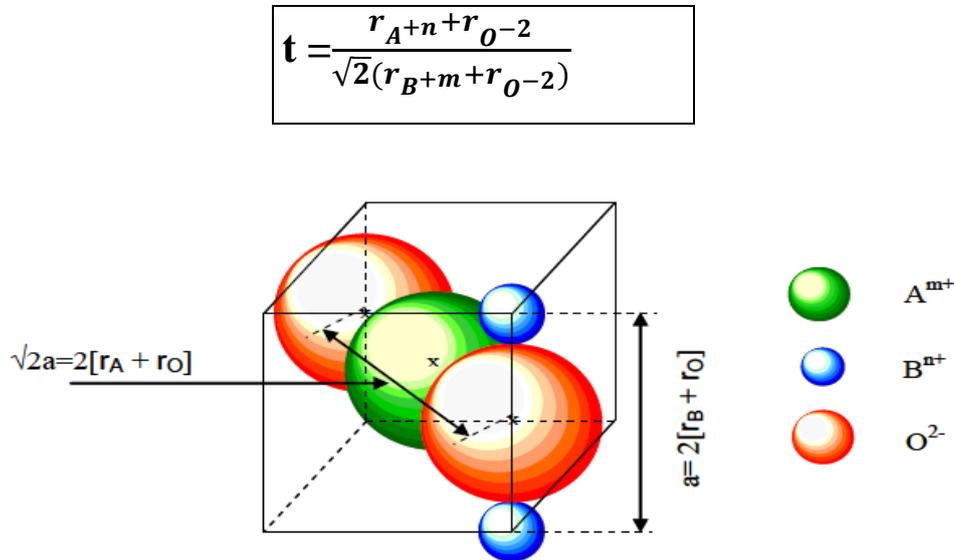


Figure I.6 : Dans la pérovskite cubique ABO_3 , les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure. Dans le cas idéal le rapport entre ces deux expressions doit être égal à **1**.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour **t** très proche de **1**, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par **t** compris entre **0.75** et **1.06** [10]. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de **t** par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, montrées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance **t** défini par Goldschmidt [11].

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

I.1.3.1.2. Ionicité des liaisons anions-cations :

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 à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling [12]:

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

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

La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO_3 [13]

I.1.4. Types de la structure cristalline de la pérovskite :

I.1.4.1. Structure pérovskite tétragonale :

La forme BaTiO_3 représente l'exemple type d'une pérovskite tétragonale, qui présente le caractère ferroélectrique à température ambiante, les paramètres cristallographiques de cette pérovskite sont : $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Cette structure présente des octaèdres TiO_6 légèrement distordus, il existe une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une à 2.17 \AA . Le Baryum est coordonné par quatre Oxygènes à 2.80 \AA , quatre autres à 2.83 \AA et encore quatre à 2.88 \AA [14].

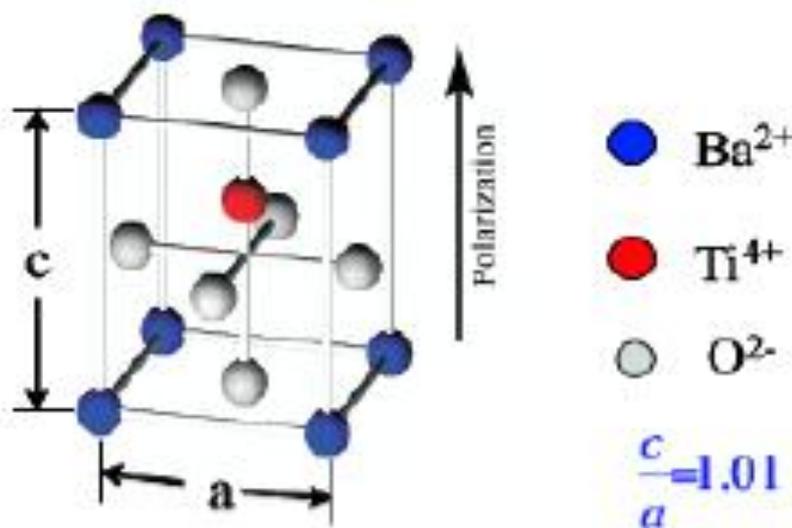


Figure I.7 : Structures des mailles tétragonale dans BaTiO_3 .

I.1.4.2. Structure pérovskite rhomboédrique :

La maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédrique $\alpha = 90^\circ$ ou $\alpha = 60^\circ$, les anions sont déplacées comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha = 60^\circ$. Les exemples types d'une pérovskite à structure rhomboédrique sont ; **LaAlO₃**, **PrAlO₃**, **LaNiO₃** et **LaCoO₃** (Figure I.8) [15].

LaCoO₃ a la structure rhomboédrique à température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes 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**. 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°** [16].

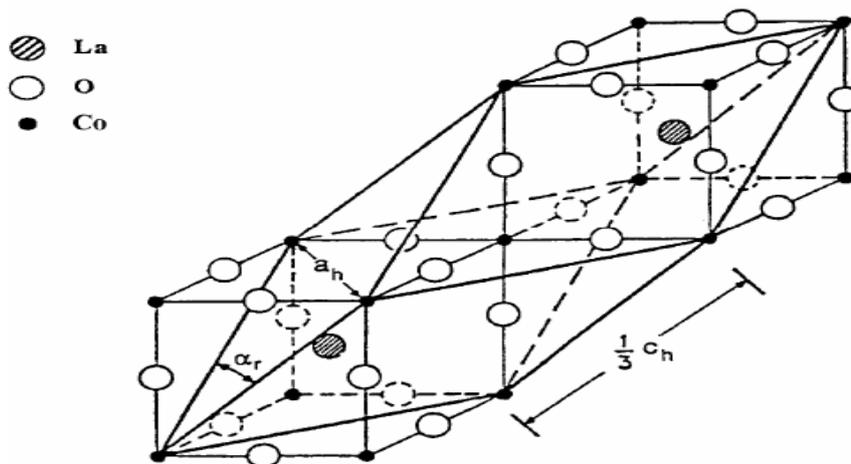


Figure I.8 : Maille rhomboédrique de l'oxyde mixte **LaCoO₃**.

I.1.4. 3. Pérovskite Orthorhombique :

La structure **GdFeO₃** est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues, son groupe d'espace est Pbnm et ces paramètres de mailles sont : $a = 5:346\text{Å}$, $b = 5:616\text{Å}$ et $c = 7:666\text{Å}$ avec $Z = 4$. Ces derniers sont liés au pseudo maille cubique : $a \sim b \sim p \sqrt{2a'}$ et $c \sim \sqrt{2a'}$ [17].

Dans cette structure, les octaèdres de **FeO₆** sont distordus et inclinés. En outre, le polyèdre **GdO₁₂** 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 , etc [18].

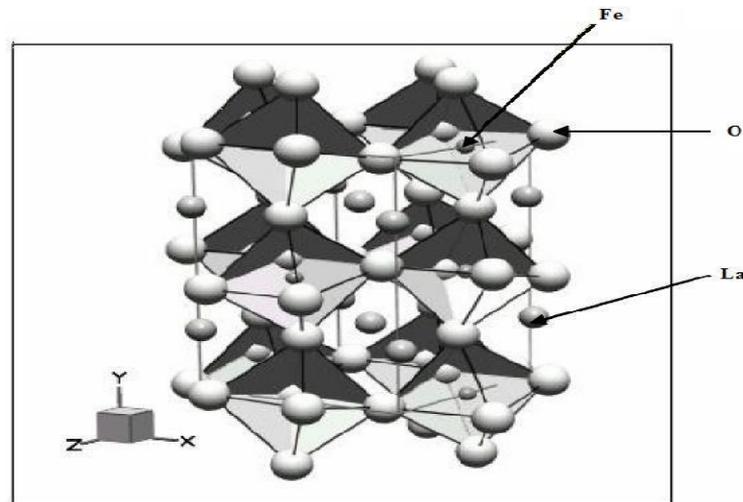


Figure I.9 : Vue stéréographique de la structure de LaFeO_3 .

I.1.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 , 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'une pseudo-maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [19].

I.1.4.5. 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.2. Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels :

Tout écart à la périodicité du réseau ou de la structure dans un cristal est un défaut [20]. Hormis les vibrations thermiques, la présence des défauts est essentielle et liée à la technologie de fabrication du cristal. L'objectif est de maîtriser, autant que possible, la nature et la quantité de défauts, il faut se garder en tout cas de donner à la notion d'impuretés une connotation péjorative. Ainsi, l'introduction dans un semi conducteur d'impuretés convenablement choisies, améliore les propriétés conductrices.

Les défauts ont une influence sur les propriétés mécaniques ; leur présence se traduit en générale par une certaine fragilité. Du point de vue électrique, ce qui nous intéresse davantage ici, est qu'ils perturbent la répartition du potentiel crée par la structure et donc le mouvement des particules mobiles dans le cristal [21].

Les défauts sont associés à la présence d'atomes étrangers au cristal parfait, les deux cas simples sont l'impureté en position de substitution et l'impureté en position d'interstitiel. Il est nécessaire de faire deux grandes catégories parmi les atomes : Les atomes dont le coeur ne sont pas modifiés dans les composés chimiques et dans les cristaux. Il s'agit d'atome possédant un coeur en couches complètes (coeur stable) et une couche externe incomplètes d'électrons de valence. Les atomes dont le coeur sont plus ou moins modifiés dans les composés chimiques ou dans les cristaux. Ces atomes ont une couche de valence certes incomplète, mais aussi une couche de coeur incomplète, ils entrent dans les catégories des éléments de transition et des terres rares [22].

La qualification des défauts est différente selon qu'ils sont de dimension zéro (défauts ponctuels), de dimension une (dislocation) ou de dimensions deux (joints de grains).

I.2.1. Définition d'un défaut:

Un défaut dans un solide est un phénomène perturbant la répétition 3D et triplement périodique de tous ses constituants selon les translations du réseau, tous en respectant l'électro neutralité de façon absolue [23].

I.2.2. Défauts dans la structure pérovskite :

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A où 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 [24].

I.2.2.1. 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.2.2.2. 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.10:

- ❖ **Lacune:** une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- ❖ **Interstitiel:** 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 a la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.
- ❖ **Défaut de charge électrique:** Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), que les autre sites du même type.
- ❖ **Défauts d'anti-site:** Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut 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.

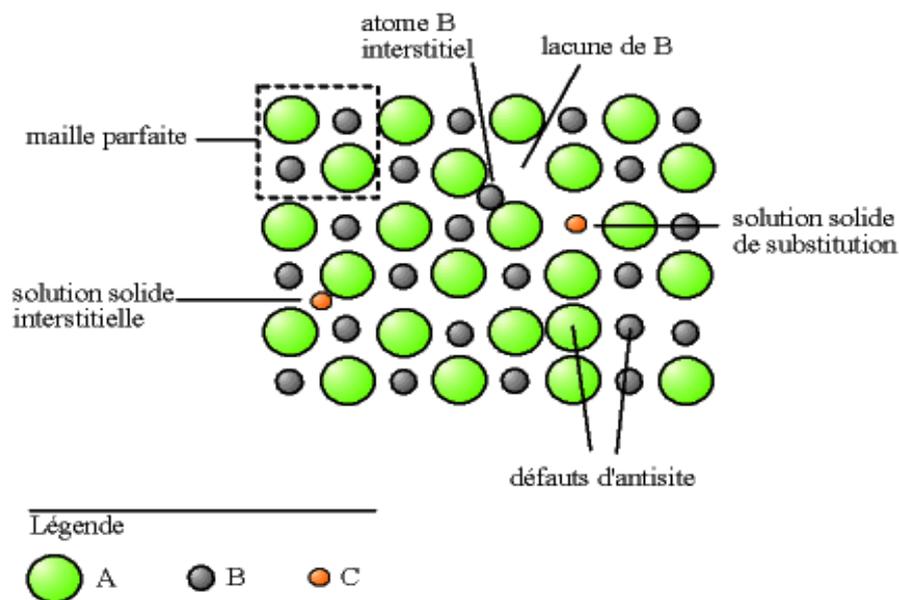


Figure I.10: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

I.2.3. Types des défauts ponctuels :

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

I.2.3.1. Les défauts intrinsèques :

Les défauts intrinsèques résultent du fait que certains atomes du réseau n'occupent pas la position attendue.

On peut avoir deux types de défauts intrinsèque associés, soit que la création d'un défaut entraîne l'autre, par exemple, un atome se met en auto substitution et laisse une lacune, soit que les défauts s'attirent et s'associent car ils sont plus stables, par exemple lorsqu'ils créent chacun une charge opposée de l'autre [25].

- **Défauts de Schottky :**

C'est quand un atome quitte sa position normale pour se placer en position superficielle où s'élimine du solide ; il résulte dans les deux cas une lacune.

Dans les solides ionique la présence de lacunes cationiques implique la présence de lacunes anioniques ; afin d'assurer la neutralité électrique locale du cristal, ces lacunes étant en générale assez proches dans l'espace.

- **Défauts 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 [26]. Ce dernier peut être créé spontanément par excitation thermique ou par bombardement nucléaire.

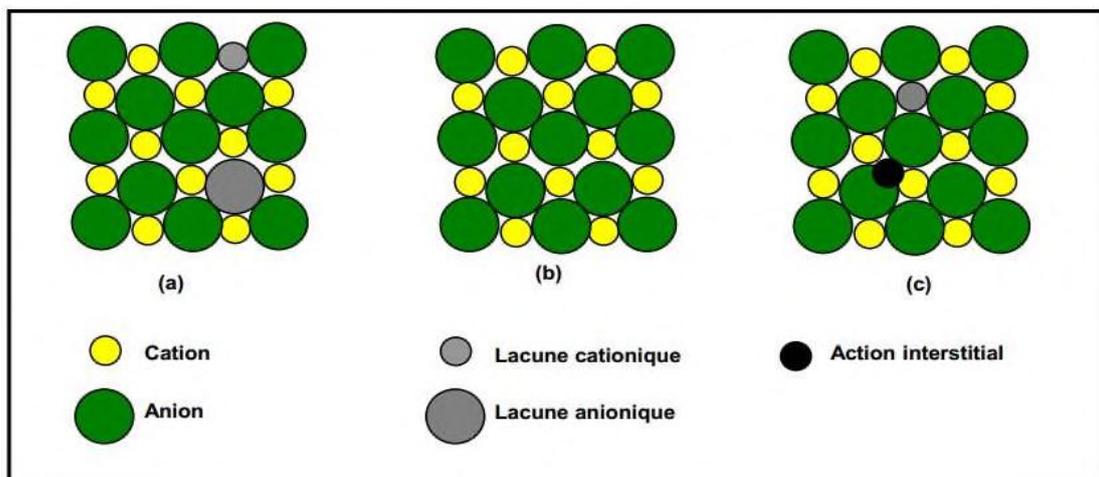


Figure I.11: Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel.

I.2.3.2. Les défauts extrinsèques :

Les défauts extrinsèques correspondent à des impuretés (atomes étrangers) placées dans le cristal soit en substitution d'un cristal soit en substitution d'un atome du réseau (c'est le cas de dopage des semi-conducteurs), soit en position interstitielle [25].

I.3. Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications :

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

❖ Supraconductivité :

Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.

❖ Piézoélectricité :

Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.

❖ Catalyseurs :

Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.

❖ Magnétorésistance :

Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.

❖ Ferroélectricité :

La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme 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 [27].

I.4. Applications des oxydes de type pérovskite (ABO_3)

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide...

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piezoelectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

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 combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. Pour cette raison A.Reller et T. Williams les ont appelé <<**les caméléons chimiques Pérovskites-chemical chameleons**>> [28].

I.4.1. 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

I.4.1.1. Historique :

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la

possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau [29]. Il s'agissait d'une cellule hydrogène-oxygène dans laquelle des lames poreuses de platine étaient utilisées comme électrodes et une solution d'acide sulfurique comme électrolyte. Ce fut donc Grove, et non Schönbein, qui revendiqua cette découverte en 1845. Grove sera également le concepteur d'une batterie composée de cinquante cellules pouvant produire de l'oxygène et de l'hydrogène depuis l'électrolyse de l'eau.

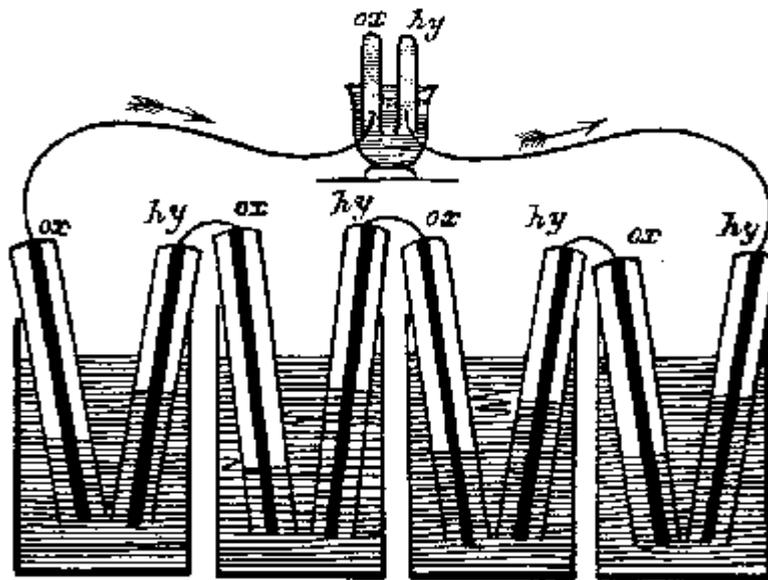


Figure I.12 : Expérience de Sir W. Grove en 1839.

Cette découverte restera ensuite plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les machines thermiques, les accumulateurs et les piles électriques. SZDZ

Néanmoins, certains chercheurs continuèrent à s'intéresser à cette technologie [30]. Depuis cette découverte, différents types de piles à combustible ont été inventés fonctionnant à des températures pouvant aller de quelques dizaines de degrés Celsius à plus de 1000 °C, selon l'électrolyte utilisé.

A l'instar de toute pile électrochimique ou batterie, la pile à combustible est composée de deux électrodes et d'un électrolyte. Toutefois, bien que les piles à combustibles aient un comportement et des caractéristiques semblables à celles d'une batterie, les deux systèmes diffèrent sur de nombreux points. Une batterie est un dispositif de stockage d'énergie.

L'énergie maximum utilisable est déterminée par la quantité de réactant chimique stocké dans la batterie elle-même. La batterie cesse de produire de l'électricité lorsque tout le

réactant chimique est consommé, la batterie est alors déchargée. Dans une batterie secondaire, les réactants sont renouvelés par recharge, cela implique de remettre de l'énergie provenant d'une source externe dans la batterie.

D'un autre côté, contrairement à ce qui se passe pour les batteries, dans une pile à combustible les électrodes ne sont pas consommées avec le temps et les produits ne sont pas stockés à l'intérieur de la pile. Le combustible et le comburant proviennent d'une source externe et, aussi longtemps qu'ils sont fournis à la pile, l'électricité continue de circuler.

Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode électrolyte cathode reliés par l'intermédiaire d'inter connecteurs (ou plaques bipolaires) formant ainsi une « stack » (ou module) comme illustré à la figure. I.13.

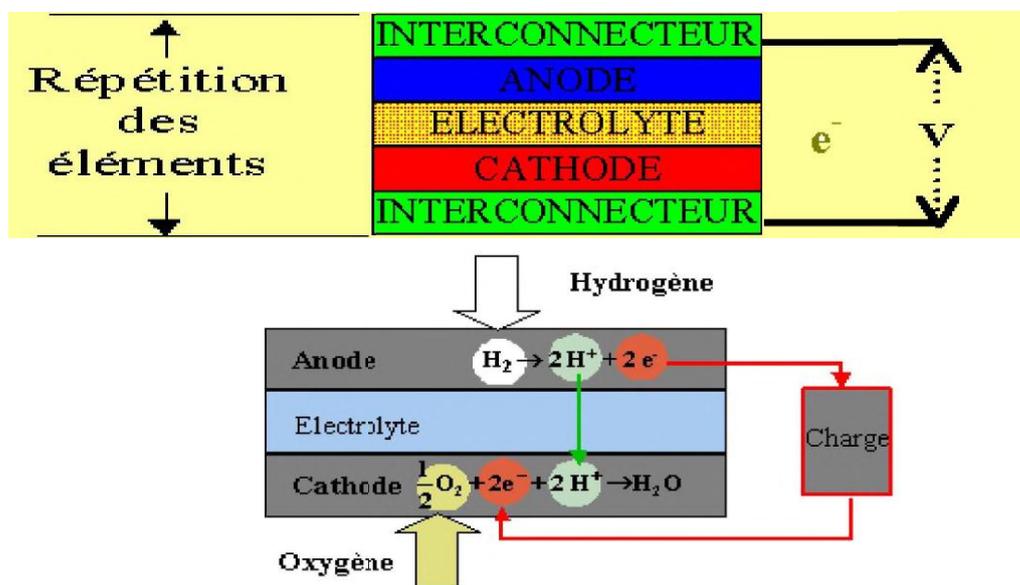


Figure I.13: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible

I.4.1.2. Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

Nous nous intéressons plus particulièrement ici aux piles de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Leurs avantages sont multiples, et liés notamment à leur haute température de fonctionnement (nécessaire à une conductivité ionique de l'électrolyte suffisante) : rendement élevé, possibilité d'utilisation de plusieurs combustibles (reformage interne), chaleur générée réutilisable. Un dernier avantage par rapport aux autres types de piles vient de l'état solide de l'électrolyte : il n'y a ainsi nullement besoin d'une pompe afin d'assurer la circulation de l'électrolyte chaud. Ainsi, des petites SOFC planaires peuvent être élaborées avec des couches très fines dans un ensemble compact [31].

L'électrolyte le plus utilisé actuellement est la zircone yttrée (YSZ : oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium). Pour une température de fonctionnement élevée, le rendement peut atteindre 70 à 80% en cogénération, c'est-à-dire en récupérant l'énergie thermique dégagée.

En comparaison, ce rendement est nettement supérieur à celui d'un moteur thermique (<40%).

Le principe de fonctionnement simplifié d'une pile SOFC est présenté sur la figure. I.14.

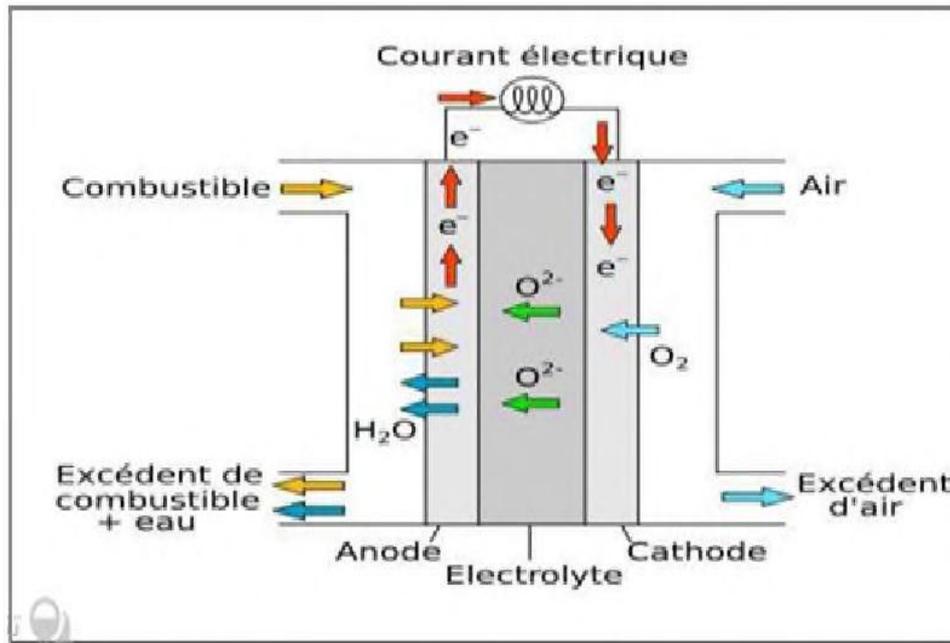
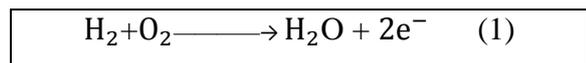


Figure I.14: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC.

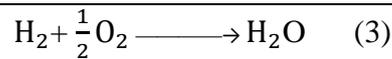
La conversion de l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique se fait continuellement tant que le dispositif est alimenté en gaz combustible (hydrogène ou hydrocarbure) du côté de l'anode et en gaz comburant (oxygène de l'air) du côté de la cathode. Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte solide qui doit offrir une bonne conduction des ions O^{2-} . Du côté anodique, l'oxydation en eau de l'hydrogène (ou de l'hydrocarbure) par les ions O^{2-} . Provenant de l'électrolyte libère deux électrons par molécule de H_2 selon la réaction :



Ces électrons sont collectés par l'anode reliée directement au circuit électrique extérieur. Ils permettent ainsi du côté cathodique la réduction de l'oxygène de l'air en ions O^{2-} (qui peuvent à leur tour diffuser dans l'électrolyte) selon la réaction :



L'équation bilan de la réaction électrochimique s'écrit donc :



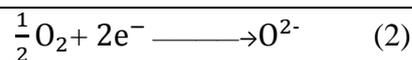
I.4.2. Les conducteurs :

Les matériaux conducteurs électroniques ou essentiellement électroniques utilisés comme cathode de pile SOFC sont des pérovskites formulées ABO_3 où A est généralement une terre rare et B un métal de transition. Les SOFC sont en réalité des objets relevant d'une technologie extrêmement délicate. La raison de cette complication réside dans l'assemblage et le fonctionnement dans des conditions physico-chimiques et thermiques extrêmes d'un électrolyte compact, d'électrodes poreuses et de matériaux d'interconnexion. La plupart des phases solides présentent une conductivité électrique mesurable à température ordinaire, même en l'absence d'un champ électrique élevé. Suivant la nature, la concentration des porteurs de charges et la structure du réseau, cette conductivité s'échelonne à température ordinaire, entre des valeurs très faibles ($10\text{-}15 \text{ S.m}^{-1}$) dans le cas des métaux. On peut distinguer trois types de conducteurs, suivant que le transport du courant est assuré de manière prédominante :

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

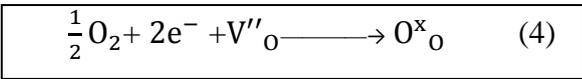
I.4.2.1. La réduction de l'oxygène

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



Donc elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions O^{2-} grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux sont appelés point triple ou triple contact (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais). Ce processus est

schématisé sur la figure I.15. Et peut-être résumé par la réaction (4) selon la notation de Kröger et Vink [26].



Où V''_O représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte et O^x_O un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

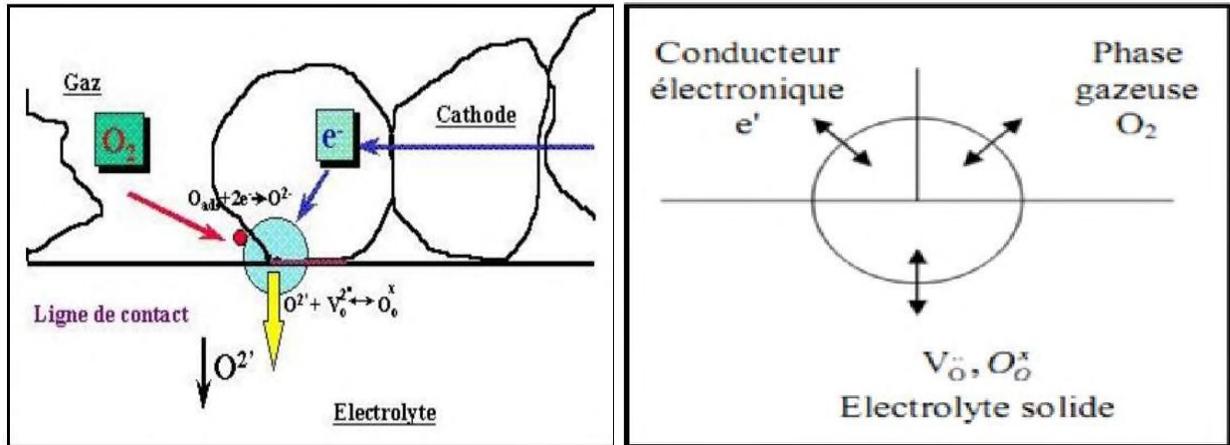


Figure I.15: Point triple (TPB).

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer les mécanismes de diffusion des oxygènes dans les composés stœchiométriques et sur-stœchiométriques en oxygène [32,33].

I.4.2.2. Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes

Ainsi que détaillé à la figure I.12, la présence simultanée de l'oxygène de la phase gazeuse, des électrons de la cathode et des lacunes d'oxygène de l'électrolyte limitent la surface de la zone réactionnelle. Une amélioration possible consiste à utiliser une cathode conductrice mixte, c'est-à-dire à la fois conductrice électronique et ionique (Mixed Ionic Electronic Conducting, MIEC), permettant de délocaliser la réduction de l'oxygène sur toute la surface de la cathode et ainsi de diminuer les surtensions des électrodes (figure I.16).

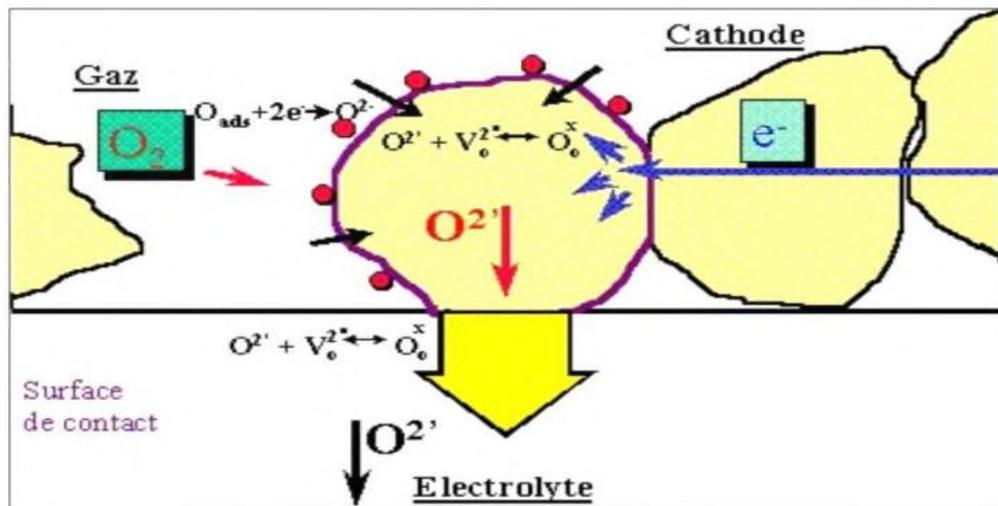


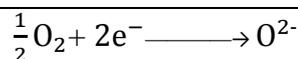
Figure I.16: Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs mixtes.

En effet, les ions O^{2-} formés peuvent migrer à travers la cathode jusqu'à l'électrolyte. Cela implique que le matériau de cathode soit non seulement un bon conducteur électronique, mais aussi un bon conducteur ionique et qu'il possède de bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Celles-ci sont caractérisées par le coefficient d'échange des surfaces (k). La plupart des études concernant les conducteurs mixtes portent sur les oxydes de type pérovskite formulés ABO_3 . Les cations en site A appartiennent à la famille des terres rares (lanthane, gadolinium, praséodyme, néodyme, samarium ou cérium). Les cations en site B sont des métaux de transition (Chrome, manganèse ou cobalt, etc.). Les matériaux les plus couramment rencontrés sont du type $LaCrO_{3-\delta}$. Récemment, de nouveaux matériaux des structures pérovskite.

I.4.2.3. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène.

Par ailleurs, la conductivité ionique peut être améliorée par l'existence d'une sur-stœchiométrie en oxygène [34].

La réaction électrochimique globale qui se produit à la cathode d'une pile SOFC est la réduction de l'oxygène :



Elle peut être décomposée en plusieurs étapes, les principales étant schématiquement représentées à la figure I.17 [35]. Il est à noter immédiatement que l'existence de toutes ces étapes n'est pas totalement démontrée à ce jour.

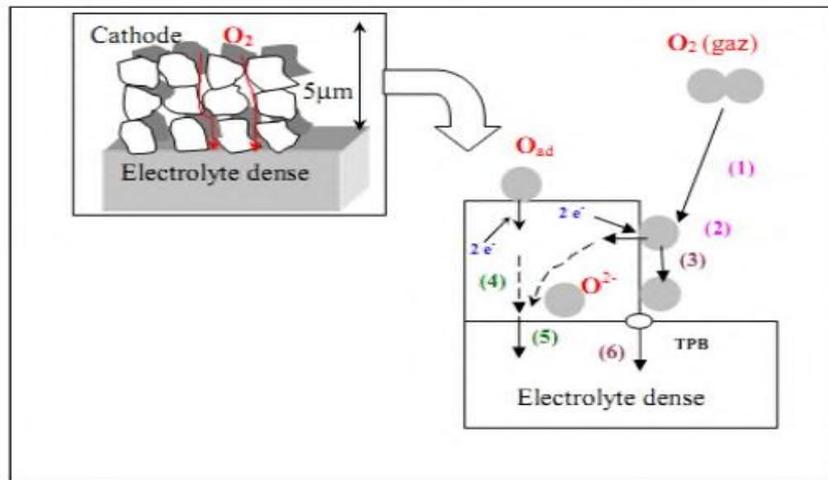


Figure I.17: Représentation schématique de la réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2,3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2,4 et 5).

- 1-diffusion de molécules gazeuses O_2
- 2- adsorption, dissociation, réduction d' O_2 et insertion des ions O^{2-} dans la cathode;
- 3- diffusion en surface de l'oxygène adsorbé;
- 4- diffusion à coeur des ions O^{2-} ;
- 5- transfert des ions O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte;
- 6- incorporation dans l'électrolyte de **l'oxygène** adsorbé via le point triple TPB.

Selon le type de matériau utilisé, c'est-à-dire selon sa composition chimique et, de ce fait, selon ses propriétés de transport (matériau conducteur électronique pur ou conducteur mixte électronique et ionique), certaines des étapes précédentes sont privilégiées :

- Pour un conducteur essentiellement électronique, elles peuvent être résumées de la manière suivante [36] :

Étape n°1: diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieur des pores de la cathode.

Étape n°2: adsorption moléculaire ou dissociative de l'oxygène à la surface de l'électrode.

Étape n°3: diffusion de l'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode jusqu'à la ligne de triple contact cathode / électrolyte /gaz.

Étape n°6: réduction et insertion de l'oxygène au niveau du point du triple contact, diffusion des ions O^{2-} dans l'électrolyte.

- Pour un conducteur mixte, les étapes élémentaires sont :

Étape n°1: diffusion de O₂ dans la phase gazeuse ou à l'intérieure des pores de la cathode.

Étape n°2: adsorption de l'oxygène à la surface du matériau de cathode, dissociation et réduction en O²⁻ à l'aide des é provenant de la cathode.

Étape n°4: diffusion de l'ion O²⁻ au sein du matériau de cathode.

Étape n°5: transfert des O²⁻ de la cathode vers l'électrolyte.

Dans le cas des matériaux conducteurs électroniques, la réduction ne peut avoir lieu qu'au point de contact gaz/électrolyte/cathode (TPB). L'ensemble de ces points forme "la ligne de triples contacts" où les électrons issus de la cathode, les sites lacunaires de l'électrolyte et les molécules d'oxygène gazeux peuvent réagir.

Dans le cas des matériaux conducteurs mixtes, les électrons et les molécules d'oxygène peuvent réagir sur toute la surface des grains de la cathode. Le matériau étant conducteur des ions O²⁻, ceux-ci peuvent migrer vers l'électrolyte, puis s'insérer dans ses lacunes. Ce sont des électrodes dites à double interface ou à diffusion interne (ID). Cette situation est largement plus favorable du point de vue cinétique.

Tableau I.2 : Propriétés physique de certains composés présentant la structure de type pérovskite [37].

Composition	Propriété physique	Application
CaTiO ₃	Di électricité	Micro-onde
BaTiO ₃	Ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles
PbZr _{1-x} Ti _x O ₃	Piézo-électricité	Sondes
Ba _{1-x} La _x TiO ₃	Semi-conducteur	Semi-conducteur
Y _{0,33} Ba _{0,67} CuO _{3-δ}	Super-conducteur	Détecteurs des signaux magnétiques
(Ln, Sr)CoO _{3-δ}	Conducteur mixte ionique et électronique	Diffusion de gaz membranes
BaInO _{2,5}	Conducteur ionique	Electrolyte en piles a combustible
AMnO _{3-δ}	Magnéto résistance géante	Têtes de lecteur pour des disques durs

References bibliographiques

- [1] H. R. Wenk and A. G. Bulach, Minerals: Their Constitution and Origin, Cambridge University Press, Cambridge, (2005).
- [2] J. Jiang, A. Kucernak, J. Electrochim Acta. 47-1967.(2002).
- [3] V.M. Goldschmidt. Geochemis cheverteilungs gesetzeder elemente. Tom V, P7-8,(1928).
- [4] B. Ilschner et Ch. Janot, Matériaux émergents, 19-118.(2001).
- [5] C. Lecat-Tillier et al. Européen Polymer Journal, 5-437.(1980).
- [6] G.B.Goode nough et J.M.Longo dans "Landolt- BirnsteinNeueSerie", Gruppe III : KristallundFestrper physik, Bond 4(A) 126 Springer Verlag (ed : K.H. Hellwege et A.M. Hellwege),(1970).
- [7] T. Nitadori, S. Kurihara , M. Misono, J. Catal. 98-221.(1986).
- [8] N. Amaouz, « synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structures Pérovskite complexe de type $Ca_{1-x}AxTi_{1-y}ByO_3$ (A=Sr, B=Zr) », thèse doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie (2011).
- [9] C. PERCA, « Structure cristalline et magnétique de pérovskites $RBaMn_2O_{6-\delta}$ (où $\delta = 0$ et 0,5) », thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, France (2007).
- [10] L. Bornstein, «Magnetic oxides and related compounds III/4a », Springer Verlag (1970).
- [11] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, « Structural and doping effects in the half metallic double perovskite A_2CrWO_6 (A= Sr, Ba, and Ca) », Physical Review B 68 (2003).
- [12] L. Pouling, «The nature of chemical bonds», Cornell University Press, New-York, U.S.A. (1967).
- [13] T. R. Shrout et A. Halliyal, «Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors». American Ceramic. Society, Vol.66, N°4 (1987).
- [14] E.J.Baran, P.J.Aymonino, An.Asoc.Quim.Argent. 56-11. (1968).
- [15] W.H.Braggg, Phil.Mag, Ishikawa, Math.Phys.Soc, 8, p199. (1915).
- [16] P.M.Racah, J.B.Goodenough, Phys.Rev. 155-932. (1967).
- [17] M. Shelef, G. W. Graham, R. W. McCabe, Catalytic Science Series 2-343 (2002).
- [18] O.MDller, R.Roy, the Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).
- [19] L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, J. Solid State Chem. 175-88. (2003).
- [20] Christain et HéléneNgô, Introduction à la physique des semi conducteurs, édition Dunod,

- Paris, 65. (1998).
- [21] J.L.Teyssier, H Brunet, Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi conducteurs, édition Dunod, Paris, 45. (1992).
- [22] M.Brousseau, Masson, Physique des solides propriétés électroniques, Paris,81.(1992).
- [23] J.O.M. Bockris, J. McHardy, J. Electrochem. Soc. 120-61.(1973).
- [24] O. Mdller, R. Roy, the Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974)
- [25] C. Kittel, Introduction à la physique de l'étatsolide, ÉditionDunod, Paris, 642.(1972).
- [26] F.A.Kröger,etH.J.Vink, Ed.F.Seitz et D.Turndull, Solid State Physics, Academic Press New-York 3-307. (1966).
- [27] W.H. Dong, G.K. Hyun, S.L. Jae, K. Jindo, L. Wei, O.H. Se, J. Phys. Chem. B 109-2093. (2005).
- [28] Reller, T. Williams, ((Perovskites-chemical chameleon = Pérovskites – caméléonschimiques)), Chemistry in Britain, 1227-1230 25[12] (1989).
- [29] Grove W.R. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum.Philosophical Magazine and Journal of Science 14,127-130.(1839).
- [30] Minh N., Q.Takahashi T. Science and Technology of Ceramic Fuel Cells. Elsevier Science Ltd, Amsterdam. Lausanne. New York. Oxford. Shannon. Tokyo (1995).
- [31] Inte Interconnects, K. Hilpert, W. Quadackers and L.Singheiser 4,1054-1073.(1995).
- [32] J.E.H. Sansom, L. Hildebrandt et P.R. Slater, Ionics 8-155.(2002).
- [33] J.E.H. Samson, J.R. Tolchard, P.R. Slater et M.S. Islam, Solid State Ionics 167-17.(2004).
- [34] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara et Y. Takita, Solid State Ionics 31-136.(2000).
- [35] Ivers-Tiffée, E., Weber, A. and Herbstritt, D, J. Eur. Ceram. Soc. 21,1805-1811.(2001).
- [36] Steele; B.C.H.; Solid State Ionics 94,239-248.(1997).
- [37] R.Eoherre, perovskites de manganèse nanométriques: vers des applications biomédicales, these doctorat, Université Bordeaux I, (2010).

Chapitre II
Méthodes de synthèse
et de caractérisation



Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation, en deuxième lieu aux techniques de caractérisation.

II.1- Méthodes de préparation des oxydes mixtes :

II.1.1. Introduction :

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

II.1.2. Voie sol-gel

II.1.2.1. Description du procédé

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps [2,3]. La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

II.1.2.2. Principe du procédé sol-gel

La préparation des matériaux par voie sol-gel au laboratoire doit passer par les étapes suivantes (figure II.1) :

- ✓ Formation d'un sol : mise en solution des précurseurs de base
- ✓ Gélification
- ✓ Formation d'un xérogel par le séchage

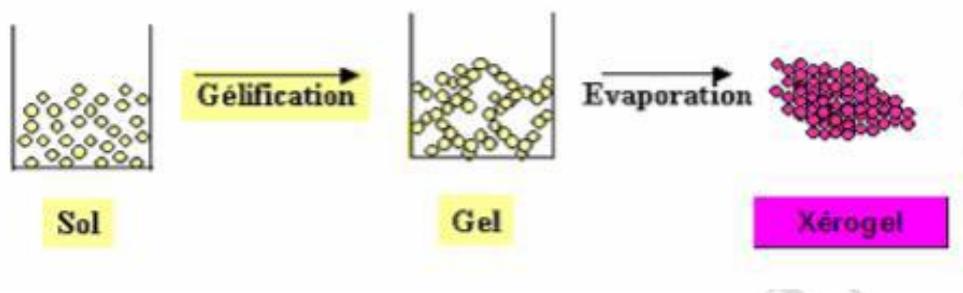


Figure II.1 : Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel

Afin d'obtenir une poudre cristallisée, le xérogel doit passer au traitement thermique [4,5].

II.1.2.3. Terminologie et définitions :

- **Le sol :**

Le « sol » est l'état de dispersion des particules solides « métaux » dans un solvant, d'où la solvation de ces particules permet la formation d'un ensemble volumique plus important. Si la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal.

La stabilité du sol ou sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Van der Waals) [6].

L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel [7,8].

- **Le gel:**

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 ou gel physique (particules de l'ordre d'une centaine d'Å) [8,9]. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique ou gel chimique. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté.

• Le xérogel et l'aérogel :

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées pour la transition gel-poudre amorphe (Figure II.2).

- Le gel peut être séché dans des conditions douces. Il durcit en se compactant : c'est un xérogel (formation des verres et céramiques denses).
- Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est l'aérogel.

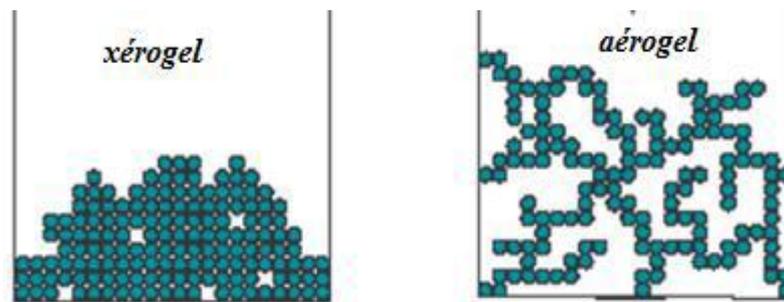


Figure II.2: Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel

II.1.2.4. Catégories du procédé sol-gel

Les procédés [6] de synthèse par voie sol-gel sont classés en deux catégories : la voie *Polymère* et la voie *alcoxyde*.

a) La voie polymère:

Ce procédé correspond au brevet déposé par Pécchini en 1967 [10]. Il s'agit d'incorporer des métaux le long de chaînes de polymères organiques. L'obtention d'un polymère «chélatant» (par estérification dans le brevet initial), qui complexe aléatoirement les cations métalliques le long des chaînes polymères, permet d'obtenir une homogénéité à l'échelle moléculaire qui favorise, au cours du traitement thermique, l'apparition de la phase oxyde désirée.

b) La voie alcoxyde:

Les précurseurs sont, dans ce cas, des alcoxydes de formule $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et OR est un groupement alcoxy avec R une chaîne alkyle. Cette voie met

en œuvre un mécanisme d'hydro condensation des précurseurs. Il se décompose en deux étapes qui sont simultanées voire même compétitives : l'hydrolyse et la condensation :

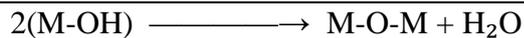
- **L'hydrolyse** : de l'alcoxyde forme un hydroxyalcoxyde :



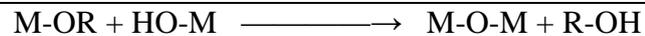
Il s'agit d'une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique. Une molécule d'alcool est éliminée avec réarrangement électronique et formation d'un groupement hydroxyde (-OH). L'hydroxyalcoxyde formé est instable et l'étape de condensation peut avoir lieu.

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

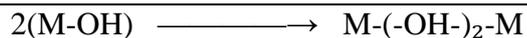
-Condensation par alcoxylation (avec des hydratation) :



-Condensation par oxolation (avec désalcoylation) :



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



- **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 du 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 poudres, 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 ainsi un rôle très important.

- **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.

- **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 [7].

II.1.2.5. Les paramètres influençant la synthèse sol-gel sont : [11]

- ✓ la nature du métal (coordenance, charge)
- ✓ la nature du solvant
- ✓ la nature de l'atmosphère réactionnelle
- ✓ la catalyse acido-basique
- ✓ la température de réaction
- ✓ le temps de reaction

- ✚ **Influence de l'eau :**

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide, et d'un ordre zéro (donc indépendante) sous catalyse basique [7].

D'autres études [12]. Ont confirmé que la concentration en eau a effectivement un effet sur la cinétique du procédé sol-gel, sous catalyse acide. Le temps de gel diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite.

II.1.2.6. Avantages et Inconvénients du procédé sol-gel :

- a) **Avantage :**

- Pureté des précurseurs

- Bonne homogénéité de la distribution des précurseurs
- Basses températures de préparation
- Accès à de nouvelles compositions, dopage aisé
- Possibilité d'obtenir un matériau "sur mesure" par le contrôle de la chimie du procédé
- Mises en forme particulières (fibres, films, monolithes et poudres) aisées

b) Inconvénients : [13]

- Coût élevé des alcoxydes
- Séchage délicat
- Changement volumique important durant l'élaboration du matériau
- Grande porosité résiduelle
- Carbone résiduel
- Procédés longs et complexes

II.2- Méthodes de caractérisation :

II.2.1- Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) :

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 [14].

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

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. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donné va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau [15].

Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures pérovskites 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.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (**FTIR**) de marque Shimadzu **FTIR-8400 S** qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra. (Figure II 3)

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles qui consiste à mélanger **1 mg** de l'échantillon à étudier avec **200 mg** de bromure de potassium **KBr** (**200 mgKBr/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 car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature [16].

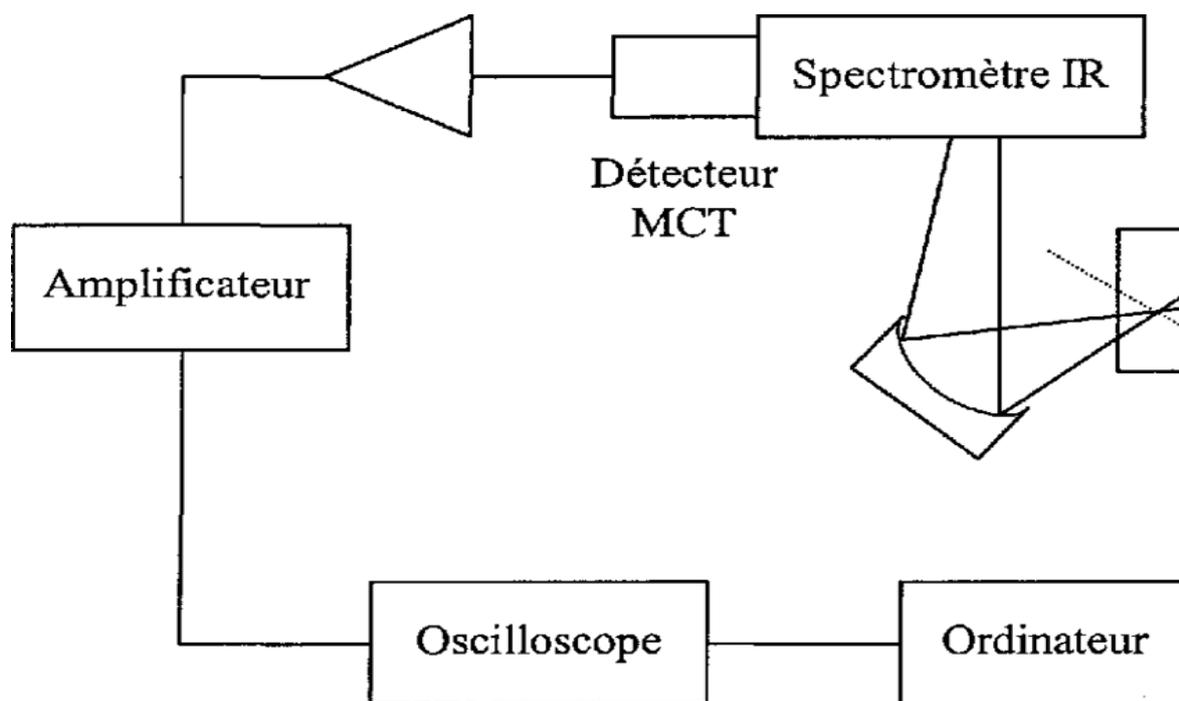


Figure II.3 : Schéma de principe de spectroscopie infrarouge



Figure II.4 : spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S

II.2. 2. La diffraction de rayon X :

Les techniques de diffractions des rayons **X** ont pris leurs essors à partir de **1912**, date à laquelle Max Vonlaue 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 [17].

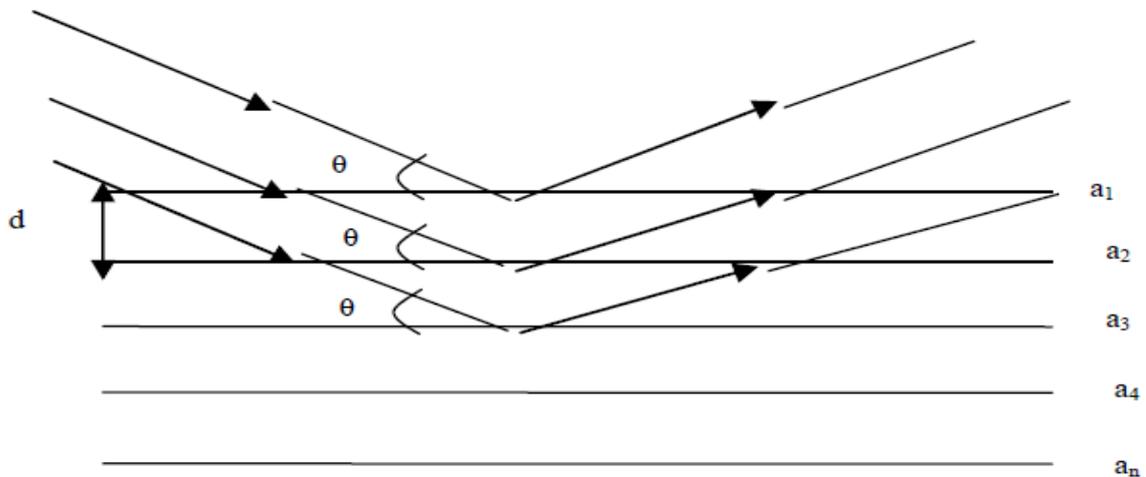
A- Principe :

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

crystallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons **X** illumine un jeu de plans (**hkl**) sous un angle d'incidence θ satisfaisant l'équation de Bragg, ce qui produit une réflexion de Bragg (Fig. II.5).

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

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans atomiques **{hkl}** consécutifs, θ_{hkl} est l'angle de Bragg [18].



a : plan réticulaire
d : distance réticulaire

Figure II.5 : Principe de la loi de Bragg

L'appareil utilisé : Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre X de type **MiniFlex60RigaKu** de l'université de Biskra.



Figure II.6 : L'appareil de la diffraction des rayons X (MiniFlex600 RigaKu).

B- Analyse par diffraction des rayons X sur poudre :

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

- **La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [19].

C- Principe d'obtention des spectres :

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

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

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

θ : Angle de diffraction.

d_{hkl} : Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

n : Nombre entier.

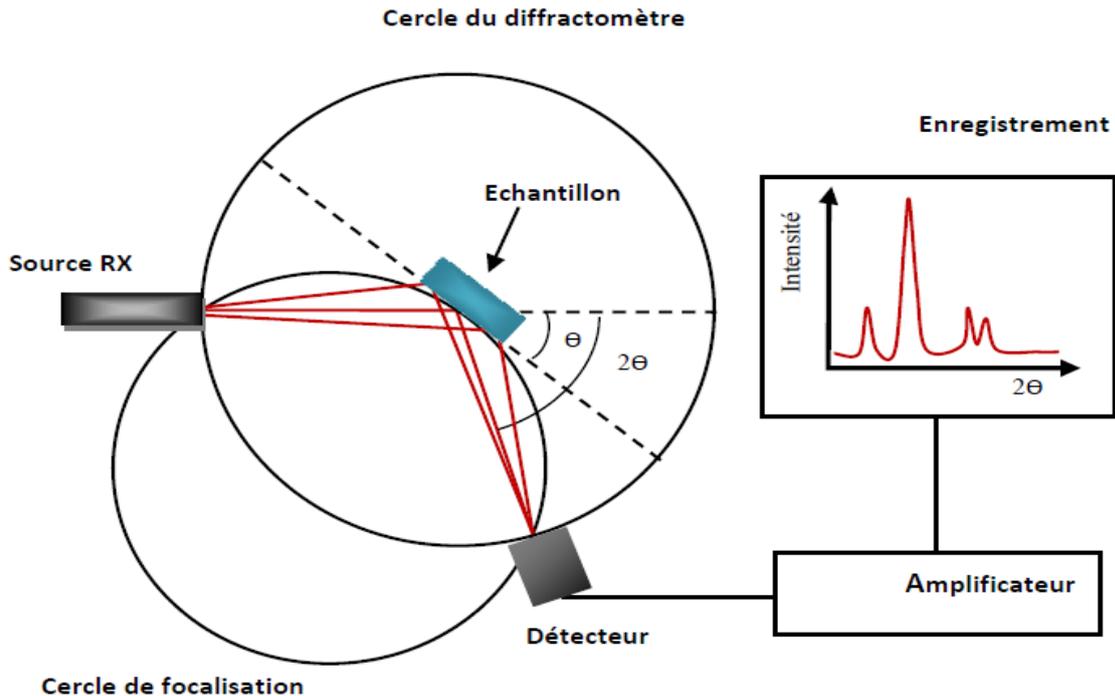


Figure II.7: Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et de traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches **ASTM** (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances interréticulaires (**d**) aux angles (**2θ**) enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes de l'échantillon analysé. Il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable. La pureté et la bonne cristallinité de nos échantillons sont systématiquement contrôlés par diffraction des rayons x sur poudre à température ambiante [20].

D-Détermination des paramètres des mailles et la taille moyenne des cristallites :

➤ **Détermination des paramètres des mailles :**

On désigne par les paramètres de maille, l'ensemble des valeurs **a**, **b** et **c** et **α**, **β** et **γ** dont les paramètres des différents systèmes cristallographiques ainsi que les distances réticulaires sont représentés dans le tableau ci- dessous : [21]

Cubique : $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Quadratique : $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

Orthorhombique : $a \neq b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Hexagonal, Trigonal : $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Réseau rhomboédrique : $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma$

$$d_{hkl} = \frac{\frac{a \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}}{\sin \alpha}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 + 2(kl + lh + hk) \frac{\cos \alpha (\cos \alpha - 1)}{\sin^2 \alpha}}}$$

Monoclinique : $a \neq b \neq c$; $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \cdot \sin^2 \beta} - 2 \frac{hl \cdot \cos \beta}{ac \cdot \sin^2 \beta}}}$$

Triclinique : $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

$$d_{hkl} = \left[\begin{array}{c|c|c|c} & \begin{array}{ccc} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{array} & & \\ \hline \begin{array}{c} \frac{h}{a} \\ \frac{k}{b} \\ \frac{l}{c} \end{array} & \begin{array}{ccc} \frac{h}{a} & \cos \gamma & \cos \beta \\ \frac{k}{b} & 1 & \cos \alpha \\ \frac{l}{c} & \cos \alpha & 1 \end{array} & + \frac{k}{b} & \begin{array}{ccc} 1 & \frac{h}{a} & \cos \beta \\ \cos \gamma & \frac{k}{b} & \cos \alpha \\ \cos \beta & \frac{l}{c} & 1 \end{array} & + \frac{l}{c} & \begin{array}{ccc} 1 & \cos \gamma & \frac{h}{a} \\ \cos \gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos \beta & \cos \alpha & \frac{l}{c} \end{array} \end{array} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Figure II.8 : Figure représentant les paramètres cristallographiques ainsi les distances réticulaires

Le volume V de la maille est donné par le produit mixte $(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$. On peut démontrer

l'expression générale du volume V d'une maille triclinique (trièdre $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ le plus général) en fonction de ses paramètres de maille $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$:

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

➤ **Détermination de la taille moyenne des cristallites:**

L'étude des diagrammes des diffractions des rayons x des poudres permet d'estimer les informations suivantes :

- ✓ Le paramètre de la maille à partir de la position des raies
- ✓ La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies
- ✓ La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse de profil des raies

Trois grandeurs définissent une raie de diffraction (Figure II. 9) l'intensité, la position et le profil de la raie.

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons uniquement au profil des raies pour déterminer la taille des cristallites.

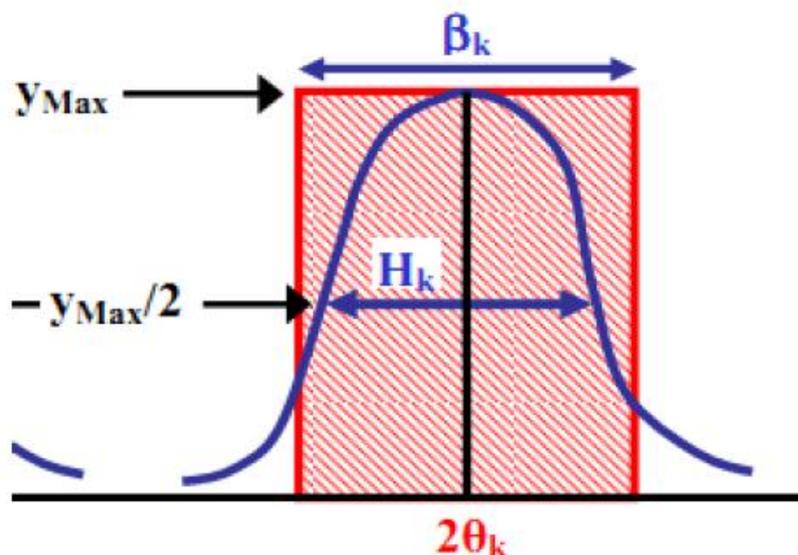


Figure II.9:représentation schématique d'une raie de diffraction

En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction.

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de *Scherrer* [22]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{H_k \cos \theta}$$

K : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi-hauteur)

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

H_k : Largeur angulaire à mi-hauteur **H_k** ou FWHM (Full Width at Half Maximum), en radian

D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction **hkl** en Å

Références bibliographiques

- [1] Yazid.Bouznit.Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel.(2007).
- [2] J.Ebelmen. "Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether", Ann. Chim, Phys.Sér. 3, 57 319-355. (1846).
- [3] W.Geffcken, E. Berger. Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser, Deutsches Reichspatent 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen. Jena.(1939).
- [4] D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi. Solid State Ionics 109 239 – 245.(1998).
- [5] Z.Cranjak Orel, I.Mušivec. Nanostructured Materials.Vol12 399 – 404.(1999).
- [6] C.Viazzi. Thèse de l'Université de Toulouse. 24-25.(2007).
- [7] A.C.Pierre. Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima. Paris.(1992).
- [8] H. Dislich, P. Hinz, J. Non-Cryst. Solids 48 11-16 .(1982).
- [9] N. Cygankiewicz.Thèse de l'Université Montpellier .2.(1985).
- [10] M.P. Pechini, Patent. 3.330.697. (1967).
- [11] S.Sakka. "Sol gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications".Kluwer Academic Publishers.
- [12] C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.Academic Press,San Diego.New York .(1990).
- [13] GDR Mico, ILL Grenoble.Méthodes d'élaboration de matériaux, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.26-31. mai .(2014).
- [14] D. Skoog. Analisis Instrumental, Mc Graw Hill. México.(1989).
- [15] K .Grosser. Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms.VCH Publishers .(1993).
- [16] Toufik Jean DAOU.Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur.Strasbourg(France) (2007).
- [17] S. Kim, G. S. Lee, T. R. ShROUT et al. Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramic using reactive calcinations. J. Mater. Sci. vol 26 p 4411-4415. (1991).
- [18] J. P. Eberhart. Structural and Chemical Analysis of Materials, John Wiley and Sons.(1991).
- [19] Abdenouche, H.Détermination de la limite de substitution dans le système SrTiO₃-NaF-MgF₂, Mémoire de master, Université de Bejaïa.(2014).
- [20] Rosa Brito, V. A. Rodríguez, Janet Figueroa and Carlos R. Cabrera "Adsorption of 3-

mercaptopropyltrimethoxysilane and amino propyltrimethoxysilane at platinum electrodes". *Journal of Electro analytical Chemistry* 520 (1-2) 47-52.(2002).

[21] P. Gravereau. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Institut de chimie de la matière condensée, université de Toulouse. version1.(2012).

[22] R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. *Alloys Compd.* 169 414.(2006).

Chapitre III

Résultats et discussions



III.1. Introduction:

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux [1].

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode sol-gel pour élaborer les poudres du matériau $LaCo_{1-x}Al_xO_3$. Ces poudres sont caractérisées en utilisant DRX, FT-IR.

III.2. Préparation des oxydes $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ par voie sol-gel :

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer les oxydes $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)

Tableau III.1 : liste des réactifs, puretés et producteur.

Précurseur	Degré de pureté	Masse molaire (g/mol)	Producteur
$La(NO_3)_3,6H_2O$	99,5%	433,01	Biochem chemophama
$Co(NO_3)_2,6H_2O$	99,0%	291,02	Biochem chemophama
$Al(NO_3)_3,9H_2O$	98%	375,13	Fluka
$C_6H_8O_7$	99,5%	192,12	Biochemchemophama

Les quantités choisies des sels précurseurs pour dissoudre 2g de solide séparément dans un volume d'eau distillée sont résumées dans le tableau III.2

Tableau III.2: quantités sels précurseurs de nitrates (en grammes) et volume d'eau distillée ajoutée séparément pour dissoudre les sels précurseurs pour 2g d'oxyde.

Oxyde	m(g) + V d'eau distillé (ml) La(NO ₃) ₃ ,6H ₂ O	m(g) + V d'eau distillé (ml) Co(NO ₃) ₂ ,6H ₂ O	m(g) + V d'eau distillé (ml) Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O	m(g) + V d'eau distillé (ml) C ₆ H ₈ O ₇
LaCoO ₃	3,522 + 17,610	2,367 + 11,835		3,125 + 15,625
LaCo _{0,9} Al _{0,1} O ₃	3,569 + 17,845	2,158 + 10,790	0,356 + 1,780	3,167 + 15,835
LaCo _{0,8} Al _{0,2} O ₃	3,616 + 18,080	1,944 + 9,720	0,622 + 3,113	3,209 + 16,045
LaCo _{0,7} Al _{0,3} O ₃	3,665 + 18,325	1,724 + 8,62	0,952 + 4,760	3,252 + 17,625

III.2.1. Méthode de synthèse:

Les proportions stœchiométrique [La(NO₃)₃,6H₂O] , [Co(NO₃)₂,6H₂O] et [Al(NO₃)₃,9H₂O], sont dissoutes dans une quantité de l'eau calculée, puis mélangées dans un seul bécher, et on met ce mélange dans un bain marie et mise sous agitation thermique 80-90°C avec l'ajoute de l'acide citrique dissout dans l'eau (ce qui est utilisé comme agent complexant) goutte à goutte jusqu'à l'obtention après 3 heures environ d'un liquide visqueux (gel). Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100°C. A la fin on a broyée le solide résultant (Xérogel) pour atteindre une poudre fine, calcinée à T=750°C pendant 6 heures avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.



Figure III.1 : Nitrate de lanthane hydraté



Figure III.2 : *Nitrate de cobalt hydraté*



Figure III.3 : *Nitrate d'aluminium hydraté*



Figure III.4: *L'acide citrique hydraté*

L'organigramme qui résume les étapes de synthèse que nous avons mentionné au dessus est présenté dans la Figure III.5.

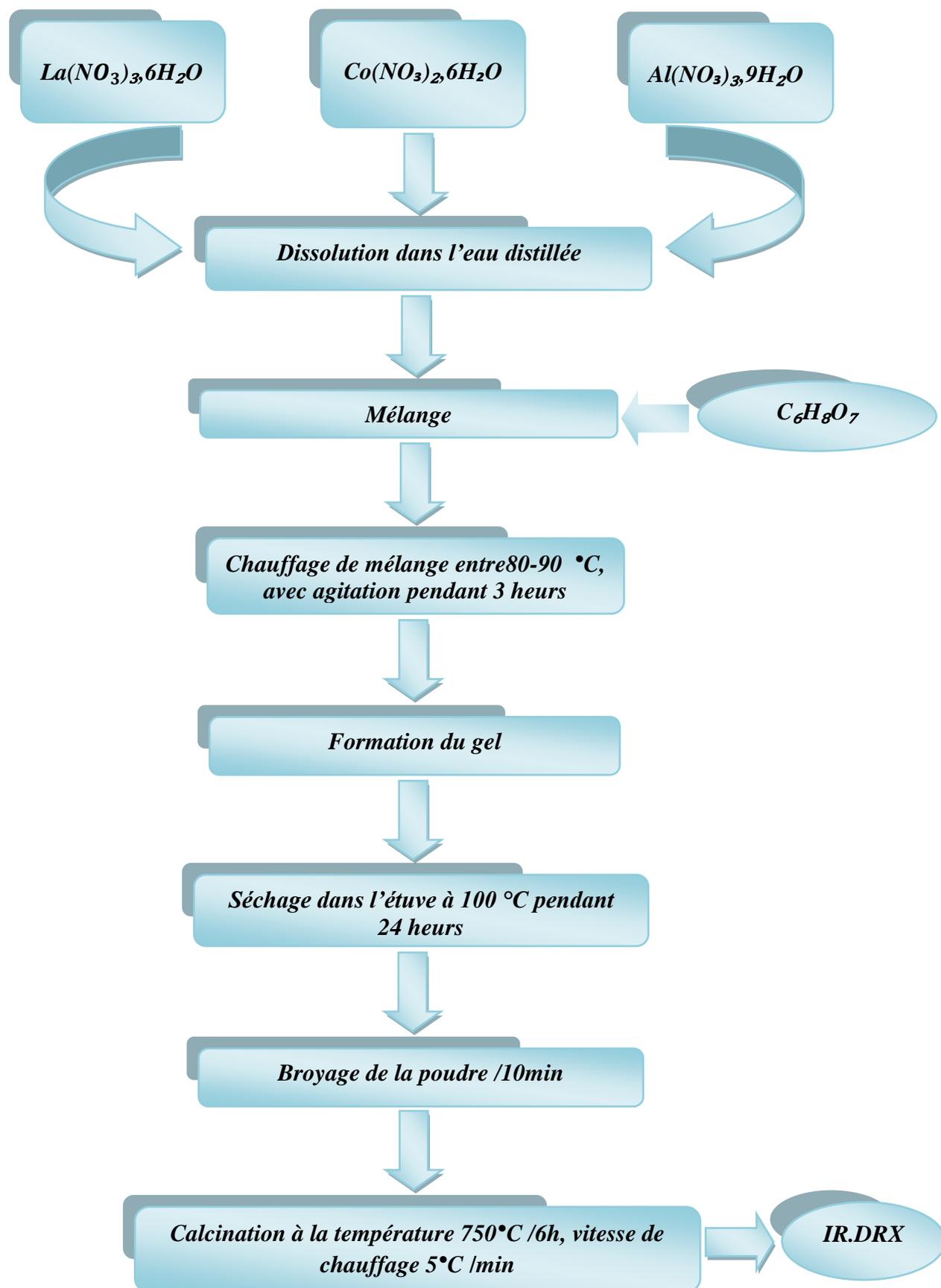


Figure III.5: Organigramme de synthèse par la méthode sol-gel.



Figure III.6: Les différentes étapes de préparation de la poudre $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ par la méthode sol gel.

III.3. Caractérisation physico-chimique des oxydes $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$:

III.3.1. Analyse radiocristallographie des oxydes:

III.3.1.1. Caractérisation structurale:

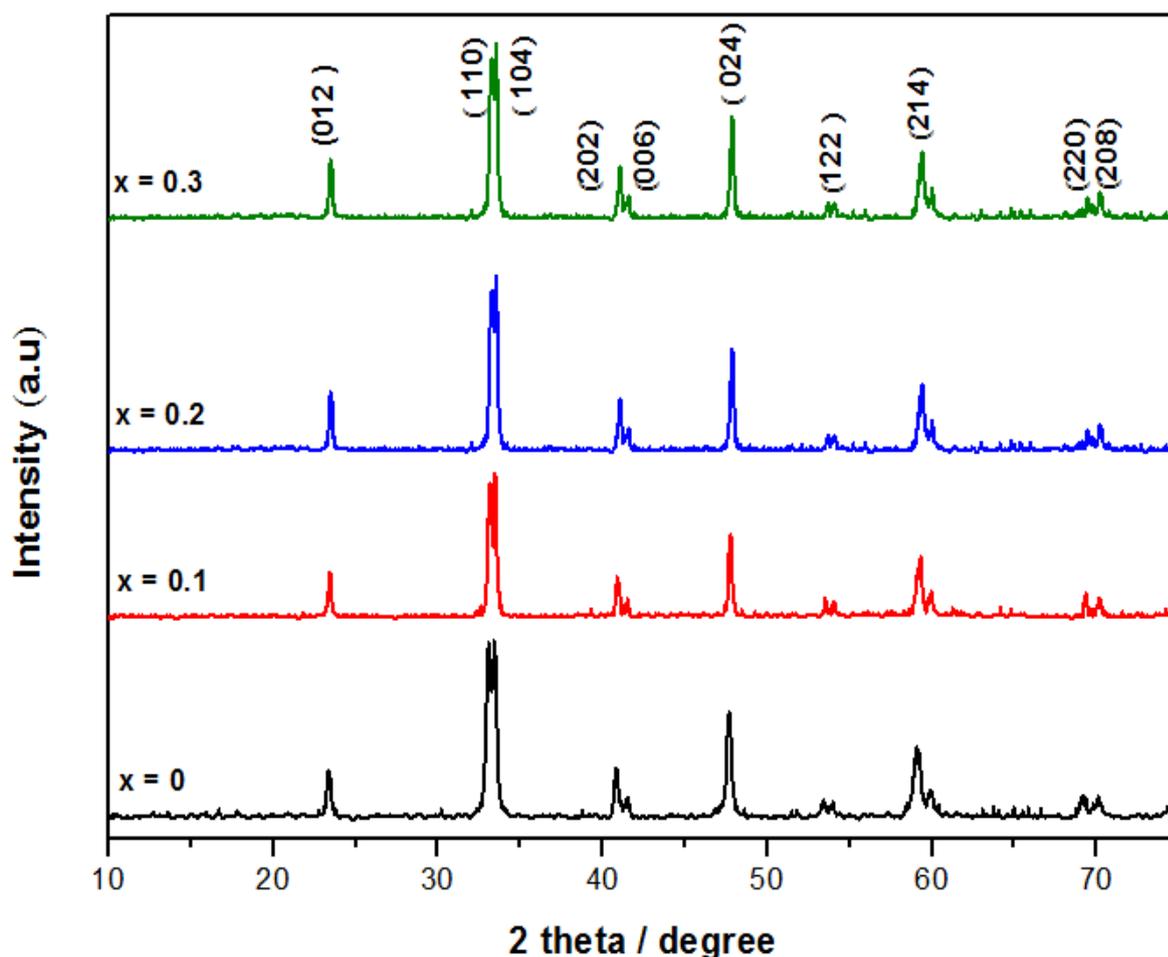


Figure III.7: Diffractogrammes des oxydes $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) calcinés à 750°C

Les différents spectres présentés sur la Figure III. Permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par la méthode sol-gel de formule $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) calcinés à 750°C pendant 6 h.

Ces résultats dépendent de la quantité de Al dopé dans le site B (Co) de la structure cristalline ils révèlent que les échantillons $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) respectivement ont une structure de type pérovskite; par conséquent, les principaux pics de diffraction peuvent être indexés dans une structure hexagonal (carte JCPDS No.-98-020-1763) avec un groupe spatial $R\bar{3}C$.

Dépendamment de la méthode de préparation ; cela a montré que phases cristallines formées en raison de cations bien mélangés dans les étapes d'hydrolyse et de condensation du sol-gel synthèse et les étapes de nucléation et de croissance.

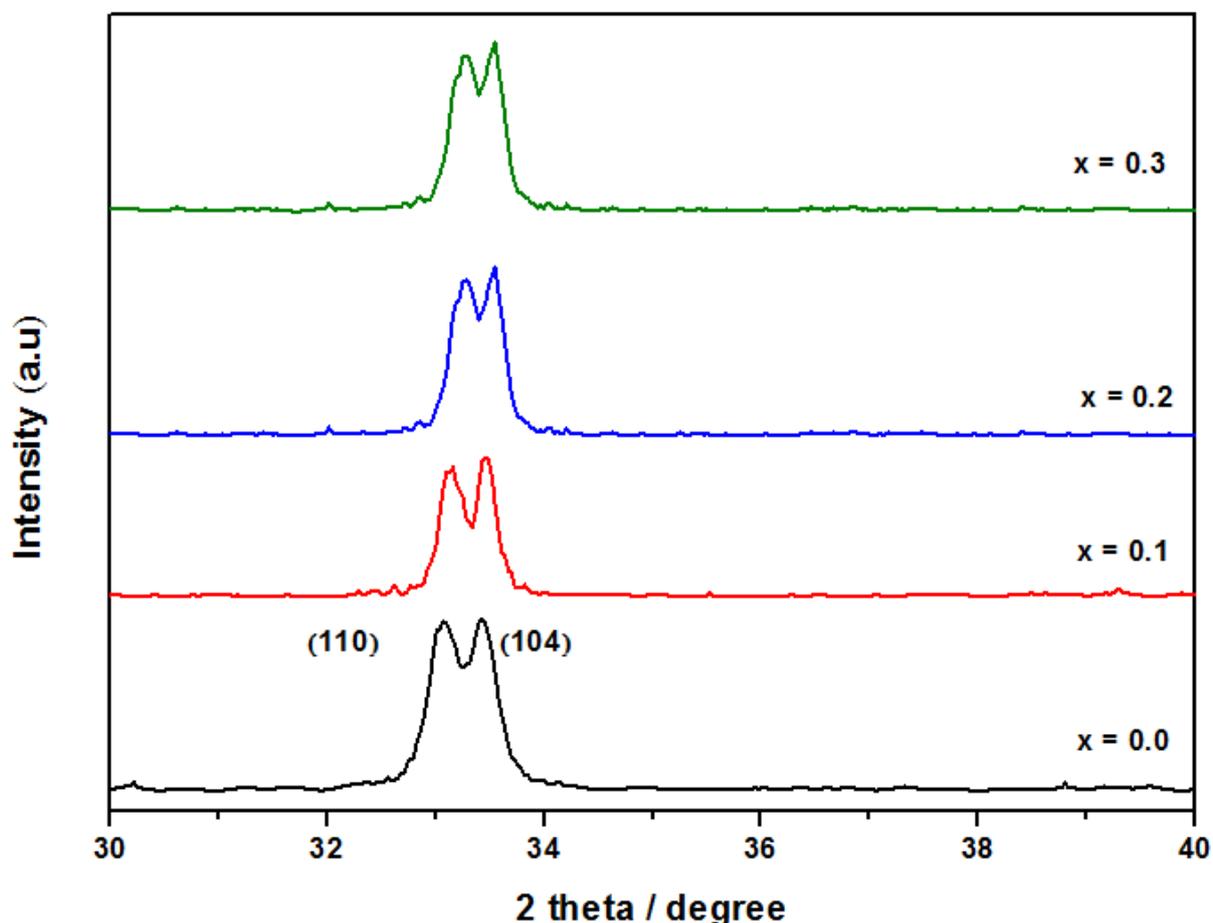


Figure III.8 : Evolution de la position du pic le plus intense

Selon le modèles XRD l'évolution de la position du pic le plus intense des échantillons LaCo_{1-x}Al_xO₃ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) a présenté de fortes réflexions à $33,07^\circ$ (110) et $33,43^\circ$ (104), correspondant à la symétrie cristalline on révèle que les pics de diffractions se déplacent régulièrement avec l'augmentation des valeurs de x (Al).

L'affinement des paramètres de la maille des pérovskites LaCo_{1-x}Al_xO₃ ont été calculés pour chaque valeur de x ($x = 0,0 - 0,3$) à partir des diagrammes de DRX utilisant le programme CELREF (version 3.0 fourni par le CDROM « NEXUS ») et sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres cristallographiques des oxydes

Composition	Système cristallin	Groupe d'espace	$a=b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
$LaCoO_3$	Hexagonal	$R\bar{3}C$	5,4427	13,0933	334,455
$LaCo_{0,9}Al_{0,1}O_3$	Hexagonal	$R\bar{3}C$	5,4269	13,0058	331,516
$LaCo_{0,8}Al_{0,2}O_3$	Hexagonal	$R\bar{3}C$	5,4260	12,9910	330,805
$LaCo_{0,7}Al_{0,3}O_3$	Hexagonal	$R\bar{3}C$	5,4217	12,9864	329,586

Nous observons que les deux paramètres diminuent avec l'augmentation de la teneur d'Al dans les échantillons. Cette fonction est expliquée en considérant que les ions Co^{2+} (0,74 Å) sont substitués par de rayon plus petit des espèces Al^{3+} (0,54 Å) dans les sites octaédriques de la structure pérovskite. Les paramètres structuraux affinés de $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ (avec $0 \leq x \leq 0,3$) sont présentés dans le tableau III.3. Le volume de la maille calculé en fonction de la teneur en Al est affiché sur la figure III.9.

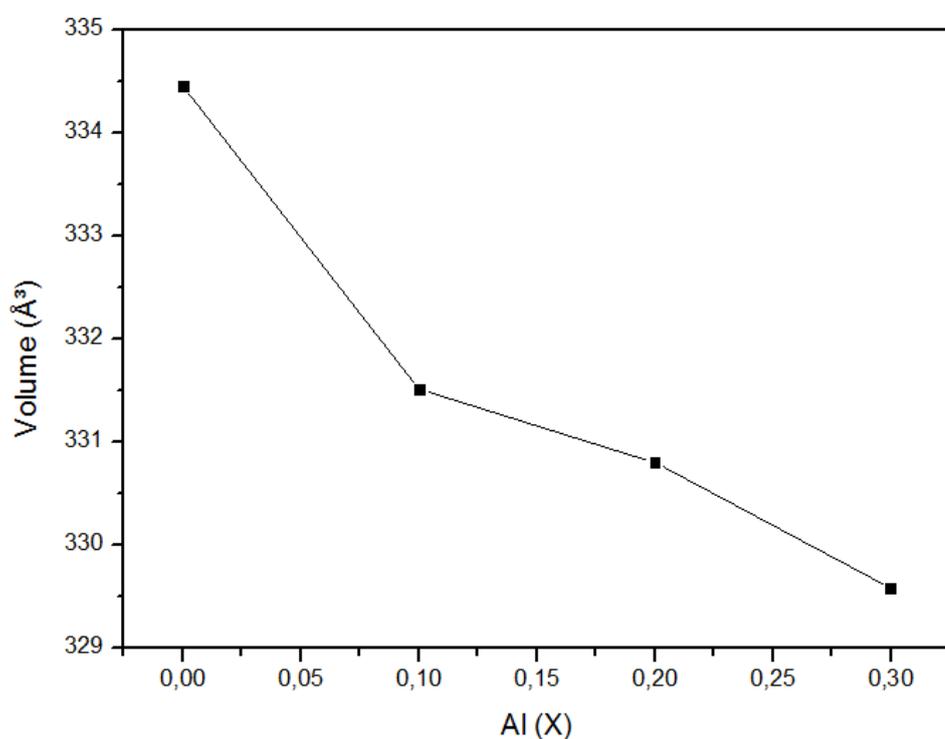


Figure III.9: Évolution du volume en fonction du taux d'aluminium.

Les données montrent que le volume des mailles diminue avec l'augmentation de la teneur en Al dans les structures hexagonal. Comme les paramètres de mailles diminuent en tant que tendance générale le volume diminue légèrement à mesure que la teneur en cobalt diminue jusqu'à un niveau de substitution en Aluminium ($x \leq 0.3$), (Voir figure III.9). Des résultats similaires ont été trouvés pour les échantillons, $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [2].

Ces résultats sont en accord avec Provendier et al. [3]. Il est bien connu que des solutions solides homogènes et aléatoires obéissent généralement la loi dite de Vegard, à savoir une dépendance linéaire entre les paramètres de composition et de structure. Cette contraction de la cellule unitaire et diminution des paramètres de maille avec l'augmentation de teneur en Al peut être attribuée à la différence de rayon ionique effectif [4], en raison de leur correspondance étroite de la taille physique des ions dans des solides [5].

Dans notre étude, le déplacement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites, montrent l'évolution de la position de la raie la plus intense, largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée par la formule Debye-Scherrer (Eq. 1)

$$D = 0.9\lambda / B \cos\theta$$

Où **D** est la taille moyenne des cristallites, **B** est la largeur à mi-hauteur et λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé (1,54059 Å).

Tableau III.4 : Taille moyenne des échantillons $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ à $T = 750^\circ\text{C}$.

<i>Echantillon</i>	<i>Echantillon Position de la raie la plus intense. 2θ (°)</i>	<i>Largeur à mi hauteur. B (rad)</i>	<i>Taille moyenne des cristallites. D (nm)</i>
LaCoO ₃	33.43	0.34129	24.30415727
LaCo _{0.9} Al _{0.1} O ₃	33.46	0.24907	33.30556989
LaCo _{0.8} Al _{0.2} O ₃	33.55	0.23103	35.91472834
LaCo _{0.7} Al _{0.3} O ₃	33.60	0.22711	36.53943889

La taille des cristallites obtenues à partir DRX pour différentes compositions est présentée sur la figure III.10. Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 24,30415727 à 36,53943889 nm, indiquant une augmentation de la taille moyenne de cristallite de la substitution partielle de Co par Al ($0 \leq x \leq 0,3$) dans le réseau pérovskite, la caractérisation structurale micro de la série $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ révèle que la taille des particules est fortement influencée par la teneur en Al.

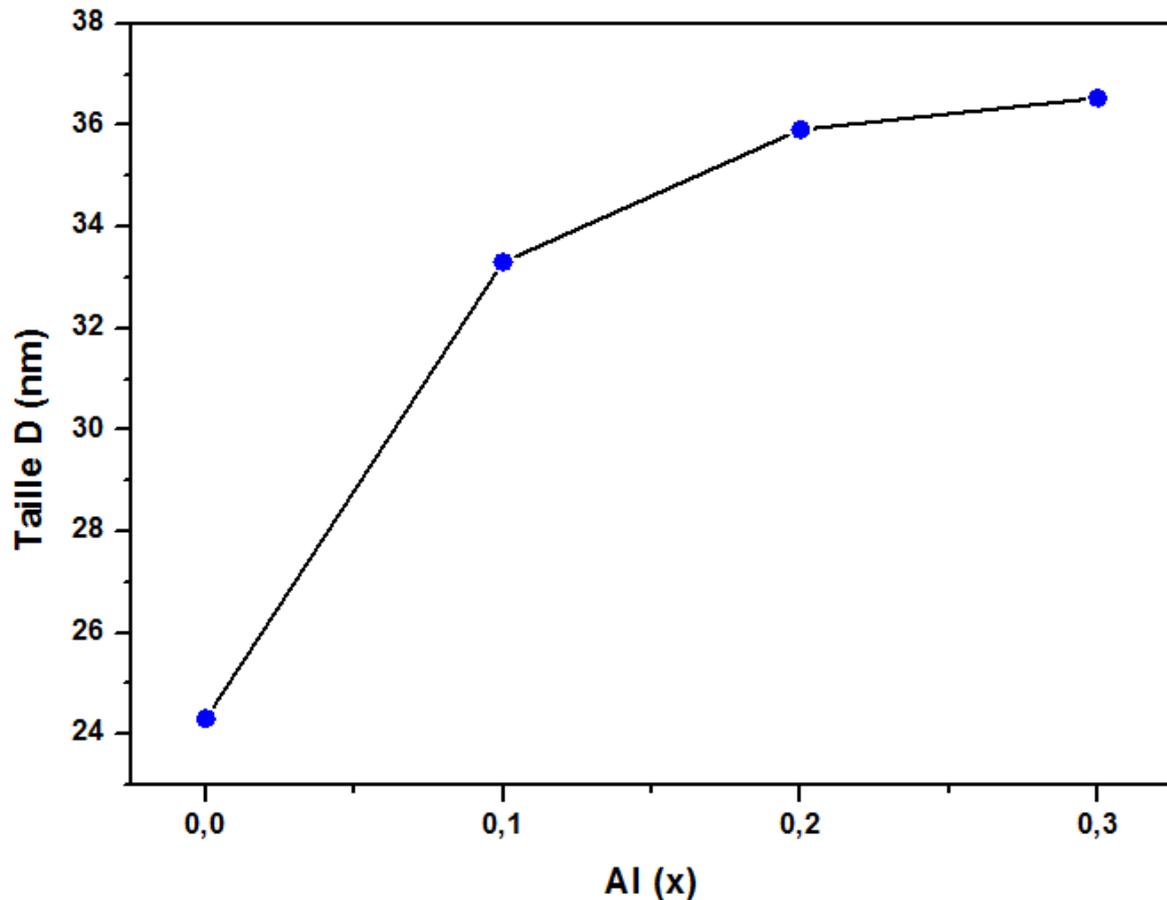


Figure III.10: Evolution de la taille de cristallite en fonction du taux d'Al (x)

III.3.2. Analyse par infrarouge IR :

Les fréquences de vibration dans l'infrarouge sont essentielles dans la détermination des structures cristallines [6]. L'analyse IR des échantillons synthétisé est importante à la fois pour le contrôle du processus de réaction et les propriétés des matériaux obtenus. Les spectres infrarouges des échantillons $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) (Figure III.11) sont présentés dans le 400 - 4000 cm^{-1} région du spectre IR. Deux bandes d'absorption fortes ont été observées environ 424 cm^{-1} et 618 cm^{-1} .

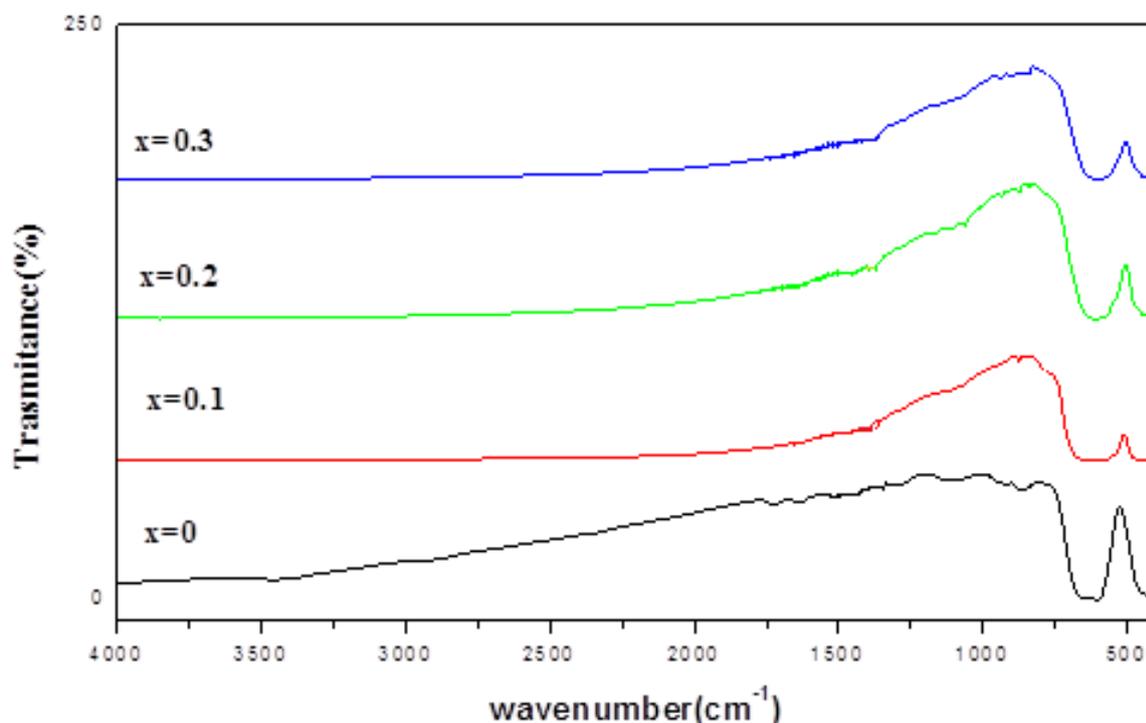


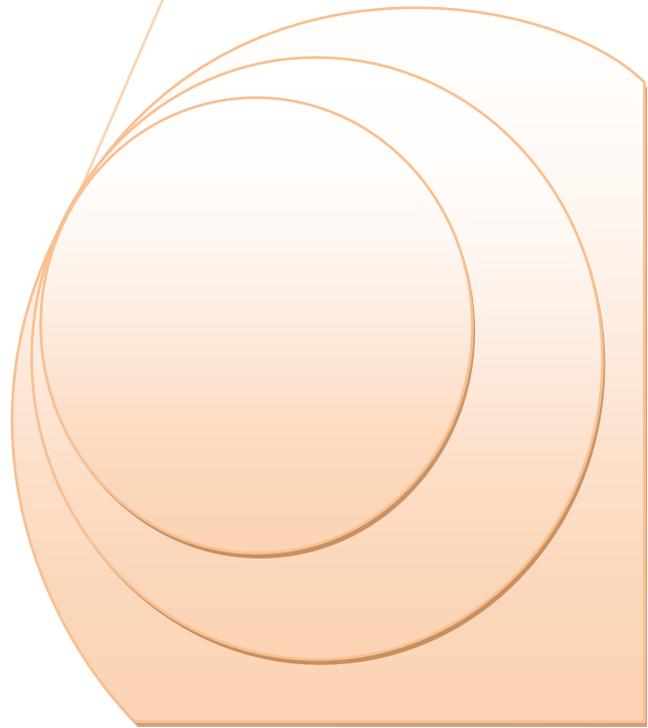
Figure III.11 : Spectre IR de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)

La bande de fréquence plus élevée d'environ 618 cm^{-1} a été affecté à la M-O étirement mode de vibration (possible La-O, Co-O ou Al-O étirement fréquences vibrations), ce qui implique le mouvement interne d'un changement de M-O longueur de la liaison et de la basse bande de fréquence d'environ 424 cm^{-1} correspondant au mode de flexion qui est sensible à un changement de l'angle M-O-M liaison (M = Co ou Al). Ces deux bandes sont liées à l'environnement qui entoure l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 [7.8].

Références bibliographiques

- [1] J. Fouletier, P. Fabry et M. Kleitz. Journal of Electrochemical Society. 123 p165 .(1976).
- [2] S.Makhloufi, M.Omari.J Inorg organomat Polym.26.32-40. (2016)
- [3] L.E. Crepaldi, C.P. Pavan, B.J. Valim, J. Brraz. Chem. Soc 11(1) 64.(2000).
- [4] K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M.A. Pena, E. Sastre, A. Martinez- Arias, J. Appl. Catal. 327 173.(2007).
- [5] D.S. Melo, E.P. Marinho, L.E.B. Soledade, D.M.A. Melo, S.J.G.Lima, E. Longo, I.M.G. Santos, A.G. Souza, J.Mater. Sci. 43 551.(2008).
- [6] A. Davydov, Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides.Wiley, England.(1990).
- [7] A. Leleckaite, A. Kareiva, Opt. Mater. 26 .123.(2004).
- [8] B.Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications.VCH Weinheim.(1995).

Conclusion générale



Conclusion générale

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse, la caractérisation structurale des oxydes pérovskite $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ avec ($0 \leq x \leq 0,3$).

Le travail vise l'étude de l'effet de la substitution du cobalt par l'aluminium dans les oxydes $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ et 0.3), obtenus par la méthode sol-gel a été réalisée et calcinés à 750°C , puis on les caractérisés par deux techniques (FTIR, DRX). 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 phase du système $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ à une température de calcination 750°C , et d'estimer la taille des cristallites. Les paramètres de maille a, b, c et le volume (V) variant avec la teneur d'aluminium et sont proches de celles de la littérature.

✚ La taille moyenne des cristallites augmentent progressivement lorsque le taux de dopant d'aluminium augmente.

✚ Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ montrent que il y a deux bandes intenses observées vers 618 cm^{-1} et 424 cm^{-1} sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 .

Résumé :

Dans ce travail nous avons préparés des poudres d'oxyde pérovskite $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ par la méthode de sol-gel en utilisant des sels de métal et l'acide citrique comme agent de complexation pour déterminer l'effet de la substitution de cobalt par l'aluminium dans le sous réseau B et l'étude de l'effet du taux de substitution sur les propriétés structurales.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, la diffraction des rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale et spectrométrie infrarouge (IR) pour déterminé les groupements fonctionnels ainsi que leurs modes de vibration. L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence d'une phase pérovskite pur de structure hexagonal pour les solides $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ a été obtenue à 750°C pendant 6h dans l'intervalle ($0.0 \leq x \leq 0.3$). L'analyse par spectroscopie IR montre que les échantillons $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ présentent une bande de fréquence plus élevée à 618 cm^{-1} et une bande de fréquence inférieure à 424 cm^{-1} sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 .

Mots clés: Pérovskite, sol-gel, diffraction des rayons X (DRX), spectre infrarouge (IR).

Abstract:

In this work we have prepared oxide powders perovskite $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ by the method of sol-gel using metal nitrate salts and citric acid as the complexing agent for determining the effect of the substitution of cobalt by aluminum in the properties of the oxide in the sub network Band studies the effect of degree of substitution on structural.

Different characterization techniques have been used for this study as X ray diffraction for structural characterization and infrared spectrometry for determined functional groups as well as their modes of vibration. The study by X-ray diffraction, has allowed to confirm the existence of a phase pure perovskite of hexagonal structure for solids $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ was obtained at temperature equal 750 °C during 6h in the range ($0.0 \leq x \leq 0.3$). The analysis by infrared spectroscopy (IR) shows has a higher frequency band of 618 cm^{-1} and a lower frequency band of 424 cm^{-1} are related to the environment surrounding the octahedron MO_6 in the perovskite ABO_3 .

Keywords : Perovskite, Sol-gel, X-ray diffraction (XRD), infrared spectra (IR).

ملخص:

في هذا العمل قمنا بتحضير مسحوق من أكسيد بيروفسكيت $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ باستخدام طريقة محلول - هلام و ذلك باستعمال أملاح النترات للمعادن (بالسيترات) من أجل تحديد أثر استبدال الكوبالت بالألمنيوم في الشبكة الفرعية B ودراسة تأثير نسبة الاستبدال على الخصائص البنوية.

استعملت عدة تقنيات لهذه الدراسة مثل : إنعراج الأشعة السينية (DRX) لدراسة الخصائص البنوية , ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) لتحديد المجموعات الوظيفية و أوضاع اهتزازها. أكد طيف الأشعة السينية تشكل طور البروفسكيت النقي hexagonale في درجة الحرارة 750 C° مدة 6 ساعات في المجال ($0.0 \leq x \leq 0.3$). كما يوضح تحليلا لأشعة تحت الحمراء (IR) للعينة $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ ظهور نطاق التردد العالي حوالي 618 cm^{-1} وانخفاض النطاق الترددي حوالي 424 cm^{-1} هذه الترددات ذات صلة بالبيئة المحيطة بالمجسم الثماني MO_6 في البيروفسكيت ABO_3 .

الكلمات المفتاحية: بيروفسكيت , محلول-هلام , الأشعة السينية (DRX), الأشعة تحت الحمراء (IR).