



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. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Abbas Nadjlaa

Le :

Synthèse et caractérisation de l'oxyde mixte $\text{BiMM}'\text{O}_3$ par la méthode sol-gel

Jury :

| | | | | |
|------|-----------------|-----|-------------------------------|------------|
| Mr. | Meklid Abdelhek | MCA | Université Med Khider- Biskra | Président |
| Mme. | Madoui Nadia | MCB | Université Med Khider-Biskra | Rapporteur |
| Mme. | Lehraki Faiza | MAA | Université Med Khider-Biskra | Examineur |

Année universitaire : 2022/2023



REMERCIEMENTS

Nous remercions Dieu, de tout-puissant, qui nous a donné la force et le courage pour poursuivre notre étude.

Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire de chimie, Département de chimie des matériaux, Université Mohamed Khider Biskra.

*Tout d'abord, je tiens à remercier ma directrice, Mme: **Madoui Nadia**, pour avoir suggéré ce sujet pour la première fois, et pour ses encouragements et ses conseils avisés qui m'ont aidé à le faire. Je tiens à exprimer ma gratitude et mes remerciements aux membres du comité d'arbitrage, M: **Meklid Abdelhak**, président du jury et à Mme: **Lehraki Faiza**, pour avoir accepté l'étude de ce travail.*

*En particulier, je tiens à remercier M: **Djani Faïçal** maître de conférences à l'Université de Biskra, et **Djamel Mazouzi**, doctorant en chimie.*

Je tiens à remercier mes collègues du laboratoire et tous les ingénieurs du laboratoire de chimie.

Je termine mes sincères remerciements aux parents et amis qui m'ont soutenu et encouragé durant mon parcours scolaire.



DEDICACES

Je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné la santé, la patience, la force et la volonté de mener à bien se message que j'ai donné.

A ma mère Fatma, qui a toujours été mon premier soutien et qui m' a embrassé avec mes déceptions et mes succès, je dédie ce succès plus que quiconque, car tu es la personne la plus heureuse de cet accomplissement.

A mon père Mohamed, qui m' a tout donné dans cette vie et à qui je dois tant pour son soutien tout au long de ma vie.

A mon chere frère Ahmed AL-Houssein et sa fille Retadj.

A mes princesses, Habiba , Safaa et sa fille Maryam .

A toute la famille Abbas et Berriche .

A mes chers amis qui ont toujours été à mes cotés, trouvez ici l' expression de ma profonde gratitude pour m' avoir vu réussir.

NADJLAA
NADJLAA

SOMMAIRE

| | Titre | Page |
|---|--------------|-------------|
| Liste d'abréviation | | |
| Liste de figure | | |
| Liste de tableau | | |
| Introduction général | | 01 |
| <hr/> | | |
| Références | | 03 |
| Chapitre I: Généralité sur les oxydes mixtes | | |
| I.Généralité sur les oxydes mixtes..... | | 05 |
| I.1.Généralité sur la structure pérovskite..... | | 06 |
| I.1.1.Introduction générale de la structure pérovskite..... | | 06 |
| I.1.2.La structure pérovskite ABO_3 | | 06 |
| I.1.3.La structure pérovskite idéale..... | | 07 |
| I.1.4.Facteur de stabilité de structure pérovskite..... | | 08 |
| I.1.5.Types pérovskites..... | | 10 |
| I.1.5.1. pérovskite tétragonale..... | | 10 |
| I.1.5.2. pérovskite rhomboédrique..... | | 11 |
| I.1.5.3. pérovskite orthorhombique..... | | 12 |
| I.1.5.4. pérovskite monoclinique..... | | 13 |

| | |
|--|----|
| I.1.5.5. pérovskite polymorphisme..... | 13 |
| I.2. Propriété physiques des pérovskites et leurs applications..... | 14 |
| I.3. Défauts dans la structure pérovskite..... | 14 |
| I.3.1. Description des défauts dans les cristaux..... | 15 |
| I.3.2. Défauts ponctuels..... | 15 |
| I.3.3. Types de défauts ponctuels..... | 16 |
| I.3.3.1. Les défauts intrinsèques..... | 16 |
| I.3.3.2. Les défauts extrinsèque..... | 17 |
| I.4. Applications des oxydes de type pérovskite ABO_3 | 18 |
| I.4.1. Piles à combustible..... | 18 |
| I.4.1.1. Historique..... | 19 |
| I.4.1.2. Fonctionnement d'une Piles à combustible à oxyde solide (CFOS)..... | 20 |
| I.4.2. Les conducteurs..... | 22 |
| I.4.2.1. La réduction de l' oxygène..... | 22 |
| I.4.2.2. Matériaux d' électrode à conducteurs mixtes..... | 24 |
| I.4.2.3. Influence d' une sur-stoechiométrie en oxygène..... | 24 |
| Références bibliographiques..... | 26 |

chapitre II : Préparation du synthèse et technique de caractérisation

| | |
|--|----|
| II.1. Méthode de préparation sur du oxydes mixtes..... | 30 |
| II.1.1. Introduction..... | 30 |

| | |
|--|-----------|
| II.1.2.Synthèse par voie sol-gel..... | 30 |
| II.1.2.1.Discription du procédé sol-gel..... | 30 |
| II.1.2.2.Principe du procédé sol-gel..... | 31 |
| II.1.3.Terminologie..... | 31 |
| II.1.3.1.Le sol..... | 31 |
| II.1.3.2.Le gel..... | 32 |
| II.1.3.2.1.Le xérogel et l' aérogel..... | 32 |
| II.1.4.Catégories du procédé sol-gel..... | 33 |
| II.1.4.1.La voie polymère..... | 33 |
| II.1.4.2.La voie alcoxyde..... | 33 |
| II.1.5.Avantages et inconvénients du procédé sol-gel..... | 34 |
| II.1.5.1.Avantages..... | 34 |
| II.1.5.2.Inconvénients..... | 34 |
| II.2.Techniques de caractérisation..... | 34 |
| II.2.1.Spectroscopie infrarouge a transformée de fourier (FTIR)..... | 35 |
| II.2.2.La diffraction de rayon X (DRX)..... | 36 |
| II.2.2.1.Principe..... | 36 |
| II.2.2.2.Analyse par diffraction de rayon X sur poudre..... | 37 |
| II.2.2.3.Principe d' obtention des spectres..... | 38 |
| II.2.2.4.Détermination des paramètres des maille et taille moyenne des cristallites..... | 40 |
| Références bibliographiques..... | 42 |

chapitre III: Résultats et discussion

| | |
|---|----|
| III.1.Introduction..... | 46 |
| III.2.Protocole de synthèse..... | 46 |
| III.3.La synthèse par la méthode sol-gel..... | 50 |
| III.3.1.La synthèse de BiCrO_3 | 50 |
| III.3.2.La synthèse de $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ | 50 |
| III.4.Caractérisation structurale..... | 54 |
| III.4.1.Analyse par la diffraction des rayons X..... | 54 |
| III.4.1.1.Cractérisation structurale..... | 56 |
| III.4.2.Analyse par infrarouge IR..... | 68 |
| Références bibliographiques..... | 62 |
| Conclusion générale..... | 64 |
| Résumé..... | 65 |
| Abstract..... | 65 |
| الخلاصة..... | 66 |

LISTE D'ABREVIATION ET SYMBOLES

| Abréviations | Définitions |
|---|--|
| ABO₃ | oxyde de type pérovskite |
| a , b , c | paramètre de maille de la structure pérovskite |
| α , β , γ | angles cristallographique |
| AFC | les piles à basse température sont les piles alcalines |
| PEMFC | les piles à membrane échangeuse de proton |
| PAFC | Les piles à acide phosphorique |
| MCFC | Molten Carbonate Fuel |
| SOFC | Solide Oxide Fuel Cell |
| PAC | Les piles à combustible |
| MIEC | Mixed Ionic Electronic Conclucting |
| FTIR | spectroscopie infrarouge a transformée de fourier |
| IR | Spectroscopie infrarouge |
| DRX | Analyse par diffraction des rayon X |
| d_{hkl} | La distance des plan réticulaire |
| θ_{hkl} | Angle de Brabb |

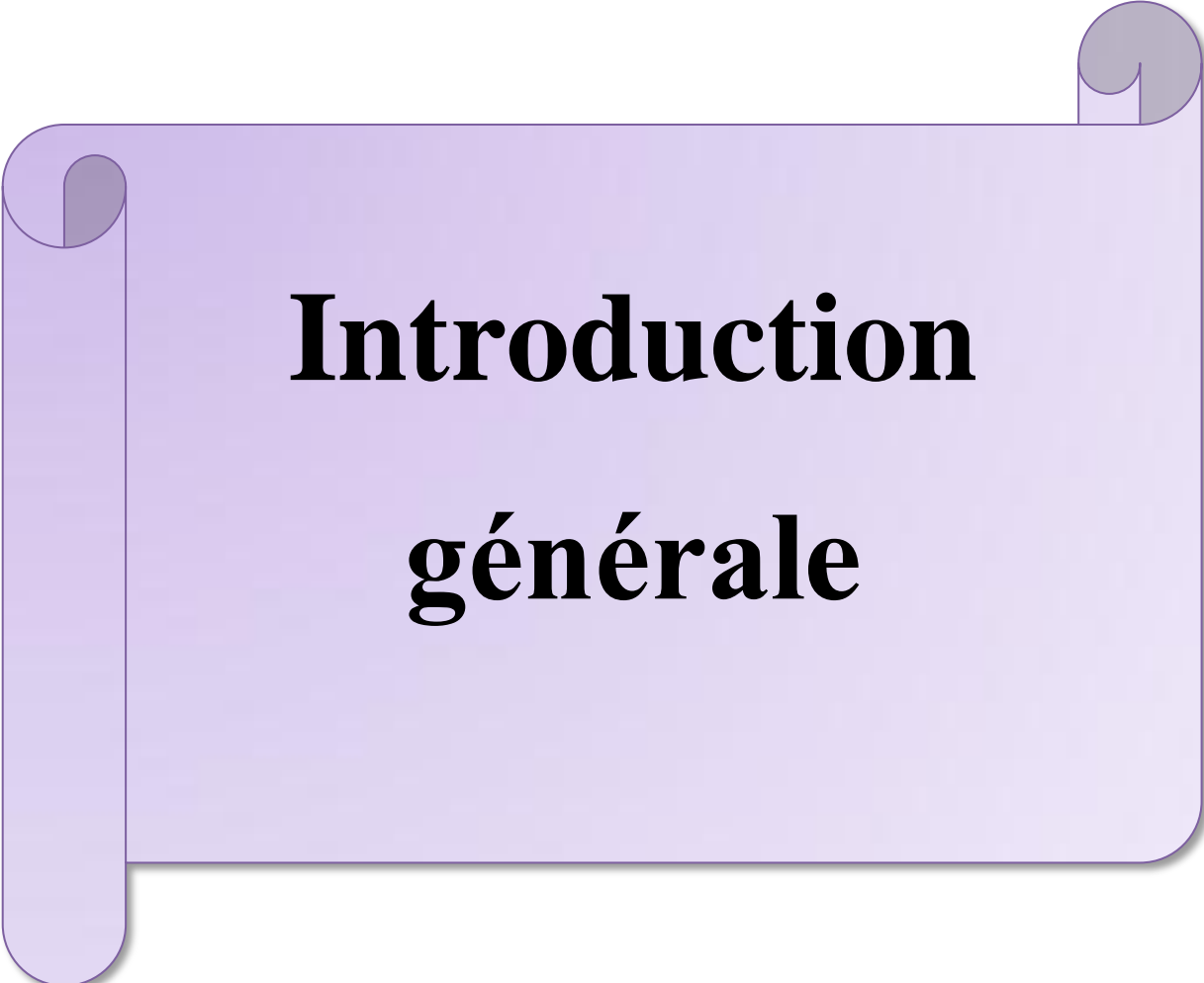
LISTES DES FIGURES

| N° | Figure | Page |
|-----------|--|-------------|
| I.1 | Propriété des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B. | 06 |
| I.2 | Représentation de la structure pérovskite. | 07 |
| I.3 | Représentation de la structure cubique idéale de la pérovskite ABO_3 . | 08 |
| I.4 | Maille de la structure pérovskite simple ABO_3 cubique. | 09 |
| I.5 | Pérovskite tétragonale ABO_3 . | 11 |
| I.6 | La structure rhomboédrique. | 12 |
| I.7 | Pnma, structure orthorhombique. | 13 |
| I.8 | Défauts de la structure cristalline. | 15 |
| I.9 | Les défauts intrinsèque: défaut de Schottky et défaut de Frenkel. | 17 |
| I.10 | Les défauts extrinsèque et intrinsèque. | 17 |
| I.11 | Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible. | 19 |
| I.12 | Principe de fonctionnement d'une pile à combustible. | 21 |
| I.13 | Définition du point triple (TPB). | 23 |
| I.14 | Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode / électrolyte. | 25 |
| II.1 | Présentation principe de la méthode sol-gel. | 31 |
| II.2 | Evolution d'une substance selon des méthodes de séchage. | 33 |
| II.3 | Le spectromètre FTIR Cary 630. | 36 |

| | | |
|--------|---|-----------|
| II.4 | Illustration de la loi de Bragg. | 37 |
| II.5 | Schéma de principe du pontage d' un diffractomètre. | 39 |
| II.6 | L'appareille D8 Advance –BRUKER. | 40 |
| II.7 | Représentation schématique d'une raie de diffraction. | 41 |
| III.1 | Les étapes de présentation des précurseurs. | 52 |
| III.2 | Les étapes de la synthèse $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ par la méthode citrate. | 53 |
| III.3 | Organigramme résumant la méthode d' élaboration des poudres d'oxydes $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) par la méthode sol-gel. | 53 |
| III.4 | Comparaison de diffractogramme de la composition préparée par sol gel avec le fichier ASTM (Annexe). | 54 |
| III.5 | Les diffractogrammes des rayons des échantillons $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.4$) , calciné à 700°C pendant 6h , ▼ $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$. | 56 |
| III.6 | Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle 2θ réduite (de 25° à 28°). | 57 |
| III.7 | Le spectre infrarouge de BiCrAlO_3 . | 58 |
| III.8 | Le spectre infrarouge de $\text{BiCr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$. | 58 |
| III.9 | Le spectre infrarouge de $\text{BiCr}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$. | 59 |
| III.10 | Le spectre infrarouge de $\text{BiCr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$. | 59 |
| III.11 | Le spectre infrarouge de $\text{BiCr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_3$. | 60 |

LISTES DES TABLEAUX

| N° | Tableau | Page |
|-------|--|------|
| I.1 | Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance. | 10 |
| III.1 | Caractérisation des produits de départs. | 47 |
| III.2 | Quantités des produits de départs pour élaborer 4g d' oxyde. | 48 |
| III.3 | Caractérisation de l' acide nitrique dans deux volumes différents. | 48 |
| III.4 | Volume de l' eau distillée et l' acide nitrique pour dissoudre les précurseurs de nitrate et l' acide citrique ajouté pour la synthèse de 4g d' oxyde. | 49 |
| III.5 | Les paramètres cristallographique de BiCrO_3 , $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ et sont résumés. | 55 |



Introduction
générale

Introduction Générale

Ces dernières années, l'étude des composés multiferroïques a connu un grand développement. Ceci est dû en grande partie à la découverte du couplage magnéto-électrique et à l'apparition de la polarisation électrique lors d'une transition de phase magnétique à basse température, dans des matériaux qui ne sont pas ferroélectriques dans leur état non magnétiquement ordonné [1].

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 oeuvre 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 [2].

Les caractérisations des oxydes type pérovskite ABO_3 dépendent fondamentalement la nature des ions A et B et de leur état de valence [3,4], bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétéro covalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et /ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs (transport d'oxygène, transfert d'électron...etc) [5,6].

Les oxydes pérovskite sont généralement synthétisés par une variété de méthodes y compris la réaction à l'état solide, la co-précipitation, etc, en plus de sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [7].

Dans le cadre de cette thèse, nous intéressons à la préparation d'oxydes mixtes de la forme $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ par voie sol-gel et à la caractérisation de leur structure. Nos travaux se répartissent comme suit:

- Le premier chapitre contient une revue bibliographique des oxydes mixtes de type pérovskite.
- Le deuxième chapitre comprend les procédés expérimentaux utilisés pour la formation des oxydes mixtes ABO_3 au moyen de la technique du sol-gel et comprend également les méthodes de caractérisation utilisées DRX et FTIR
- Le troisième chapitre comprend la synthèse d'oxydes mixtes de type pérovskite $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Enfin, nous terminons notre travail de recherche par une conclusion générale.

Références Bibliographique

- [1]: N .Hur, S .Park, P.A .Sharma, J.S .Ahn, S .Guha, S.W .Cheong, Nature 429 392,(2004).
- [2]: B .Seyfi , M .Baghalha , M .Kazemian ,Chem Eng J 148 306–311,(2009).
- [3]: S .Ponce, M.A .Peña, J .G .Fierro, Appl, Catal, B 24 193,(2000).
- [4]: M.A .Peña, J.L.G .Fierro, Chem, Rev 101, (1981-2001) .
- [5]: G .Saracco, G .Scibilia, A .Iannibello, G .Baldi, Appl, Catal, B 8 229,(1996).
- [6]: K.S .Song, H .Xing-Cui, S.D .Kim, S.K .Kang, Catal, Today 47 155,(1999).
- [7]: V.D .Nithya, R.J .Immanuel,S.T . Senthilkumar, C .Sanjeeviraja, I .Perelshtein,D . Zitoun, R.K .Selvan ,Mat Res Bull 47 1861–1868,(2012).



Chapitre I

Etude bibliographique

I. Généralité sur les oxydes mixtes

Les oxydes des métaux de transition n'ont pas cessé de susciter l'intérêt aussi bien des physiciens que des chimistes à cause des nombreuses et diverses propriétés remarquables. Leur vaste domaine d'application a provoqué un engouement sans précédent des chercheurs du monde entier tant les retombées technologiques parfois révolutionnaires sont inestimables [1].

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes qui contiennent plusieurs types de cations métalliques de différents états d'oxydations. Ces cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} donnant une structure cristallographique bien définie. Ainsi, les méthodes de préparations, la nature chimique, la composition chimique de ces oxydes ont une importance évidente.

La variation des propriétés physiques comme la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, avec des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux sont due aux ces cations [2].

Ils existent trois familles des oxydes mixtes qui sont comme suit :

- ❖ **Les pérovskites** : cette famille contient des composés de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, par exemple : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BiFeO_3$.
- ❖ **Les spinelles** : cette famille contient des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe encore deux formes de spinelles qui sont : spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} cas de $(MgAl_2O_4)$ et spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).
- ❖ **Les pyrophores** : cette famille contient des composés de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation de degré d'oxydation +III et B de degré d'oxydation +IV, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ [3].

I.1 Généralités sur la structure pérovskite

I.1.1 Introduction générale de la structure pérovskite

Le terme pérovskite revient à l'année **1830** par le minéralogiste Gustav Rose à partir d'échantillons provenant de l'Oural ramenés par Lev Alexeïevitch Perovski ou ce composé à été associé au minéral CaTiO_3 au départ. Par la suite, ce terme à été généralisé à un nombre extrêmement important de composés qui possèdent la même structure cristalline [4].

La forme générale de la structure pérovskite est ABO_3 qui rassemble à la structure de minéral d'origine ou l'anion X peut être : O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^- et Br^- . La figure I.1 ci-dessous donne les éléments qui occupent généralement les sites cationiques des sites A ou B [5].

I.1.2 La structure pérovskite ABO_3

Les matériaux oxydes de type pérovskite ABO_3 [6], 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**.

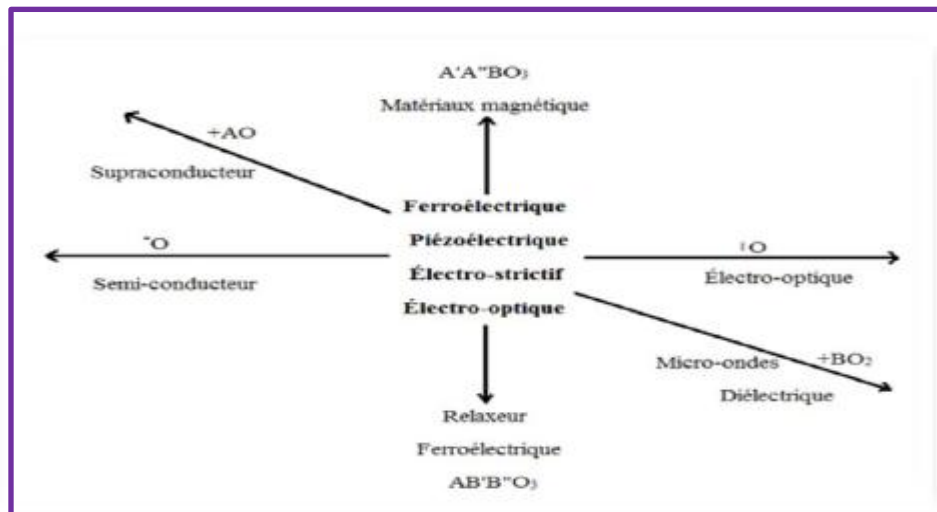


Figure I.1: Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B .

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** [7].

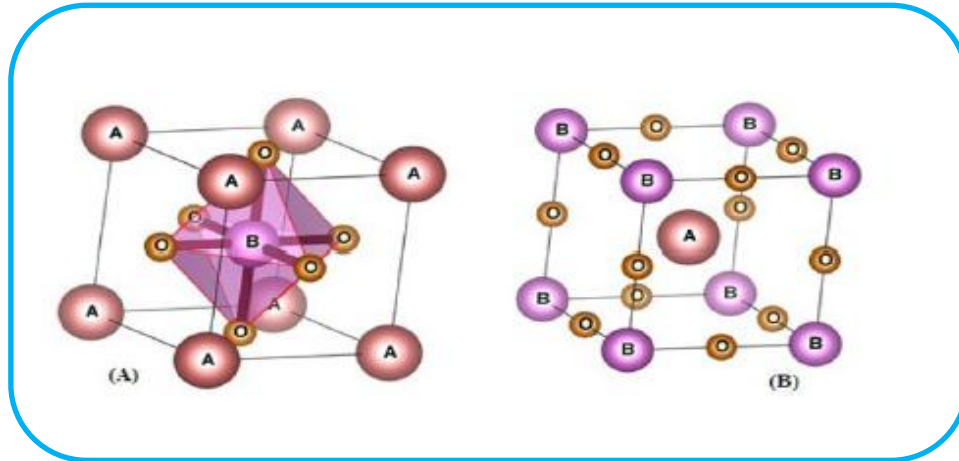


Figure I.2 : Représentations de la structure pérovskite.

I.1.3 La structure pérovskite idéale

Il existe de nombreuses façons de représenter la pérovskite; parmi eux, l'idéale qui considèrerait la plus simple. Sa maille consiste d'une seule molécule ABO_3 où **A** représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (par exemple : Ba, Pb, Sr, K...) et **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, Zr, Ta, ...) et **O** qui est l'ion d'oxygène [8].

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace **Pm3m**. Les sites **A** peuvent être occupés par une vingtaine d'éléments chimiques (principalement Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} et les terres rares). Près de cinquante éléments peuvent se placer en position **B** [9].

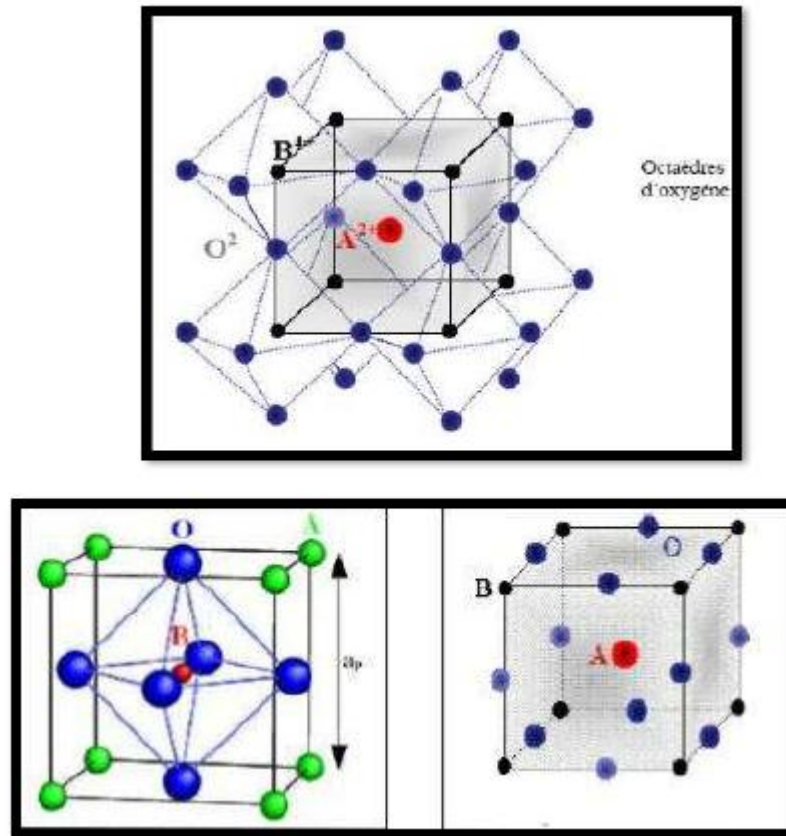


Figure1.3: Représentation de la structure cubique idéale de la pérovskite ABO_3

I.1.4 Facteur de stabilité de structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs: facteur de tolérance t et l'ionicité des liaisons anions-cations [10].

➤ **Facteur de tolérance :**

Toutes ces distorsions peuvent être prévues en considérant le paramètre de Goldschmidt [11], où facteur de tolérance t qui permet de définir la stabilité de la structure pérovskite.

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

R_A , R_B et R_O désignent les rayons des ions A, B, O respectivement.

Pour une pérovskite idéale, $t = 1.0$; cependant la structure pérovskite existe si $0,75 < t \leq 1$ [12].

La stabilité de la structure dépend aussi de polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite type ionique).

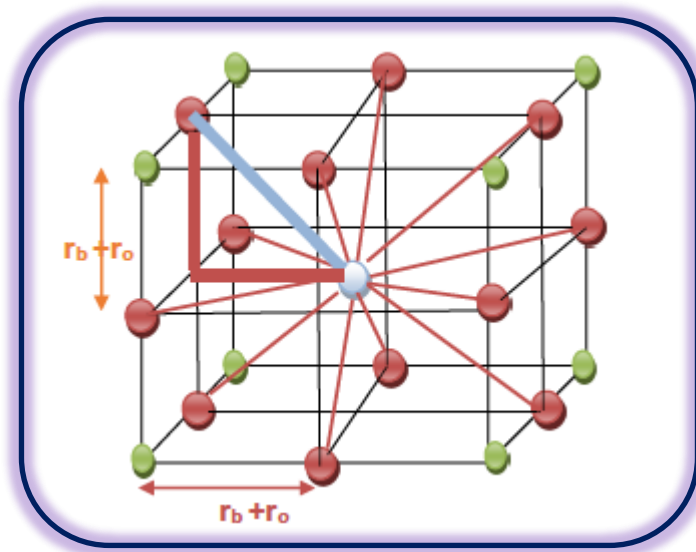


Figure I.4 : Maille de la structure pérovskite simple ABO_3 cubique.

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant [11] :

Tableau I. 1: Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance .

| | | | | |
|--------------------------------------|---|-----------------------------|-----------------|---|
| T < 0.5 Ilménite | 0.75 < t < 1.06 pérovskite | | | t < 1.06 Héxagonale |
| | 0.75 < t < 0.95 | 0.96 < t < 0.99 | 0.99 < t < 1.06 | |
| | Distorsion Orthorhombique | Distorsion Rhomboédrique | Cubique | |

➤ **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 **ABO₃** est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling [13]:

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

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 **BaTiO₃** [14].

I.1.5 Types des pérovskites

I.1.5.1 Pérovskite Tétraogonale

La forme **BaTiO₃** représente l'exemple type d'une pérovskite tétraogonale, qui présente le caractère ferroélectrique à température ambiante, les paramètres cristallographiques de cette pérovskite sont : **a = 3.994 Å**, **c = 4.038 Å** et **Z = 1**.

Cette structure présente des octaèdres TiO_6 légèrement distordus, il existe une liaison **Ti-O** à **1.86 Å**, quatre à **2.00 Å** et une à **2.17Å**. Le Baryum est coordonné par quatre Oxygènes à **2.80 Å**, quatre autres à **2.83 Å** et encore quatre à **2.88 Å** [11].

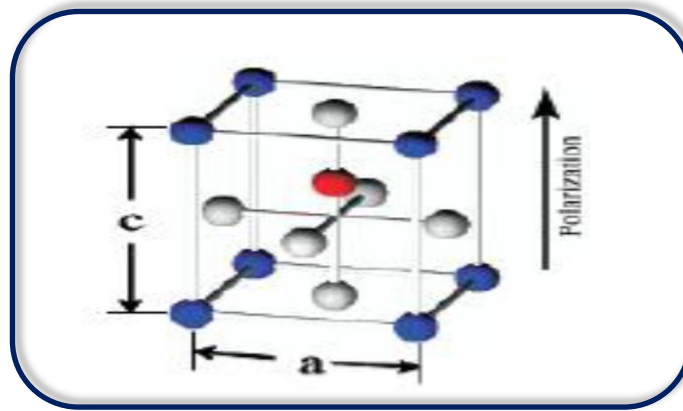


Figure I.5 : Pérovskite tétragonale ABO_3 .

I.1.5.2 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 ; LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 (Figure I.6) [15].

LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [12], se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change de 60.4 à 60.0° [16].

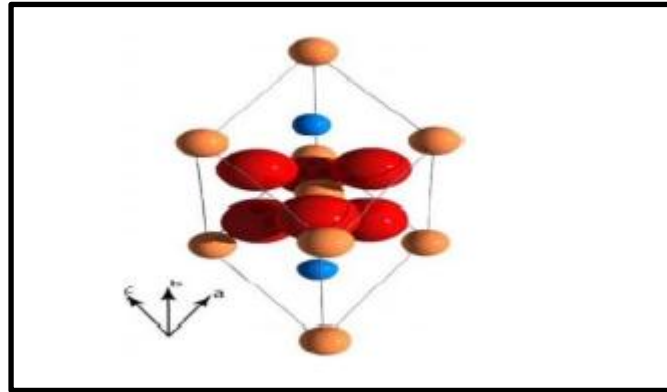


Figure I.6 : la structure rhomboédrique .

I.1.5.3 Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues, son groupe d'espace est $Pbnm$ et ces paramètres de mailles sont : $a = 5:346\text{\AA}$, $b = 5:616\text{\AA}$ et $c = 7:666\text{\AA}$ avec $Z = 4$. Ces derniers sont liés au pseudo maille cubique : $a \ b \ c$ $\sqrt{2}a'$ et $\sqrt{2}a'$ [17].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations $(8 + 4)$. D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 ; LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [18].

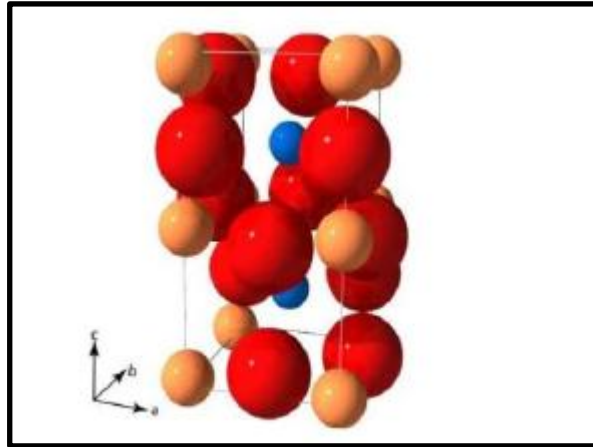


Figure I.7: Pnma, structure orthorhombique.

I.1.5.4 Pérovskite Monoclinique et Triclinique

Mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une Pseudo-maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [19].

I.1.5.5 Pérovskite 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 \longrightarrow orthorhombique \longrightarrow tétragonale \longrightarrow cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudocubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [20].

I.2- Propriété physiques des pérovskites et leurs applications :

Ces dernières années, les matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants en raison de la structure cristalline particulière qui influe sur les propriétés physiques, tels que la ferroélectricité, diélectrique, piézoélectrique, magnétorésistance, supraconductivité, l'activité catalytique et photocatalytique [21].

- ✚ **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 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 BaTiO_3 , et **PZT**.

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Où 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 la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques [22].

I.3 Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de **A** ou de **B** aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler

ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [23].

I.3.1 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 [24].

I.3.2 Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la figure ci-dessous, (Figure I.8) [25]:

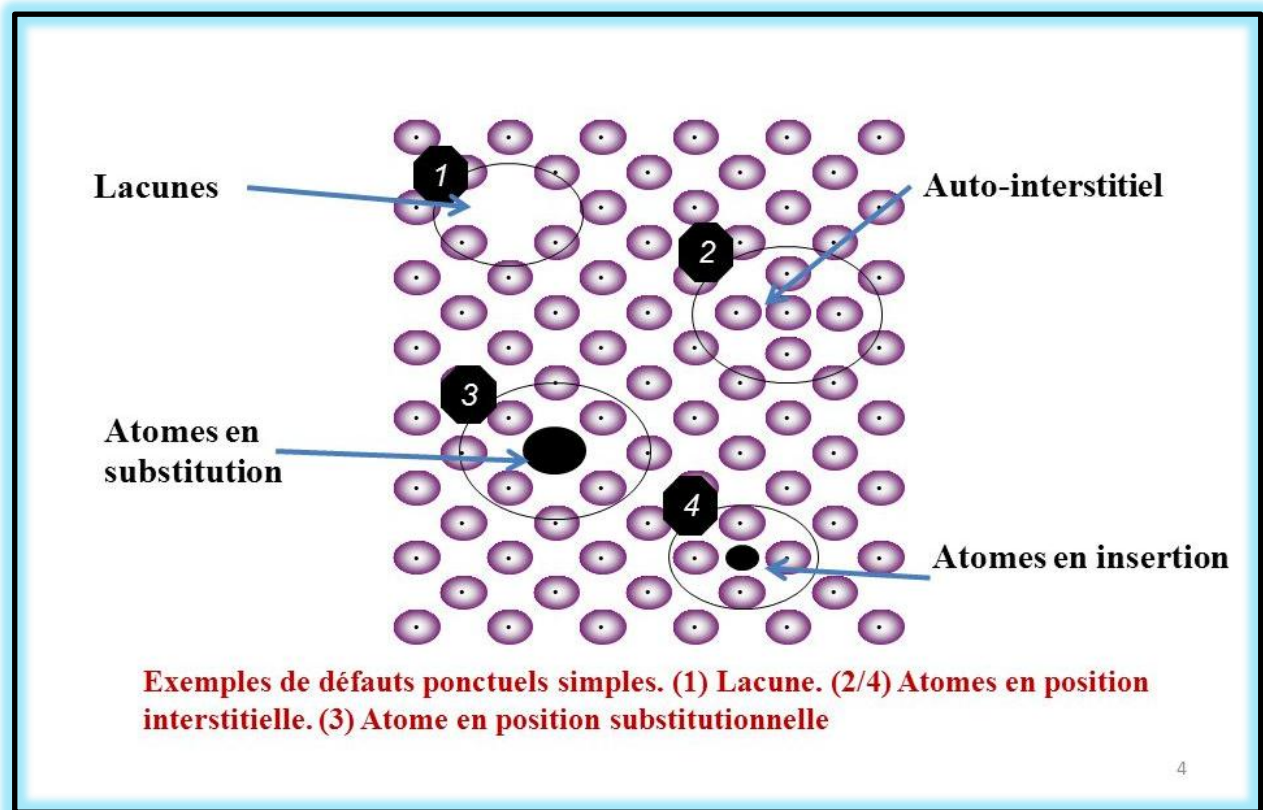


Figure I.8 : Défauts de la structure cristalline.

- ❖ **Lacune:** une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- ❖ **Interstitial:** La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle [26].
- ❖ **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 autres sites du même type [25].
- ❖ **Défauts d'anti-site :** Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est à dire des atomes qui se trouvent bien à un noeud du réseau mais qui rompent la régularité chimique [27].

I.3.3 Types de défauts ponctuels

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

I.3.3.1 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 intrinsèques 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 [26].

- **Défaut de Schottky :** représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques (figure I.9).
- **Défaut de Frenkel :** un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions (figure I.9) [2].

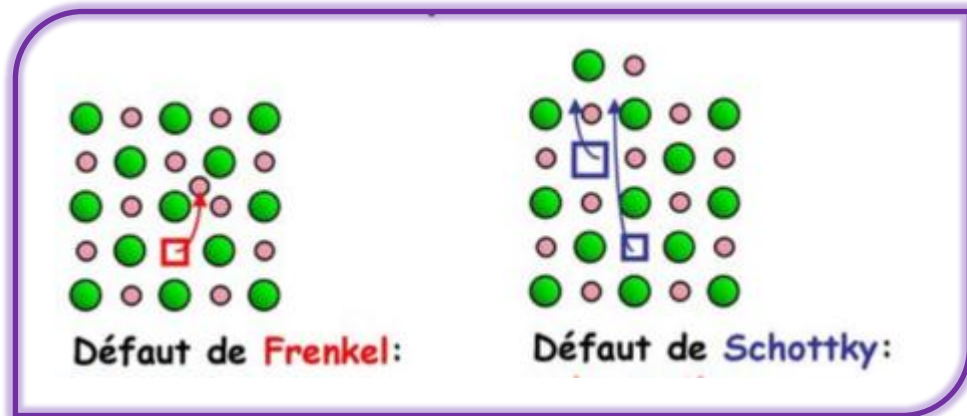


Figure I.9: Les défauts intrinsèque: défaut de Schottky et défaut de Frenkel.

I.3.3.2 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 [26].

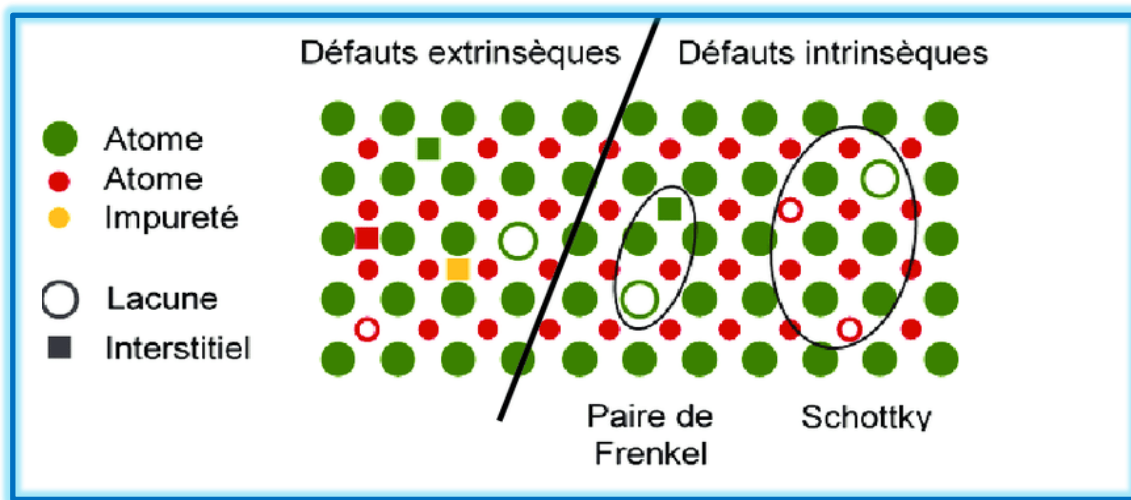


Figure I.10 : Les défauts extrinsèque et intrinsèque.

I.4 Application des oxydes de type pérovskite ABO_3

Les pérovskites ont 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 (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique, lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux se retrouvent également dans des applications élevées en 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 de respecter l'environnement et de voir les stocks limités d'énergies fossiles nous amène à rechercher d'autres sources de production d'énergie et à améliorer, comme l'énergie produite par les piles à combustible. En effet, les piles à combustible sont très intéressantes, car elles ont les propriétés suivantes caractéristiques :

- 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
- [29].

I.4.1.1 Historique

Les piles à combustible convertissent l'énergie chimique d'un combustible directement en électricité. 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 [30].

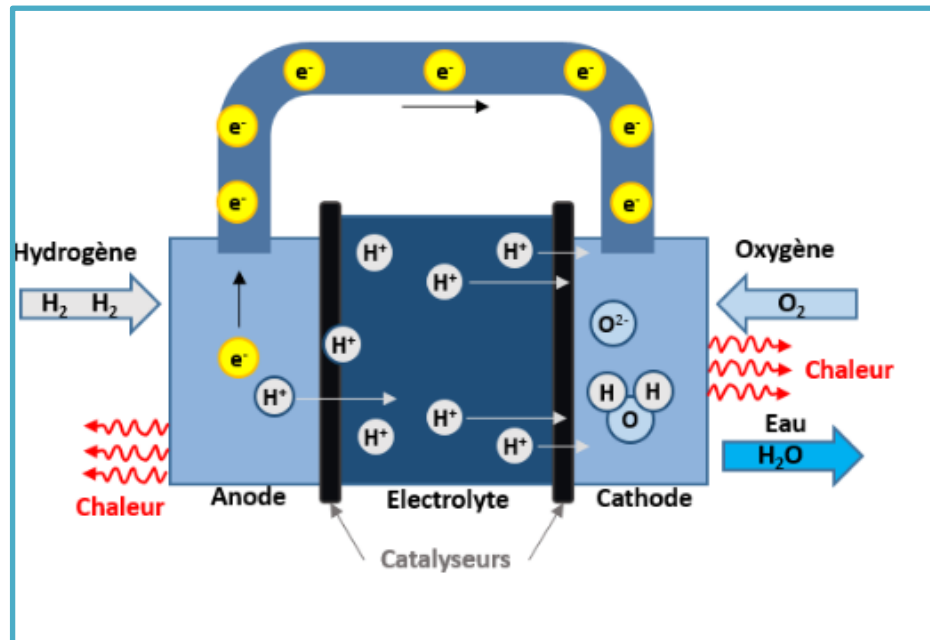


Figure I.11 : Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.

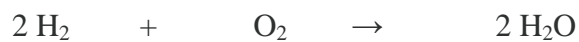
Cependant, certains chercheurs ont continué à s'intéresser à cette technologie alors que différents types de piles à combustible ont été inventé [31], qui se différencient par le type d'électrolyte utilisé et la température de fonctionnement. On distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température. Les piles à basse température sont les piles alcalines (AFC), les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et les piles à acide phosphorique (PAFC). Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000 °C. Deux types ont été développés, les piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) et les piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) [32].

1.4.1.2 Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide (CFOS)

Les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC) sont les piles à combustible (PAC) les plus prometteuses dans la mesure où leur fonctionnement à haute température (700 – 1000 °C) permet la cogénération. Leur rendement électrique est de l'ordre de 40%. Couplées à des turbines à gaz avec un alternateur, le rendement de l'ensemble atteint 60% et 70% si les gaz sont pressurisés à l'entrée de la pile. Leur puissance peut aller de 10 kilowatts à quelques mégawatts [33].

On peut dire que le fonctionnement de toutes les piles à combustible, quelque soit leur technologie (alcaline, carbonate fondu, polymère, céramique, etc.), repose sur le même principe, à savoir qu'elles sont alimentées en Hydrogène et en Oxygène qui en se combinant dans le coeur de la pile donne lieu à des dégagements de chaleur, d'eau et d'électricité [34].

Hydrogène + Oxygène \longrightarrow Electricité + Eau + Chaleur



Dans la pile, une réaction d'oxydoréduction se forme permettant de créer l'électricité et la chaleur. Au niveau de l'anode, la molécule d'hydrogène, au contact d'un catalyseur, se décompose et libère des électrons qui vont créer le courant électrique. C'est l'**oxydation**.



D'autre part, au niveau de la cathode, l'oxygène, au contact avec les électrons libérés par la précédente réaction réagit. C'est la **réduction** [35].

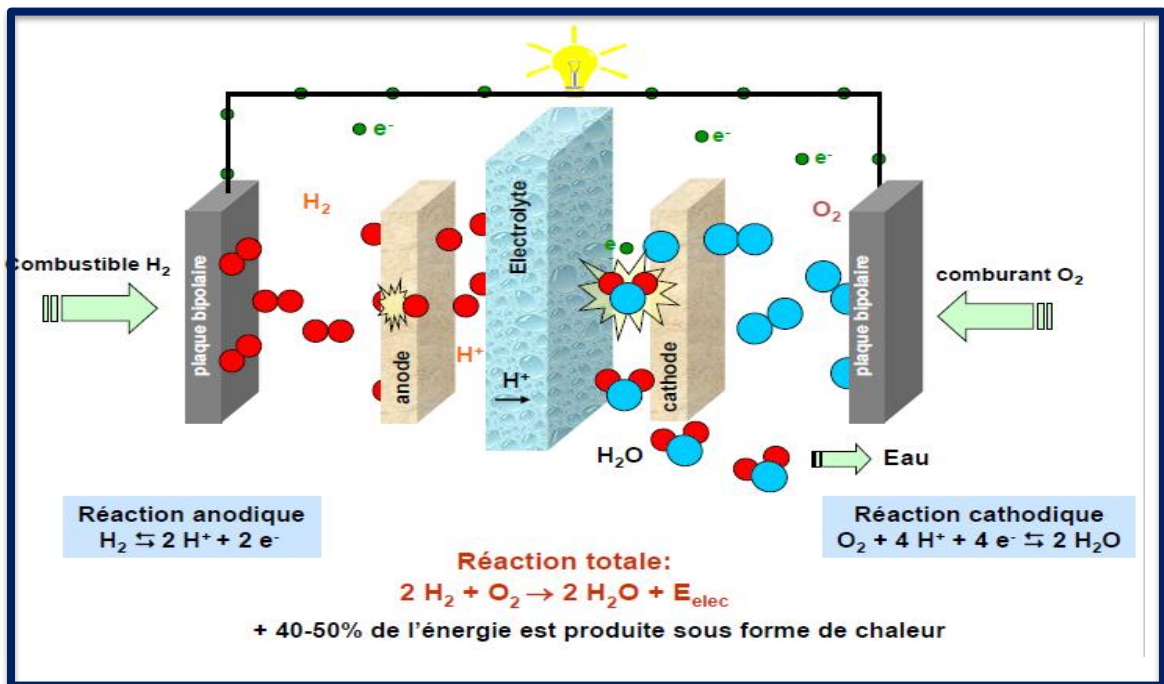


Figure I.12: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible.

I.4.2 Les conducteurs

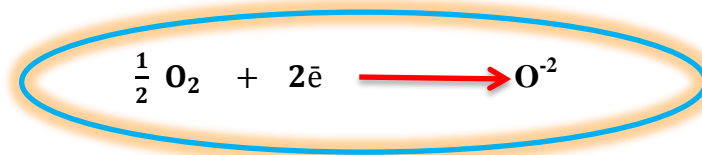
Les matériaux conducteurs électroniques ou essentiellement électroniques utilisés comme cathode de pile **SOFC** sont des pérovskites formulées ABO_3 , où **A** est généralement une terre rare et **B** un métal de transition. La raison de cette complication est l'assemblage et le fonctionnement dans des conditions physico-chimiques et thermiques sévère d' un électrolyte comprimé, d' électrodes poreuses et de matériaux connectés...[36].

La plupart des phases solides présentent une conductivité électrique mesurable à température ordinaire, même en l'absence d'un champ électrique élevé. Cette conductivité s'échelonne à température ordinaire, entre des valeurs très faibles ($10-15 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) dans le cas des métaux. On peut distinguer trois types de conducteurs, suivant que le transport du courant est assuré de manière prédominante :

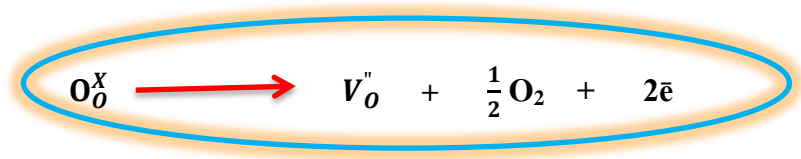
- Par des électrons : conducteurs électroniques (métaux, semi-conducteurs, Supraconducteurs).
- Par des atomes chargés : conducteurs ioniques, ou à la fois avec des contributions de même ordre de grandeur.
- Par des électrons et des atomes chargés : conducteurs mixtes [37].

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 [36] :



Elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est absorbé puis séparé et réduit en ions en raison de la présence de lacunes d'oxygènes. L'endroit où cette réaction a lieu et l'emplacement des électrons cathodiques et des vides d'oxygène de l'électrolyte et de l'oxygène gazeux en même temps est appelé **le point triple**. Cette réaction peut être résumée par une équation selon la notation **Kröger-Vink** [38] :



O_o^x : un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

V_o'' : représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte

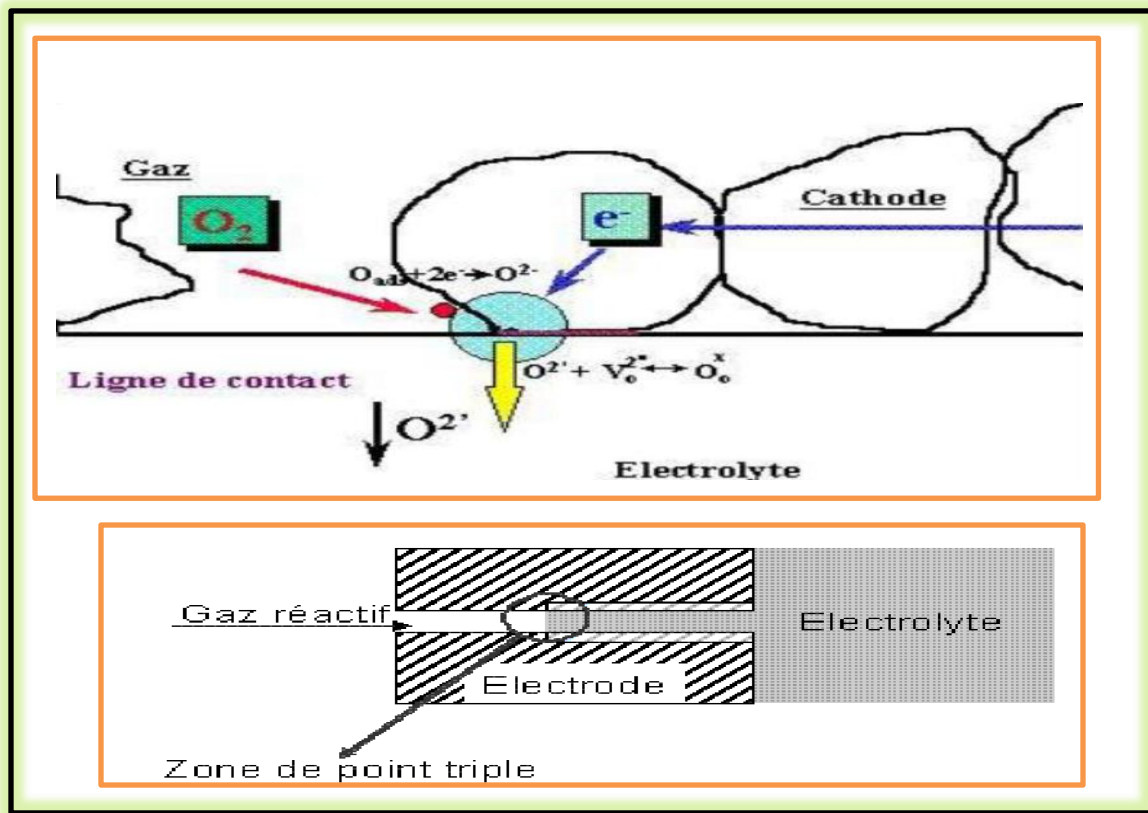


Figure I.13 : Définition du point triple (TPB).

I.4.2.2 Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes

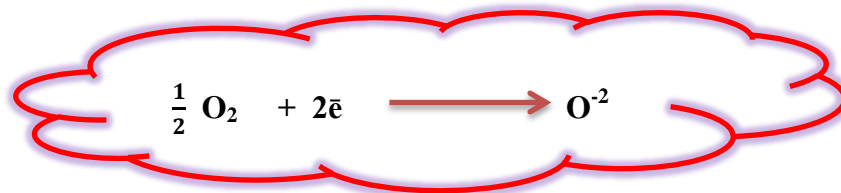
La présence simultanée de l'oxygène de la phase gazeuse, des électrons de la cathode et des lacunes d'oxygène de l'électrolyte limite la surface de la zone réactionnelle. L'amélioration potentielle est également représentée dans l'utilisation d'une cathode conductrice électronique et ionique (**Mixed Ionic Electronic Conducting, MIEC**), ce qui conduit à la possibilité d'annuler la limitation de la réduction de l'oxygène sur toute la surface de la cathode.

L'augmentation de la tension des électrodes peut transférer les ions O_2 formés à travers la cathode à l'électrolyte, ce qui indique que le matériau de la cathode n'est pas seulement un bon conducteur électronique non seulement c'est un bon conducteur d'ions et il a de bonnes propriétés électriques pour réduire l'oxygène. Cette surface est K.

La plupart des études relatives aux conducteurs mixtes dépendent des oxydes de type pérovskite ABO_3 (Lanthane, Busmuth, Gadolinium, Néodyme ou Cérium...) et des métaux de transition (Chrome, Manganèse ou Cobalt,... etc). $BiCrO_3$ qui sont caractérisés par le type pérovskite.

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

la conductivité ionique peut être améliorée par l'existence d'une sur stoechiométrie en oxygène. Où est la réaction électrochimique globale qui se produit à la cathode d'une pile SOFC est la réduction de l'oxygène [39] :



Il peut également être divisé en plusieurs étapes :

- 1- diffusion de molécules gazeuses O_2
- 2- adsorption, dissociation, réduction d' $O^{\cdot 2}$ et insertion des ions dans la cathode;
- 3- diffusion en surface de l'oxygène adsorbé;
- 4- diffusion à coeur des ions $O^{\cdot 2}$;
- 5- transfert des ions $O^{\cdot 2}$ de la cathode vers l'électrolyte.
- 6- incorporation dans l'électrolyte de l'oxygène adsorbé via le point triple **TPB** [40].

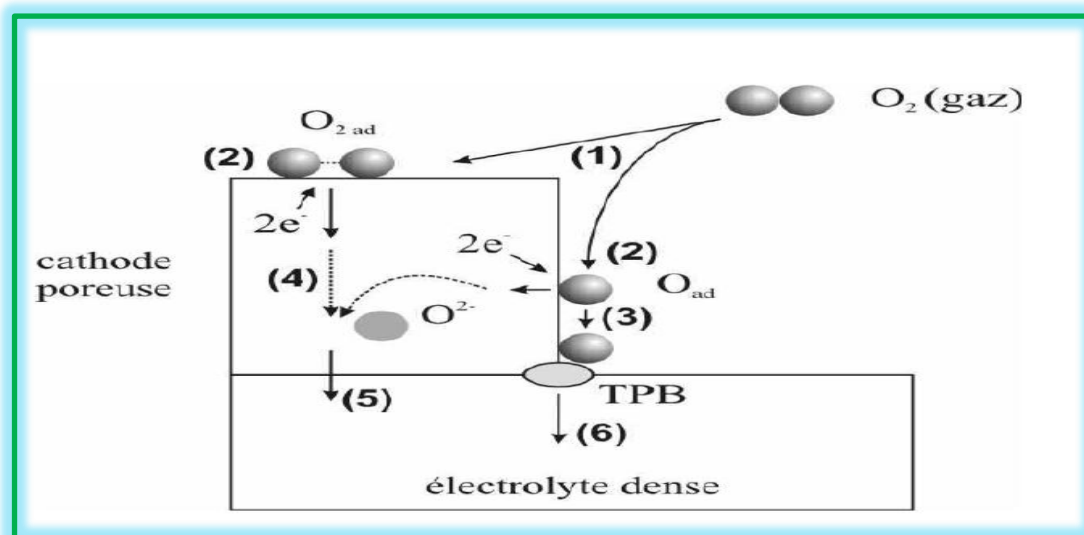


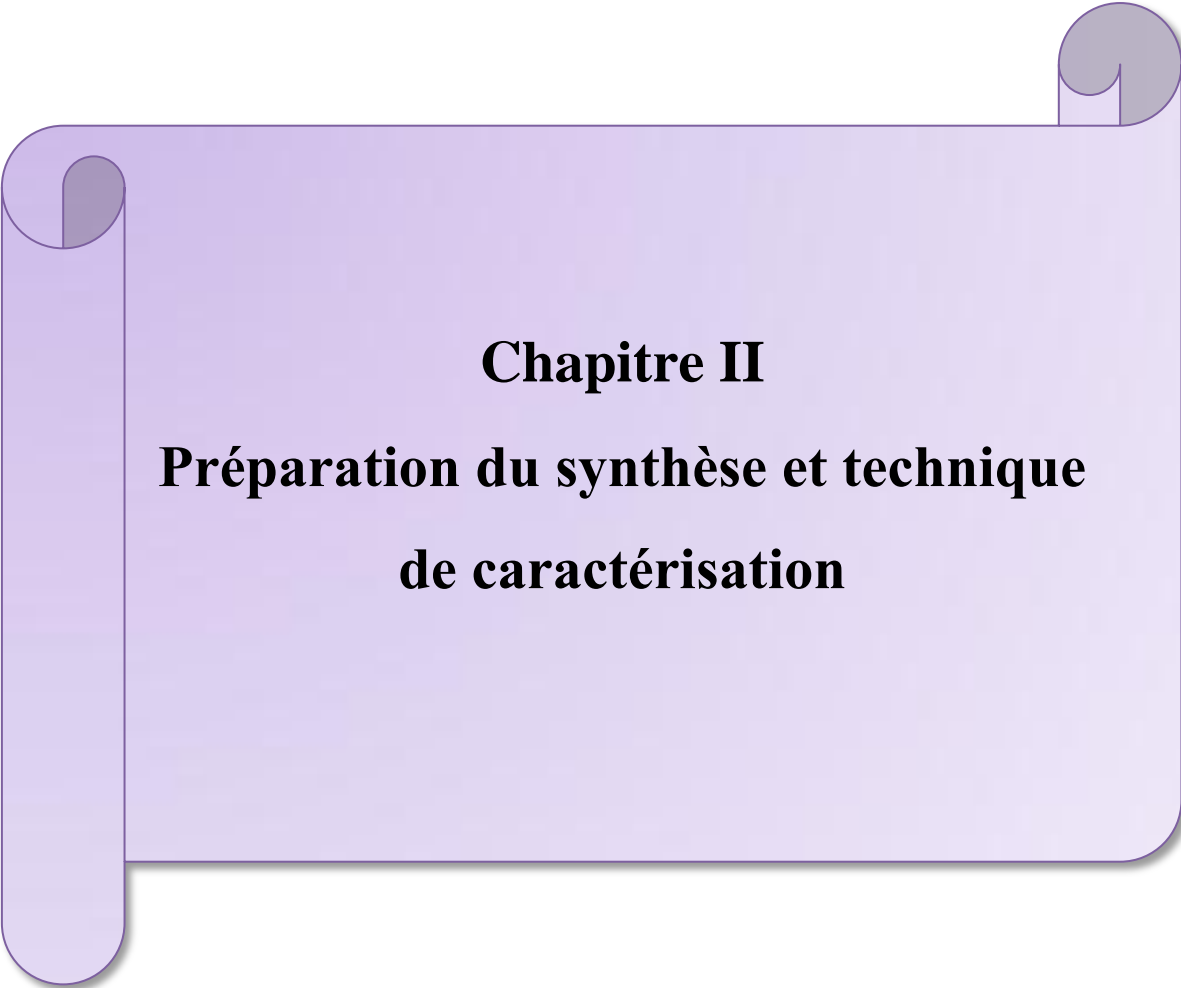
Figure I.14 : Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode / électrolyte.

Références Bibliographique

- [1]: http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=2769
- [2]: A .Benaïcha, Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra, (2018).
- [3]: R .Djenhi, F .Chouikh, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddlesden-Popper $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ en vue de les utiliser comme electrocatalyseur. Mémoire de Magister, Université de Jijel ,(2007).
- [4]: M .Florent, Nouveaux matériaux pérovskites ferroélectriques: céramiques et couches minces issues de la solution solide $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$, Thèse de doctorat, université de Renne1, (2018).
- [5]: B .Viswanathan, V .Suryakumar, B .Venugopal, N .Roshna & Hariprasad, Perovskite Materials-Anintroduction. National centre for Catalysis Research Department Of Chemistry Indian Institute of Technology Madras, (2019).
- [6]: B .Ilschner et Ch .Janot, Matériaux émergents, 19-118,(2001).
- [7]: C .Lecat-Tillier et al. Européen Polymer Journal, 5-437,(1980).
- [8]: O .Ben Mya, Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra,(2015).
- [9]: B .KAPUSTA, thèse de doctorat, Université paris, 7 Mars, (1990).
- [10]: B. Noheda, D. E .Cox, G .Shiran and al. «A monoclinic ferroelectric phase in the Pb $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti})\text{O}$, solid solution», Applied Physics Letters, 74 (14) 2059-2061, (1999).
- [11]: E.J .Baran, P.J. Aymonino: "Some Remarks on the Influence of Cations on the Vibrations of Inorganic Oxoanions", Anales Asoc. Quím. Argent, 56-11, (1968).
- [12]: D.M .Smyth, Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors, Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater, 18 1-3, 355-375,(1989).

- [13]: L. Pouling, «The nature of chemical bonds», Cornell University Press, New-York, U.S.A. (1967).
- [14]: T.R. Shrout et A. Halliyal, «Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors», American Ceramic Society 66 4, (1987).
- [15]: W.H. Bragg, Phil. Mag, Ishikawa, Math, Phys, Soc, 8 199, (1915).
- [16]: P.M. Raccach, J.B. Goodenough, Phys, Rev, 155 932, (1967).
- [17]: M. Shelef, G.W. Graham, R. W. McCabe, Catalytic Science Series 2-343, (2002).
- [18]: S. Geller, E.A. Wood, Acta Crystallography, 9 563, (1956).
- [19]: A. Halilouche, « Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ », thèse de magister, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2015).
- [20]: J. Deisenhofer, D. Braak, H. A. K. Von Nidda, J. Hemberger, R. M. Eremina, V. A. Ivanshin, ... & Y. Tokura, Observation of a Griffiths phase in paramagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Physical review letters 95 257- 202, (2005).
- [21]: L. Etgar, Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, (2016).
- [22]: W.H. Dong, G.K. Hyun, S.L. Jae, K. Jindo, L. Wei, O.H. Se, J. Phys. Chem. B 109-2093, (2005).
- [23]: M. Olaf, R. Roy, the Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).
- [24]: <http://dspace.univ-msila.dz:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/20467/MEMOIRE%20FINALE.pdf?s equence=1&isAllowed=y>
- [25]: https://www.researchgate.net/profile/Omar-Ben-Mya/publication/336552465_Synthese_et_Characterisation_de_la_perovskite_La1xSrxFe07Ni03O3/links/5da57347299bf116fea832bc/Synthese-et-Characterisation-de-la-perovskite-La1-xSr_xFe07Ni03O3.pdf
- [26]: C. Kittel, Introduction à la physique de l'étatsolide, ÉditionDunod, Paris, 642,(1972).
- [27]: L. Smart, E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson, Pari, 147-148, (1997).

- [28]: A .Reller, T .Williams, ((Perovskites-chemical chameleon = Pérovskites – caméléons chimiques)), Chemistry in Britain, 25 12 1227-1230, (1989).
- [29]: W.R .Grove ,On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum, Philosophical Magazine and Journal of Science 14 127-130, (1839).
- [30]: N.Q . Minh, T .Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells. Elsevier Science Ltd, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon ,Tokyo, (1995).
- [31]: K .Hilpert, W .Quadackers and L .Singheiser ,Inte Interconnects, 4 1054-1073, (1995).
- [32]: B. C. H .Steele, Journal of Materials Science, 36 1053, (2001).
- [33]: M .Dokiya, T.F .Fuller, A .Hamnett, T .Iwasita, K.V .Kordesch, A.B .LaConti, G .Sandstede, G.G.Schere, J.R .Selman et H .Yokokawa, Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications, Ed. W .Vielstich A .Lamm et A.H .Gasteiger, 1, (2004).
- [34]: E .AGLZIM: Caractérisation Par Spectroscopie d'impédance De l'impédance Complexe d'une Pile A Combustible En Charge , Evaluation De l'influence De l'humidité , thèse de doctorat, Université Henri Poincaré ,Nancy 1, (2009).
- [35]: <https://h2sys.fr/technologies/pile-a-combustible/>
- [36]: J.E.H .Sansom, L .Hildebrandt Et P.R .Slater, Ionics, 8 155, (2002).
- [37]: F.A .Kröger, et H.J .Vink, Ed. F .Seitz et D .Turndull, Solid State Physics, Academic Press New-York 3-307, (1966).
- [38]: S.P .Jiang, H .Sasaki, S .Otoshi, A .Kajimura et M .Ippommatsu, Solid State Ionic 62 125, (1993).
- [39]: H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara Et Y. Takita, *Solid State Ionics*, 31-37 136, (2000).
- [40]: Steele; B.C.H.; Solid State Ionics 94 239-248, (1997).



Chapitre II
Préparation du synthèse et technique
de caractérisation

II.1 Méthode de préparation sur les oxydes mixtes

II.1.1 Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électrocatalytiques des oxydes mixtes (spinelles, pérovskites, pyrochlores,...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse [1], 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 [2]. Par conséquent, nous utiliserons la méthode Sol-Gel dans notre travail.

II.1.2 Synthèse par voie sol-gel

II.1.2.1 Description du procédé sol-gel

Le mot sol-gel est composé de sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm [3]. Le mot gel, signifie un solide semi-rigide qui peut être colloïdal ou un polymère [4]. 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 [5].

Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stoechiométriques [4].

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 [5].

II.1.2.2 Principe du procédé sol-gel

La méthode sol-gel est très simple, correspondant à l'abréviation «solution-gélification», utilisée par les chimistes dans la fabrication d'un matériau polymérique (polymérisation) [6]. 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

Et pour obtenir une poudre cristallisée, le xérogel doit passer au traitement thermique [5,7].

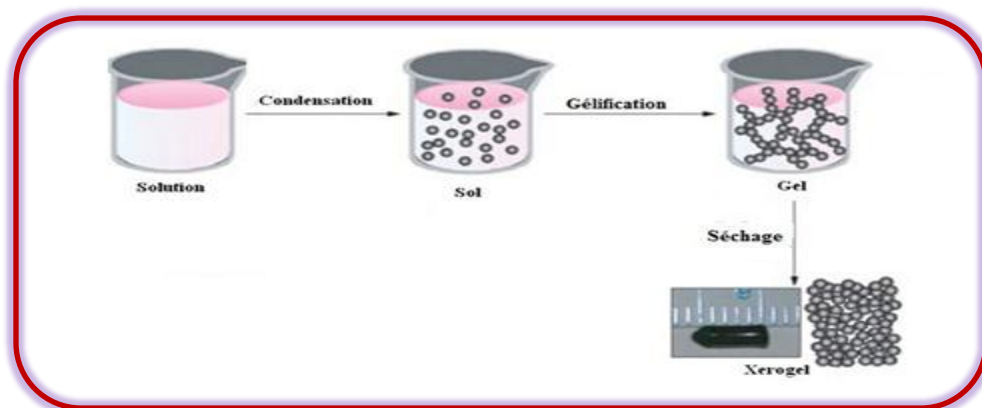


Figure II.1 : Présentation principe de la méthode sol-gel.

II.1.3 Terminologie

II.1.3.1 Le sol

Un sol est une suspension ou une dispersion homogène et stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être

suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation [8].

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) [9]. L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel [10,11].

II.1.3.2 Le gel

Un gel est un solide polymérique ou colloïdal présentant une structure en réseau dans laquelle se trouve piégé un fluide. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique. L'utilisation de la méthode sol-gel est donc fonction de l'aptitude des précurseurs à former un sol ou un gel [8].

II.1.3.2.1 Le xérogel et l'aérogel

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel [12].

- ✱ **Les xérogels** : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [13].
- ✱ **Les aérogels** : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [14].

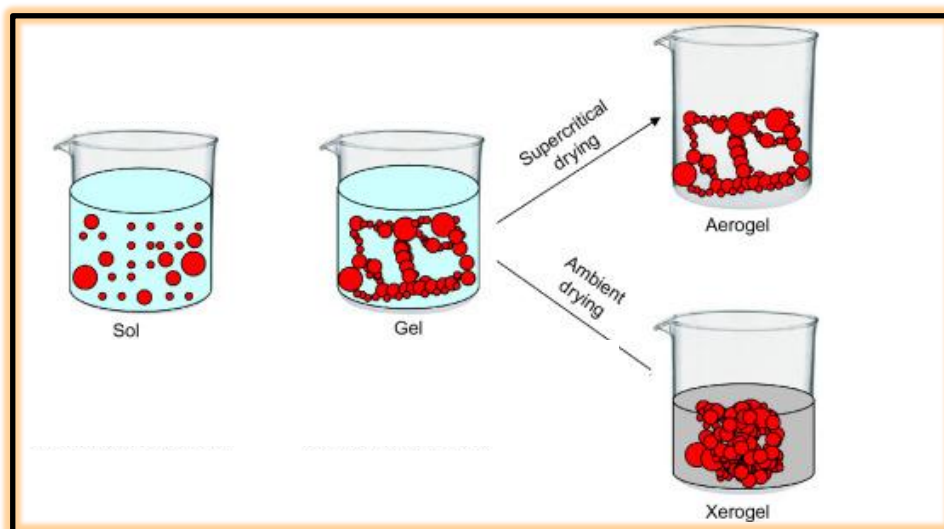


Figure II.2: Evolution d'une substance selon les méthodes de séchage

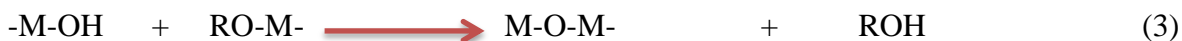
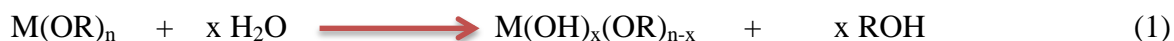
II.1.4 Catégories du procédé sol-gel

II.1.4.1 La voie polymère

Ce procédé correspond au brevet déposé par Pécini en 1967 [15]. 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 [16].

II.1.4.2 La voie alcoxyde

La polymérisation d'espèces moléculaires, les précurseurs les plus couramment utilisés sont des alcoolates (ou alcoxydes). Leur formule générale simplifiée peut s'écrire $M(OR)_n$, indiquant qu'ils sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH. Les réactions chimiques qui se produisent lors de ce procédé sont des réactions d'hydrolyse (1) et de polymérisation-condensation par déshydratation (2), dé-alcoolisation (3) ou éventuellement dé-étheration (4) [17] :



II.1.5 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

II.1.5.1 Avantages

- ✓ Obtention des poudres fines.
- ✓ Formation des films de verre et de céramiques utilisables en microélectronique.
- ✓ La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- ✓ Synthèse d'oxydes mixtes par décomposition organique partielle à basse température facilement [18].
- ✓ La haute pureté .
- ✓ L'homogénéité des produits finaux (car les réactifs sont mélangés aux niveaux moléculaire)[16].

II.1.5.2 Inconvénients

Malgré ces avantages, la technique sol gel a les inconvénients suivants :

- ✓ Coût élevé des alcoxydes.
- ✓ Changement volumique important durant l'élaboration du matériau.
- ✓ Grande porosité résiduelle [19].
- ✓ La présence de fissures durant le séchage des gels dans le cas des dépôts de couches minces, et pour cette raison, un séchage hypercritique est recommandée.
- ✓ Prendre beaucoup de temps dans les opérations (La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois) [18].

II.2 Techniques de caractérisations

Parmi les nombreuses techniques physique et chimiques de caractérisation des oxydes mixtes, nous avons utilisé les méthodes suivantes dans nos travaux :

II.2.1 Spectroscopie infrarouge a transformée de fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est l'une des techniques les plus utilisées pour sonder les vibrations des liaisons chimiques présentes dans une molécule [20]. C'est une méthode rapide et précise, employée pour l'identification des groupements fonctionnels pour obtenir des informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions [21].

Cette technique peut également fournir des informations sur les propriétés des structures, puisque la fréquence de vibration cation oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille [22].

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR (15600- 4000 cm^{-1}), le moyen (4000- 400 cm^{-1}) et l'IR lointain (400- 40 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 [23].

Cette technique peut donner des Renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-Oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de Maille [7]. 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 [24].

L'appareille utilisée est **le spectromètre FTIR Cary 630**. **Le spectromètre FTIR Cary 630** est un instrument de paillasse flexible offrant des performances élevées et une facilité d'utilisation extraordinaire dans un design ultra-compact. Sa modularité offre une flexibilité

d'échantillonnage pour l'analyse des solides, liquide et gaz. Le système optique permet également d'interchanger une large gamme d'unités en quelques secondes, fournissant des informations quantitatives et qualitatives supérieures rapidement. Équipé du logiciel Micro LAB très intuitif, il permet d'analyser rapidement des échantillons sans préparation préalable [25].



Figure II.3 :Le spectromètre FTIR Cary 630.

II.2.2 La diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins, comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par des rayons X permet de connaître sa nature cristallographique [26].

II.2.2.1 Principe

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi [27]. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation, telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (**hkl**) sous un angle d'incidence θ satisfaisant l'équation de Bragg, ce qui produit une réflexion de Bragg (Fig. II.4) [28].

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (\text{relation de Bragg})$$

Où : d_{hkl} : est la distance des plans réticulaires,

θ_{hkl} : angle de Bragg (rad)

λ : la longueur d'onde

n : l'ordre de la réflexion.

Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif [27].

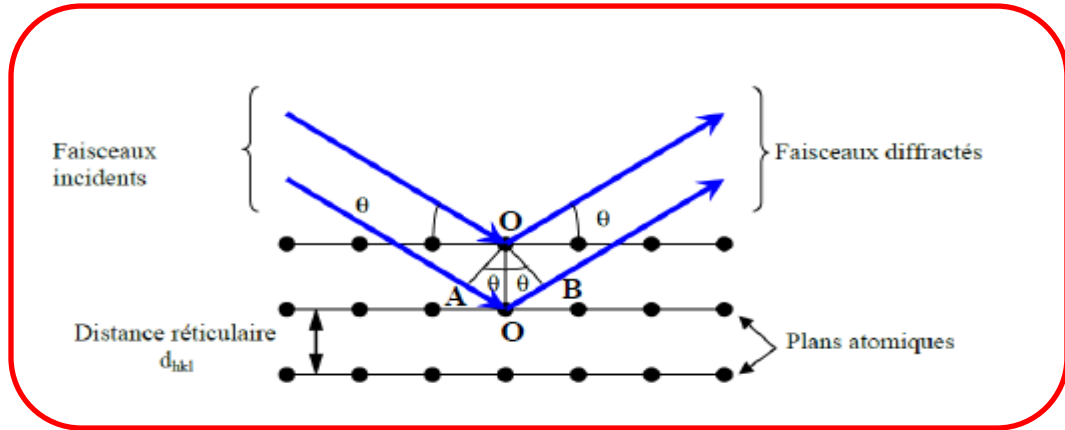


Figure II. 4: Illustration de la Loi de Bragg

II.2.2.2 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau [29], par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards. Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [30].

- **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.
- **L'intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [31].

II.2.2.3 Principe d'obtention des spectres

La poudre constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon, qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique) [32], 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 plans donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de Bragg est vérifiée [33].

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

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

θ : Angle de diffraction.

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

n : Nombre entier

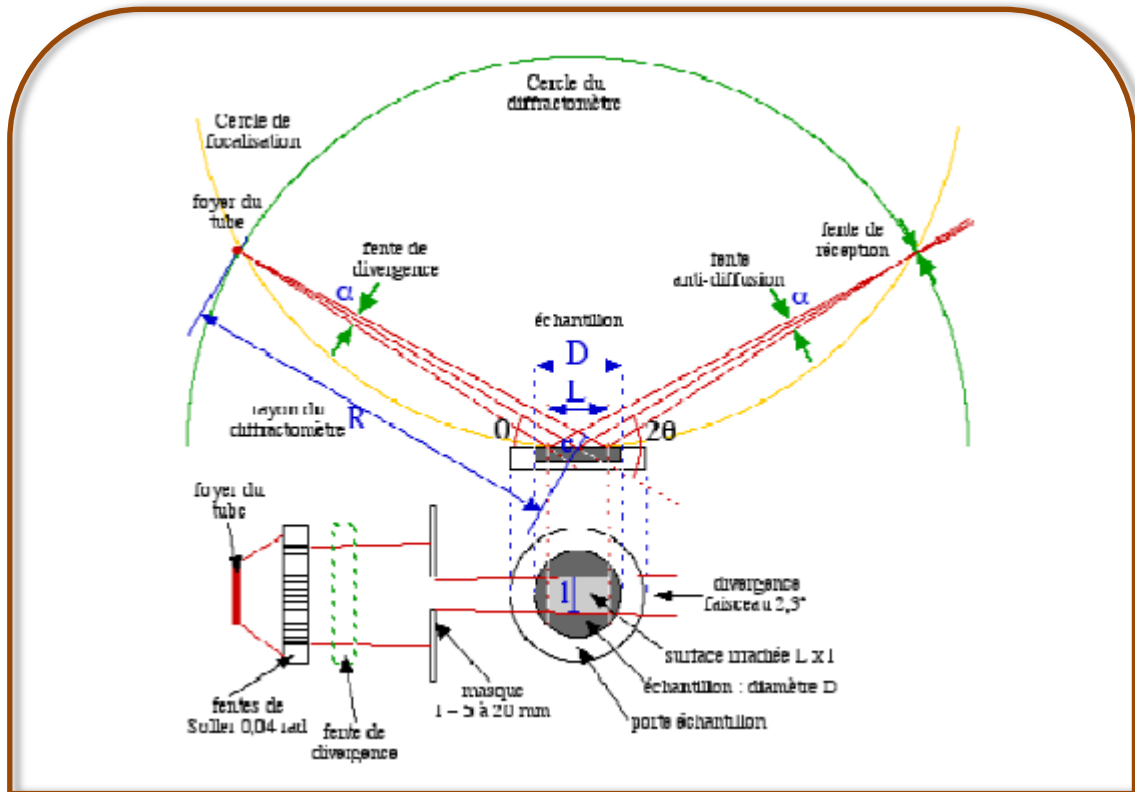


Figure II.5 : Schéma de principe du montage d'un diffractomètre.

La méthode des poudres consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau monochromatique de rayons X puis d'enregistrer l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau, où les rayons X sont transportés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques, qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction $I = f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse. L'échantillon utilisé est une poudre cristallisée très finement broyée contient un très grand nombre de monocristaux orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. La taille des monocristaux est de l'ordre de 0.01 mm à 0.001 mm [34].

L'appareil de diffraction utilisé est un diffractomètre à poudre **D8 Advance-BRUKER AXS**. Où les diagrammes de diffraction sont obtenus avec le rayonnement $K\alpha$ de cuivre était

sur un diffractomètre Siemens D 5000 $\Theta/2\Theta$. Les images DRX ont été enregistrées dans Intervalle 00-70° (en 2θ) avec des pas entre 0.301° et 0.04°.



Figure II.6 : L'appareille D8 Advance-BRUKER

II.2.2.4 Détermination des paramètres des mailles et taille moyenne des cristallites

✚ Détermination de la taille moyenne des cristallites

Le calcul de la taille moyenne des grains se fait grâce à l'équation de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites [35], où La méthode de **Scherrer** permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2 -100 nm, considérant que les cristallites en une forme sphérique. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les pérovskites. De plus, elle est simple et rapide à mettre en oeuvre [36].

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

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

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

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

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å [33].

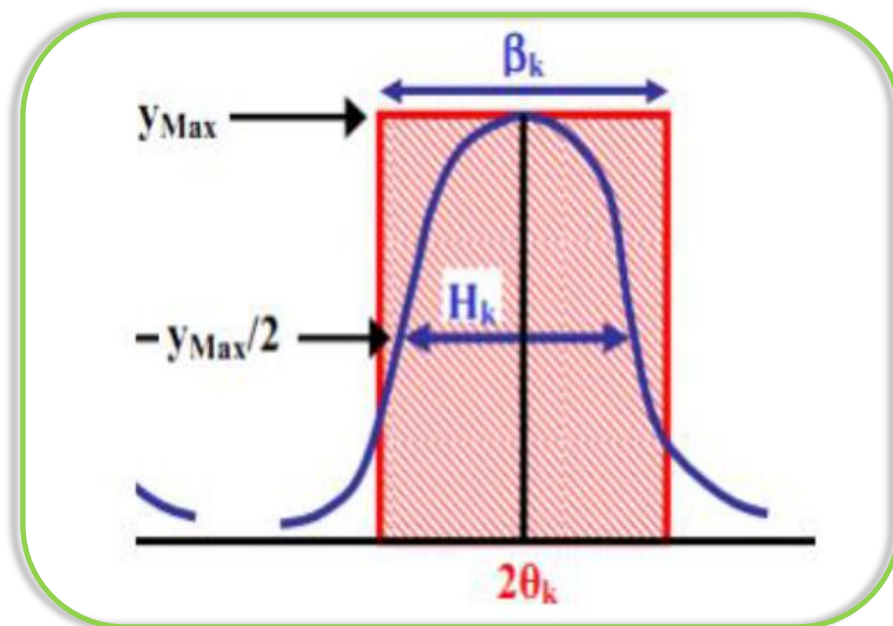


Figure II .7 : représentation schématique d'une raie de diffraction.

Références Bibliographiques

- [1]: L .Smart et E .Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris, (1997).
- [2]: Y .Bouznit, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel, (2007).
- [3]: R .Kamel, «Synthèse, Caractérisation Et Propriétés Catalytiques Des Oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M = Sr Et Ce) », Thèse De Doctorat, Université Mentouri De Constantine, (2008).
- [4]: N .Khellaf , «Synthèse Par Voie Sol-Gel Et Caractérisation D'un Photocatalyseur Composite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ Vis-a-Vis De La Production Et D'oxygène D'hydrogène », Thèse De Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1, (2018).
- [5]: D.S .Bae, K.S .Han, S.H .Choi, Solid State Ionics 109 239 – 245, (1998).
- [6]: <https://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologies-procedes/304-sol-gel-un-procede-issu-de-la-chimie-douce>.
- [7]: Z .Cranjak Orel, I .Mušivec, Nanostructured Materials, Vol 12 399 – 404, (1999).
- [8]: C.J .Brinker et G.W .Scherer, “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing“, Academic Press, New York, (1990).
- [9]: C .Viazzi, thèse de l'Université de Toulouse 24-25, (2007).
- [10]: A.C .Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris, (1992).
- [11]: H .Dislich, P .Hinz, J .Non-Cryst, Solids 48 11-16 , (1982).
- [12]: M .Essadaoui, Les procédés sol-gel permettent la production de matériaux vitreux sans recourir à la fusion, N° 5, Institut Marocain de l'Information Scientifique et Technique (IMIST), (2013).
- [13]: C .Boudaren, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2002).

- [14]: M .Muhammed, Y .Zhang, S .Andersson, Applied Catalysis B, Environmental, 325-337, (1995).
- [15]: M.P .Pechini, Patent, 3 330-697,(1967).
- [16]: A .Benchouk,CEpoxydation du cyclohexne par le 2% T iO₂- SiO₂.Mémoire de master, Université Abou -Bakr Belkaid – Tlemcen, (2008).
- [17]: E.J.A .Pope et J.D .Mackenzie, J .Non-Cryst, Solids, 87 185-198, (1986).
- [18]: I .Aaoui, Contribution à la synthèse et la caractérisation des matériaux céramiques de type pérovskite MTiO₃ (M=Ba, Ca, Sr) et l'élaboration des solutions solides BaZ_x et SrCa_x, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah Fès, (2017).
- [19]: G.D.R .Mico, ILLGrenoble.Méthodes d'élaboration de matériaux, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg,26-31 mai ,(2014).
- [20]: W .Brügel, An introduction to infrared spectroscopy, Methuen & Co, Ltd, (1962).
- [21]: R.T .Conley, Infrared Spectroscopy.,Alin and Bacon Inc, (1966).
- [22]: H .Fodil, « Etude physicochimique des oxydes mixtes BaFe_{1-x} Al_xO₃ »Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Chimie industrielle, 63, (2016).
- [23]: K .Grosser, Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms. VCHPublishers ,(1993).
- [24]: T .Jean DAOU,Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur,Strasbourg(France), (2007).
- [25]: <https://www.physitek.fr/produit/spectrometre-ftir-tri-plastique-cary-630/>
- [26]: Méthode Spectrométriques d'analyse et de caractérisation Diffraction X, Axe « Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 7-8.
- [27]: S .Andreia ,J .Popescu, « Films Minces De Dioxyde De Titane Déposés Sur Titane Par Mocvd : Microstructure Et Biocompatibilité », thèse de doctorat, université de Toulouse, (2008).

- [28]: J. P .Eberhart, Structural and Chemical Analysis of Materials, John Wiley and Sons, (1991).
- [29]: H .Abdenouche, Détermination de la limite de substitution dans le système $\text{SrTiO}_3\text{-NaFMgF}_2$, Mémoire de master, Université de Bejaïa, (2014).
- [30]: I .Artaki, T.W .Zerda and J .Jonas, Solvent effects on the condensation stage of the sol gel process, J. Non-Cryst, Sol 81 381-395, (1986).
- [31]: Première école Marocaine de cristallographie EMC1, cours et travaux pratiques, Université Cadi Ayyad, Marrakech, 29 janvier-1 Février, (2002).
- [32]: R .Brito, V.A .Rodríguez, J .Figueroa and C.R .Cabrera -Adsorption of 3- mercapto propyl trimethoxy silane and amino propyl trimethoxy silane at platinum electrodes. Journal of Electro analytical Chemistry 520 1-2 ,47-52, (2002).
- [33]: R .Ran, X .Wu, D .Weng, J .Alloys Compd, 414- 169, (2006).
- [34]: L .Djoudi, «Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel » ,Université de Mohamed Khider Biskra, (2016).
- [35]: M.M .Hassana, W .Khan and al, Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles », Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 283–291, (2015).
- [36]: Q .Borg, E .Blekkann, et al, Topics in Catalysis 45, 1 39-43, (2007).



Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Ce chapitre explique comment synthétiser et caractériser des oxydes mixtes de type pérovskite (ABO_3) $BiCrO_3$ et dopé en site **B** par la méthode **sol-gel**.

La méthode sol-gel est l'une des techniques les plus simples pour fabriquer des nanostructures et des microstructures de haute qualité. Cette méthode offre de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes de synthèses, facilité de mise en oeuvre, faible coût et haute qualité [1], car cette méthode dépend du principe de transition des matériaux de la phase de solution ou de la longueur d'accès à la phase gel ou gélatineuse [2]. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par :

- ✱ Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR).
- ✱ La diffraction de rayon X (DRX).





III.2 Protocole de synthèse

Pour la préparation des oxydes mixtes de type pérovskite $BiCr_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$), la méthode sol-gel a été utilisée. Elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillon, car possédant la propriété de chelater les métaux et former un complexe soluble et très stable, en respectant la condition **n acide citrique = Σ n Métaux** [3].

Les réactifs utilisés $[CrO_3(NO_3)_3, 9H_2O]$, $[C_6H_8O_7, H_2O]$, $[Al(NO_3)_3, 9H_2O]$ sont dissoutes dans l'eau distillée mais $[Bi(NO_3)_3, 5H_2O]$ sont dissoute complète dans l'acide nitrique.

Les réactifs utilisés dans la synthèse sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.1 : Caractéristiques des produits de départs de la synthèse

| Précurseur | Produits commercialisée | Masse molaire (g/mol) | Pureté % | Fournisseur |
|---|---|-----------------------|----------|------------------------|
|  | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 485.11 | 99% | BIOCHEM Chemopharma |
|  | $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 400.15 | 98% | BIOCHEM Chemopharma |
|  | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 210.14 | 99.5% | BIOCHEM Chemopharma |
|  | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 375.13 | 98% | Fluka |

Les quantités des réactifs et le volume de solvant pour préparer 4g d'oxyde sont résumées dans le tableau **III.2** et **III.3**.

Tableau III.2: Quantités des produits de départs pour élaborer 4g d'oxyde.

| | | Les masses en grammes | | | |
|----------------|--|--|--|--|--|
| | Oxydes | Bi(NO ₃) ₃ ,5H ₂ O | Cr(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O | Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O | C ₆ H ₈ O ₇ ,H ₂ O |
| X = 0 | BiCrO ₃ | 6.28025 | 5.18.35 | / | 5.44096 |
| X = 0.1 | BiCr _{0.9} Al _{0.1} O ₃ | 6.3315 | 4.70037 | 0.4896 | 5.48537 |
| X = 0.2 | BiCr _{0.8} Al _{0.2} O ₃ | 6.3836 | 4.21249 | 0.98727 | 5.53051 |
| X = 0.3 | BiCr _{0.7} Al _{0.3} O ₃ | 6.43658 | 3.716518 | 1.49320 | 5.57640 |
| X = 0.4 | BiCr _{0.6} Al _{0.4} O ₃ | 6.49044 | 3.21224 | 2.00759 | 5.62306 |


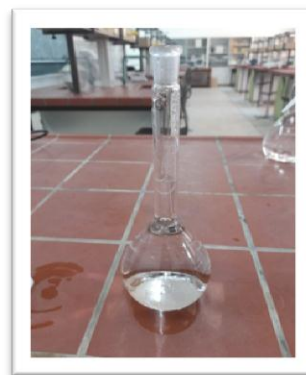
 **Préparation d'acide nitrique :**

Tableau III.3: Caractérisation de l'acide nitrique dans deux volumes différents.

| | La masse (g) | La densité | La pureté % |
|----------------------------|--------------|------------|-------------|
| L'acide nitrique en 1L | 6.301 | 1.39 | 65 % |
| L'acide nitrique en 100 ml | 0.6301 | 0.453309 | 100 % |

Donc, le volume d'acide nitrique que l'on va dissoudre dans 100 ml d'eau distillée est:

$$V = 0.69739 \text{ ml}$$



L'acide nitrique d'origine

L'acide nitrique obtenu

Tableau III.4: Volume de l'eau distillée et l'acide nitrique pour dissoudre les précurseurs de nitrates et l'acide citrique ajoutée pour la synthèse de 4g d'oxyde.

| Oxydes | Volume de l'acide nitrique en (ml) | Volume de l'eau distillée en (ml) | | |
|--|------------------------------------|-----------------------------------|--|--|
| | | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ | $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}$ |
| BiCrO_3 | 31.4012 | 25.9017 | / | 27.2048 |
| $\text{BiCr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ | 31.6575 | 23.5018 | 2.4480 | 27.42686 |
| $\text{BiCr}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ | 31.91809 | 21.06248 | 4.9363 | 27.6525 |
| $\text{BiCr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ | 32.1829 | 18.58259 | 7.4660 | 27.8820 |
| $\text{BiCr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_3$ | 32.4522 | 16.06120 | 10.03796 | 28.1153 |

III.3 La synthèse par la méthode sol-gel

III.3.1 La synthèse de BiCrO_3

Après pesée des précurseurs, dans un bécher on dissout des nitrates de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique dilué avec une agitation magnétique à température ambiante. Dans chaque bécher, on dissout des nitrates de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans l'eau distillée avec une agitation magnétique pendant quelques minutes.

Puis en ajoutant du $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ au $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec mélangeant, puis on ajoute quelques gouttes de soude diluée (NaOH , $C=0.1\text{M}$) (environ 5 gouttes) pour obtenir un milieu neutre et on ajoute une solution d'acide citrique dans une burette graduée. Une fois les réactifs bien homogénéisés, on immerge le bécher dans un bain-marie et on ajoute goutte à goutte la solution d'acide citrique (ce qui est utilisé comme agent complexant) au mélange des solutions des nitrates. Le tout est laissé sous une agitation vive pendant 3h pour assurer la dissolution des sels et la formation du complexe **citrate-métal**, où le mélange est chauffé entre **80** et **90** °C jusqu'à l'évaporation du solvant (l'eau), ce qui produit **un gel**.

Ce gel obtenu est placé à l'étuve 24 h à **110** °C, la poudre obtenue est broyée pendant 1h et calcinée dans une four à température **700** °C et la vitesse **3** °C/min pendant **6 heures**.

III.3.2 La synthèse de $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$

Le composé $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) dopé au site **B** avec du nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, où nous avons utilisé les mêmes étapes qui ont été mises en œuvre dans la préparation de BiCrO_3 .

☒ Les étapes de la synthèse de $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ sont illustrées sur la figure III.1 et la figure III.2





| Réactifs | Préparation des précurseurs |
|----------------------------|---|
| Nitrate de bismuth |  <p>6.436g dans 32.182ml de l'acide nitrique</p> |
| Nitrate de chrome |  <p>3.716g dans 18.582ml de l'eau distillée</p> |
| Nitrate d'aluminium |  <p>1.493 g dans 7.466 ml de l'eau distillée</p> |
| Acide citrique monohydraté |  <p>5.576 g dans 27.882 ml de l'eau distillée</p> |

Figure III.1: Les étapes de préparation des précurseurs



Figure III.2: Les étapes de la synthèse $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ par la méthode citrate.

- ☒ L'ensemble du processus utilisé pour élaboration des poudres $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ est représenté sur la figure III.3 .

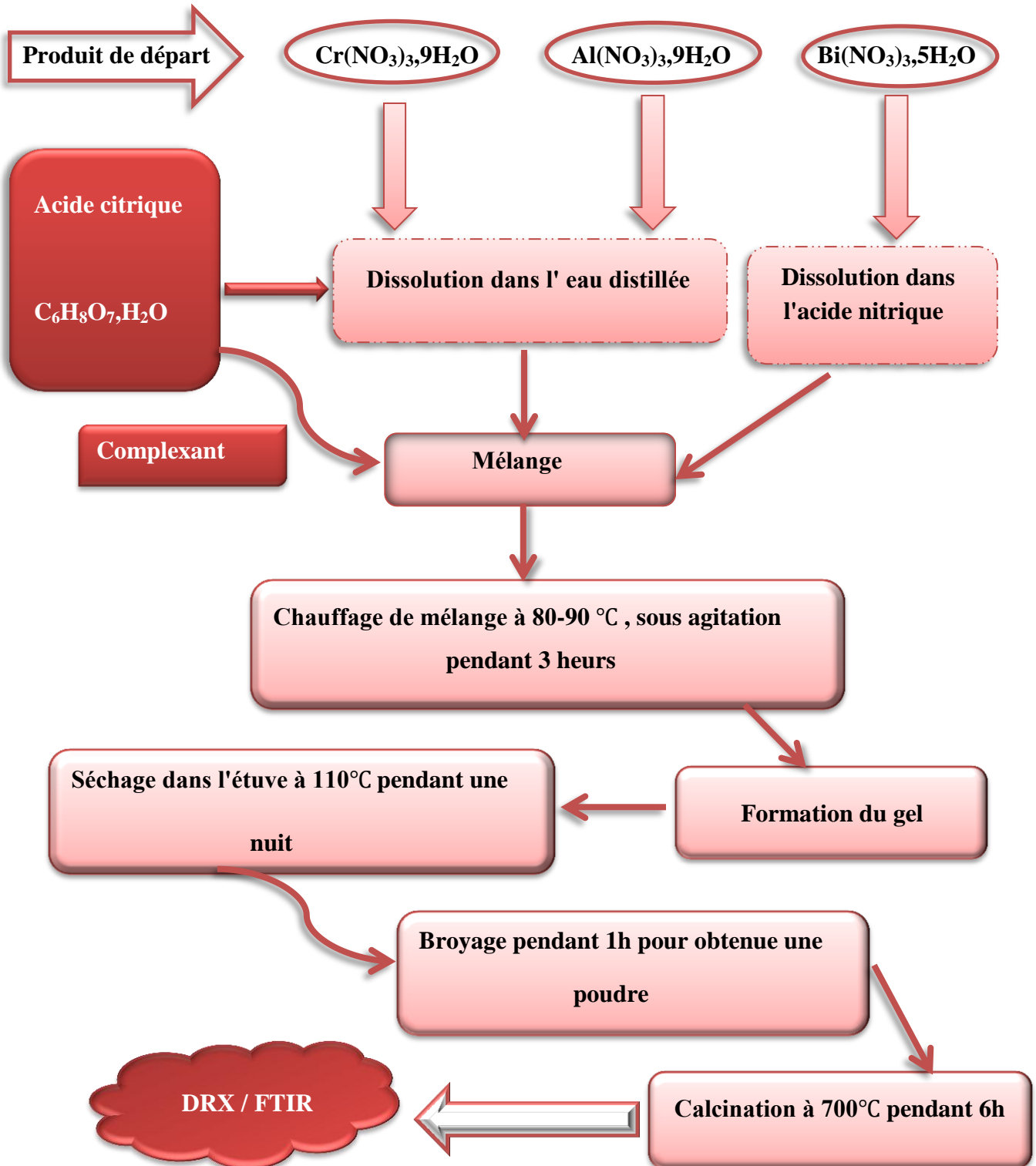


Figure III.3: Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde

$\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) par la méthode sol-gel.

III.4 Caractérisation physico-chimique des oxydes $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$

III.4.1 Analyse par la diffraction des rayons X

La composition élaborée a été analysée par la technique de diffraction des rayons X (DRX). Le traitement des diffractogramme est réalisé à l'aide du logiciel (X'pert highscore). Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celles données par les fiches ASTM. Le diffractogramme que nous avons obtenu pour l'échantillon élaboré par la méthode sol gel est illustré dans la **Figure III.4**.

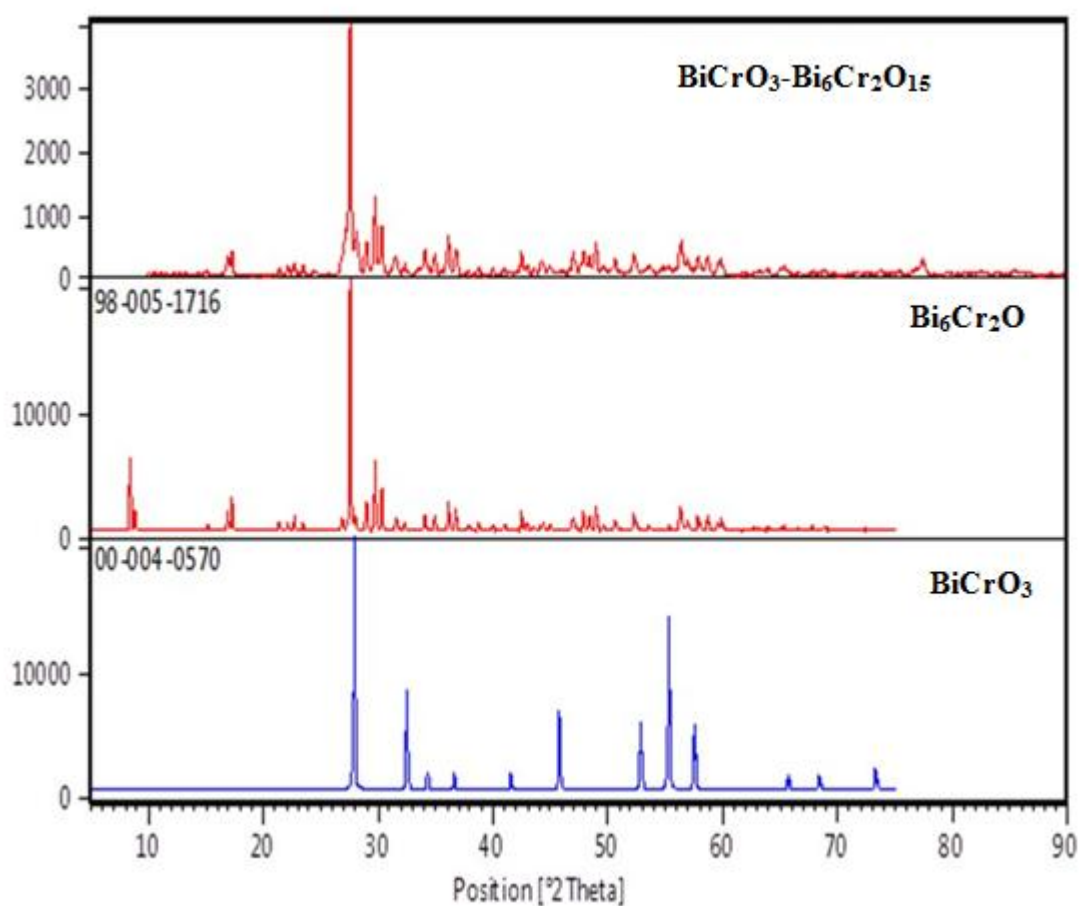


Figure III.4: Comparaison de diffractogramme de la composition préparée par sol gel avec le fichier ASTM.

La comparaison de diffractogramme DRX que nous avons obtenu avec la base des données JCPDS indique que les pics sont similaires à ceux de BiCrO_3 , avec la présence des pics parasites, ils sont attribués à la phase hexabismuth dichromium (VI), ce qui implique la formation du système composite binaire BiCrO_3 - $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ [4].

Les paramètres cristallographiques de BiCrO_3 , $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ et sont résumés dans le **Tableau III.5** suivant :

Tableau III.5: Les paramètres cristallographiques données par fiche ASTM pour les deux composés BiCrO_3 et $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$.

| Les paramètres cristallographiques | BiCrO_3 | $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ |
|------------------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| a (Å) | 7,7700 | 12,3020 |
| b (Å) | 7,7700 | 19,8750 |
| c (Å) | 8,0800 | 5,8820 |
| α (°) | 90,0000 | 90,0000 |
| β (°) | 90,0000 | 90,0000 |
| γ (°) | 90,0000 | 90,0000 |
| Système cristallin | Téragonale | Orthorhombique |
| Nom du composé | Bismuth Chromium Oxide | Hexabismuth Dichromium (VI) Oxide |
| Nom commun | Bismuth Chromium Oxide | Hexabismuth Dichromium(VI) Oxide |
| Code de référence | 00-004-0570 | 98-005-1716 |

III.4.1.1. Caractérisation structurale

Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre $10-90^\circ$ (2θ).

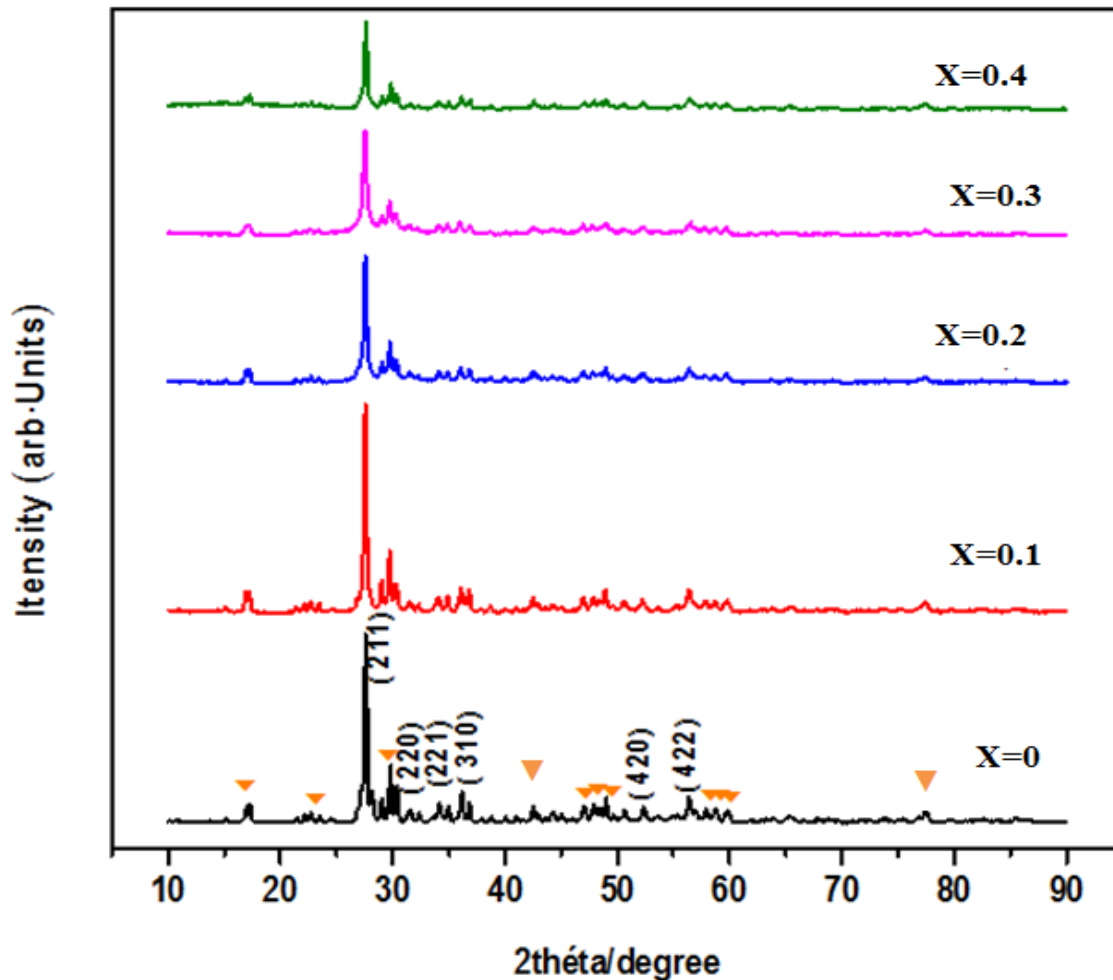


Figure III.5: Les diffractogrammes des rayons X des échantillons $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.4$), calciné à 700°C pendant 6h, \blacktriangledown $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$.

Les différents spectres DRX présentés sur la Figure III.5 ; permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par la méthode sol-gel de formule $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) calcinés à 700°C pendant 6 h.

Ces résultats dépendent de la quantité de Al dopé dans le site B (Cr) de la structure cristalline ils révèlent que les échantillons $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) respectivement ont une structure de type pérovskite avec présence de phase secondaire $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (carte JCPDS 98-005-1716) ; par conséquent, les principaux pics de diffraction peuvent être indexés dans une structure tétragonale de la pérovskite BiCrO_3 (carte JCPDS 00-004-057). L'ensemble des diagrammes indique la présence d'un pic le plus intense par rapport les autres pics situés à $2\theta = 27,947^\circ$ correspond à l'orientation cristallographique (211).

Autrement un zoom dans le domaine angulaire [25° - 28° (2θ)] autour des pics (211) dans le diagramme DRX est représenté sur la figure III.6 .

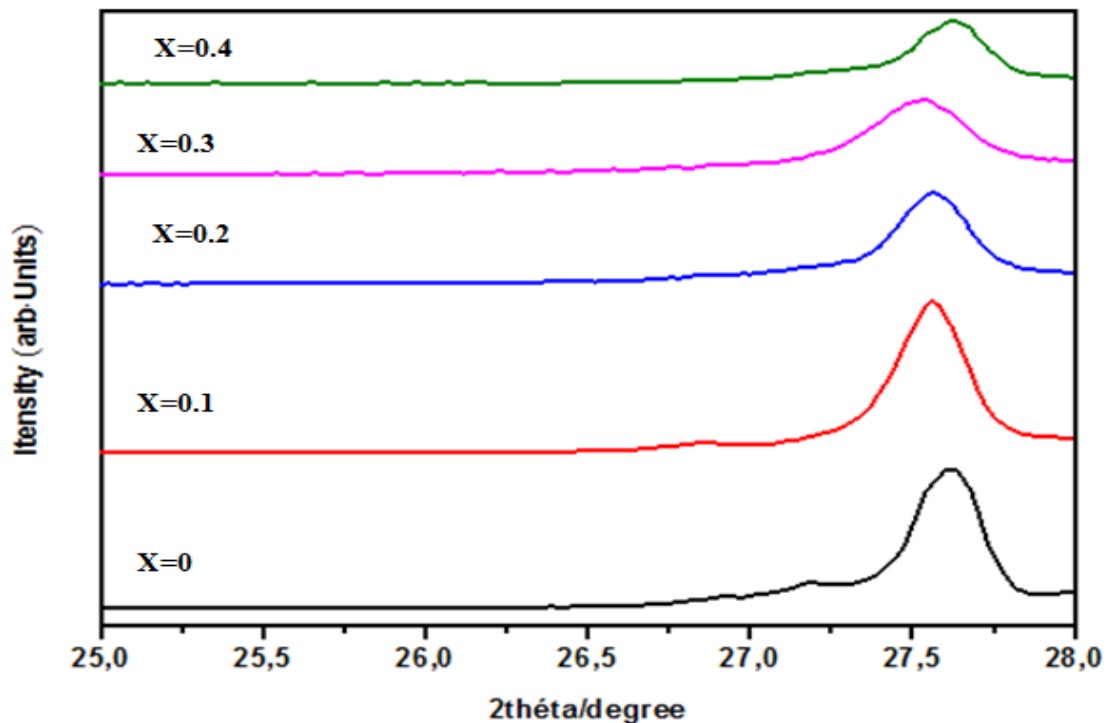


Figure III.6 : Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle 2θ réduite (de 25° à 28°).

Montre un déplacement progressif de la position des raies vers les faibles angles de diffraction 2θ lorsque le taux de substitution x augmente par rapport aux raies de diffraction caractéristiques de la phase tétragonale de la pérovskite BiCrO_3 (carte JCPDS 00-004-057).

On observe aussi que l'intensité des pics des échantillons pour 0.1;0.2 et 0.3 est une déplacement faible des raies sauf l'échantillon 0.4 par rapport à l'échantillon non dopée.

III.4.2 Analyse par infrarouge IR

Les poudres $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0,4$) obtenues par calcination des poudres amorphes à température 700°C pour ($0.00 \leq x \leq 0.4$) pendant 6 heures, ont été analysées par FTIR dans le domaine de nombre d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} .

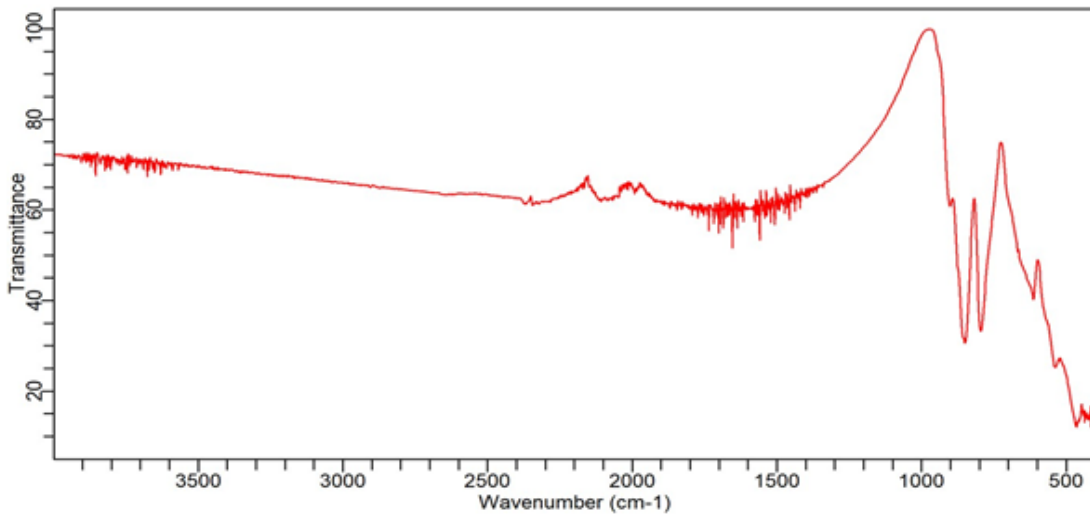


Figure III.7: Le spectre infrarouge de BiCrO_3 .

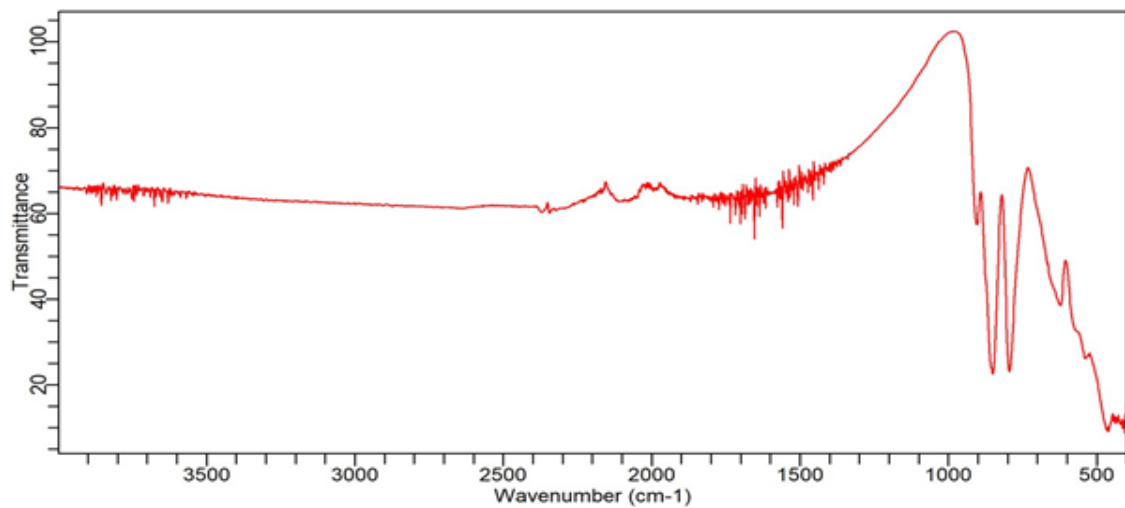


Figure III.8: Le spectre infrarouge de $\text{BiCr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$.

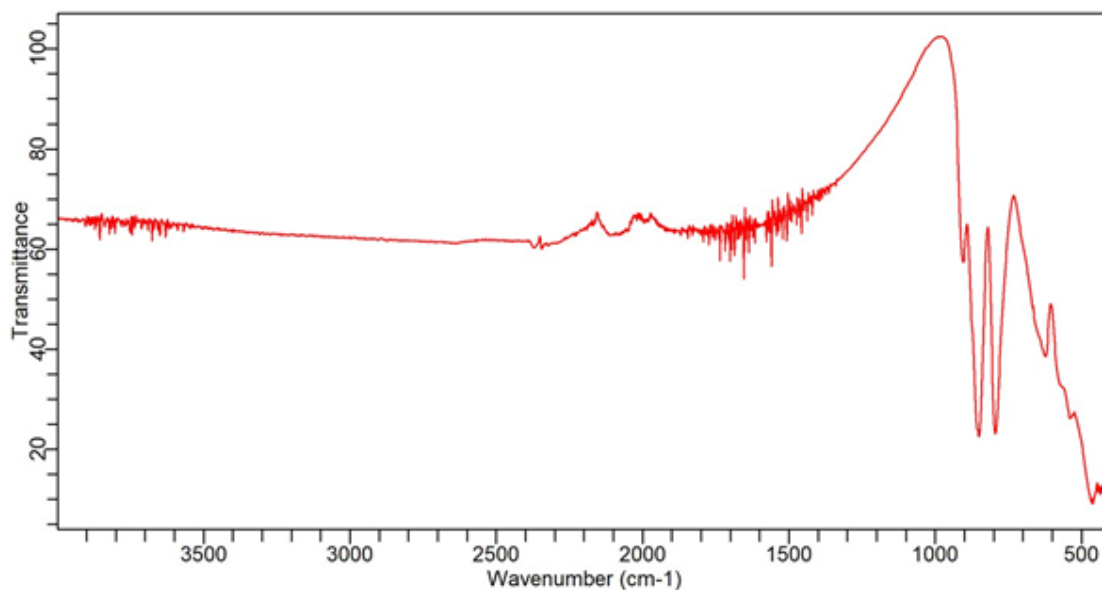


Figure III.9: Le spectre infrarouge de $\text{BiCr}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$.

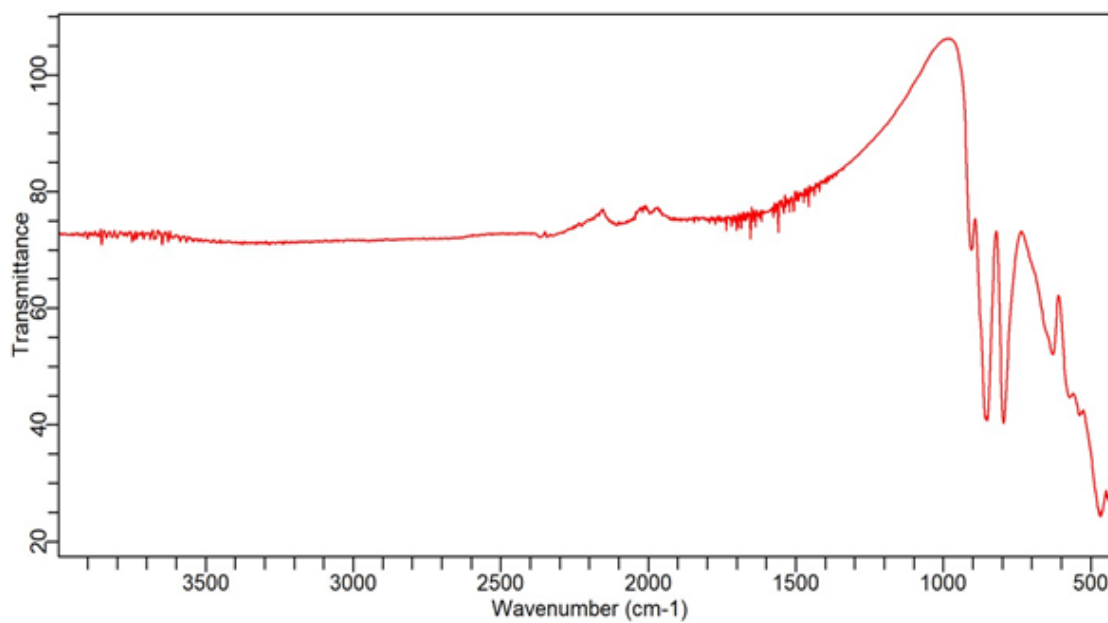


Figure III.10: Le spectre infrarouge de $\text{BiCr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$.

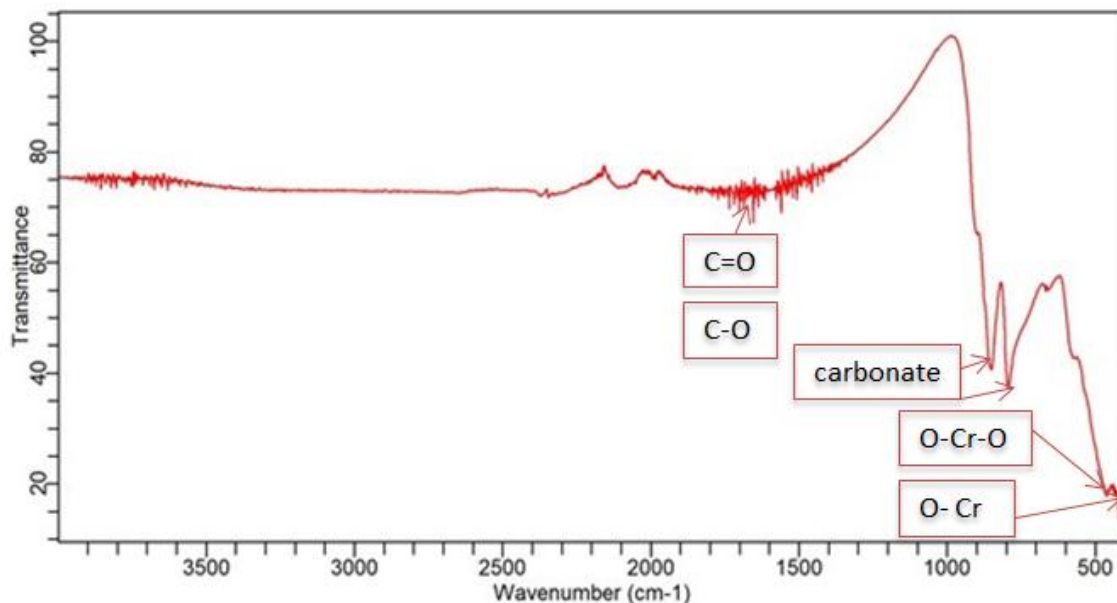


Figure III.11: Le spectre infrarouge de $\text{BiCr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_3$.

Les figures (III.7-11), montre que les poudres cristallisés, $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0,4$) ayant des spectres identiques, d'où on observe deux pics d'absorption autour de 424cm^{-1} et 593cm^{-1} qui peuvent être attribués à la vibration d'élongation (O-Cr) dans l'octaèdre CrO_6 , et à la déformation la vibration de (O-Cr-O), respectivement [5 , 6 ,7].

Le pic fort localisé à 1730 cm^{-1} est affectés à des vibrations d'élongation de (C=O) et (C-O), respectivement. Cette bande d'absorption liée à l'acide carboxylique (acide citrique). La bande d'absorption localisée à 1580 cm^{-1} montres la présence du groupe nitrate [8,9], ce qui signifie l'existence des groupes (NO_3^-) dans la structure de gel au cours de la gélification de la solution mixte formée par les nitrates et l'acide citrique.

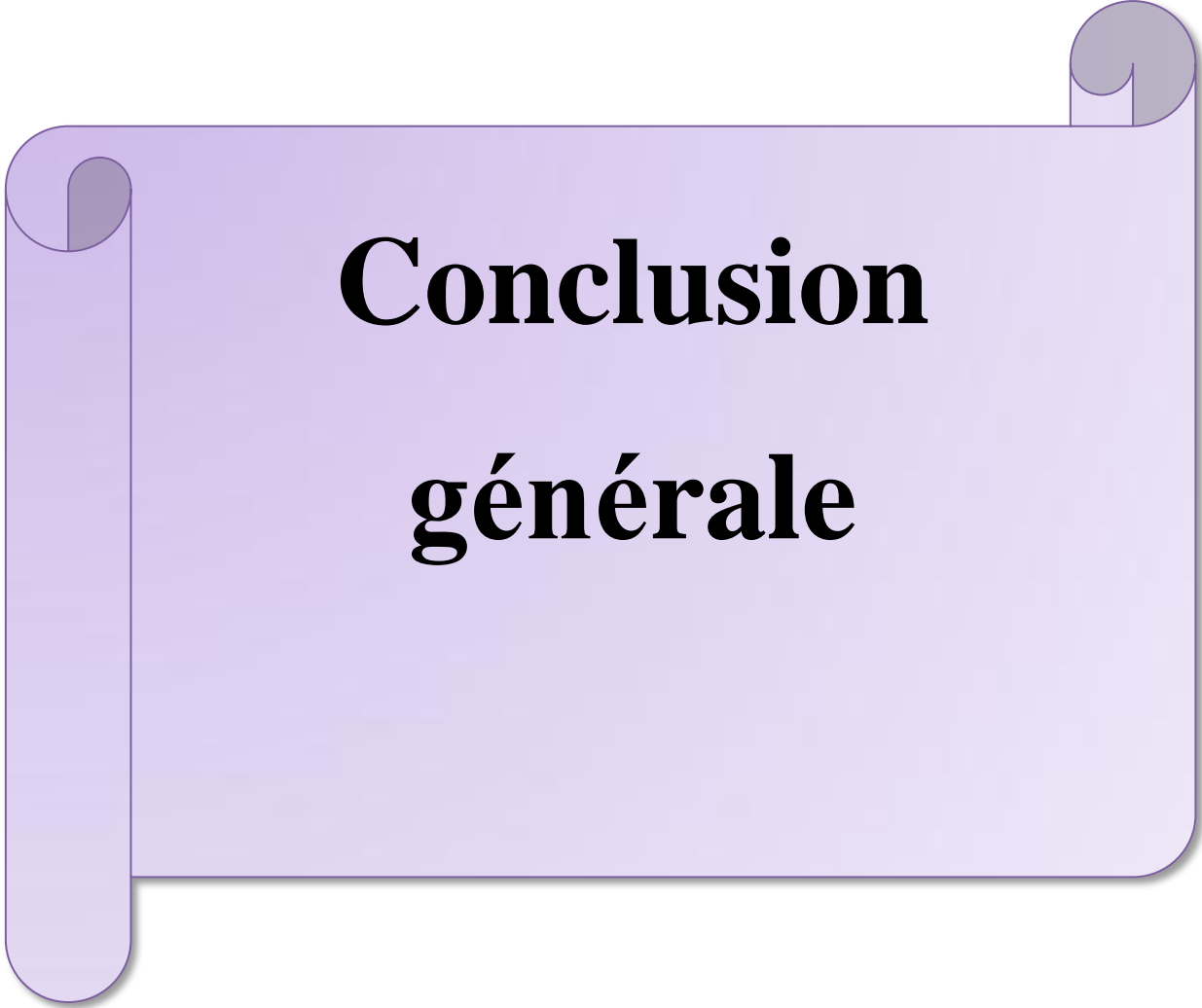
Dans les spectres FTIR de la poudre calcinée à 700 °C , les bandes d'absorption du groupe nitrate apparaissent en raison de la décomposition de l'acide nitrique. Et les bandes de carboxylate, en raison de la décomposition de citrate. En outre, nous distinguons des bandes d'absorption à $1500, 1384, 913$ et 835cm^{-1} en raison de carbonates [10 ,11] ; Selon Chakrabarti

et Maiti [12], qui stipulent que les carbonates sont difficiles à éliminer et ne peuvent être éliminés qu'à une température supérieure à 700 °C.

L'apparition des bandes d'absorption du groupe carboxyle (- COO) et d'ions nitrate (NO_3^-) lors de la combustion, est due à la réaction d'oxydo-réduction anionique du gel où le groupe carboxyle agissent comme réducteur et les ions NO_3^- agissent comme oxydant.

Références Bibliographique

- [1]: Danks, A.E.; Hall, S.R.; Schnepf, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horizons* 3, 91–112, (2016).
- [2]: Ebelmen, M. Sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers. *Ann. Chim. Phys* 16 129, (1846).
- [3]: M .Lebid, Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium. Thèse de doctorat de l'Université Mohamed Khider, Biskra, (2016).
- [4]: C .Goujon, C .Darie, M .Bacia, H .Klein, L .Ortega, d P .Bordet , J .Physics, Conference Series 121, (2008).
- [5]: M .Yazdanbakhsh, H .Tavakkoli, SM .Hosseini, S .Afr , J .Chem 64 71-78, (2011).
- [6]: GV .Subba Rao, C.N.R .Rao, Ferraro , J .applied spectroscopy 24 436-445, (1970).
- [7]: W .Zheng, W .Pang, G. Meng, D .Peng ,J .Mater ,Chem 9 2833-2836, (1999).
- [8]: Y .Zhenxing, Z .Ji, Longtu L, Z .Hongguo, G .Zhilun, J .Magnet and Magn Mat 208 55-6, (2000).
- [9]: K . Hadjiivanov,H . Knozinger, B .Tsyntsarskib,L . Dimitrov , *Catal Lett* 62 35- 40, (1999).
- [10]: G .Busca , Lorenzelli, V .Mater, *Chem* 7 89-126, (1982).
- [11]: H.FYu, H.Y .Lin, J .Magn. Magn, *Mater* 283 190-198, (2004).
- [12]: N .Chakrabarti , HS .Maiti , *Mater Lett* 30 169-173, (1997).



Conclusion
générale

Conclusion générale

L'objectif majeur de ce travail était de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.4$) par la voie sol-gel, méthode citrate et d'étudier l'effet de la substitution Al dans le sous réseau B (Cr) sur les caractéristiques structurales. Les échantillons ont été caractérisés par DRX et FTIR.

Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

➤ On peut donc considérer que à la température de calcination 700°C , nous avons obtenu un système composite binaire $\text{BiCrO}_3\text{-Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (biphasé), ce qui confirme l'incorporation des éléments.

➤ L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) pour les compositions $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ montre que la bande d'absorption la plus intense située à environ 593cm^{-1} ; elle peut être associée à la vibration de la liaison M-O (Cr-O, Al-O) dans l'octaèdre BO_6 de la pérovskite ABO_3 .

Résumé

Résumé

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.4$) par la voie sol-gel, méthode citrate et d'étudier l'effet de la méthode de synthèse ainsi la substitution Al dans le sous réseau B (Cr) sur les caractéristiques structurales de la pérovskite. Les caractérisations physico-chimiques ont été examinées par diffraction des rayons X et infrarouge a transformé de Fourier. L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation du système composite binaire BiCrO_3 - $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$, calcinés à la température 700°C pendant 6h. L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) pour les compositions $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ montre que La bande d'absorption la plus intense située à environ 424cm^{-1} et 593cm^{-1} ; elle peut être associée à la vibration de la liaison M-O (Cr-O, Al-O) dans l'octaèdre BO_6 de la pérovskite ABO_3 .

Mots clés : oxydes mixtes, pérovskite, sol-gel, citrate

Abstract

In this work, our contribution focused on the synthesis of perovskite type mixed oxides of formula $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.4$) by the sol-gel route, citrate method and to study the effect of the synthesis method thus the Al substitution in the B (Cr) sublattice on the structural characteristics of the perovskite. The physicochemical characterizations were examined by Fourier transform X-ray and infrared diffraction. The study by X-ray diffraction allowed us to identify the formation of the BiCrO_3 - $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ binary composite system, calcined at a temperature of 700°C for 6 hours. The study by infrared spectroscopy (IR) for the $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ compositions show that the most intense absorption band located at about 424cm^{-1} and 593cm^{-1} ; it can be associated with the vibration of the M-O (Cr-O, Al-O) bond in the BO_6 octahedron of the ABO_3 perovskite.

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

الخلاصة

في هذا العمل ، ركزت مساهمتنا على تخليق أكاسيد مختلطة من نوع البيروفسكايت للصيغة $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq X \leq 0.4$) عن طريق مسار صول- جل وطريقة السترات ودراسة تأثير طريقة التوليف وبالتالي استبدال Al في الشبكة الفرعية B (Cr) على الخصائص الهيكلية للبيروفسكايت. تم فحص الخصائص الفيزيائية والكيميائية بواسطة تحويل حيود الأشعة السينية وانحراف الأشعة تحت الحمراء. سمحت لنا دراسة حيود الأشعة السينية بتحديد تكوين النظام المركب الثنائي BiCrO_3 - $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ ، المكلس عند درجة حرارة 700 درجة مئوية لمدة 6 ساعات. تظهر الدراسة عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR) لـ $\text{BiCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ أن أقوى نطاق امتصاص يقع عند حوالي 424 سم⁻¹ و 593 سم⁻¹ ؛ يمكن أن يترافق مع اهتزاز رابطة M-O (Cr-O) ، (Al-O) في ثماني وجوه BO_6 من البيروفسكايت ABO_3 .

الكلمات المفتاحية: أكاسيد مختلطة ، بيروفسكايت، صول- جل، السترات.