



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Echahid Hamma Lakdhar-EL-Oeud

Faculté de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : Gène Chimique

Prépare par :

Haouamdi sabah

Lemkadem Nesrine

Khenguia chaima

Etude bibliographique sur l'élaboration et caractérisation physico-chimique d'un Oxyde Mixte LaCrO_3

Soutenue publiquement le 17/06/2021

Soutenue devant le jury composé de :

Dr : Boughzel Abdesalam

Président

Dr : Fodil Hanane

Encadreur

Dr : Raghoia Abdallah

Examineur

2020/2021

REMERCIEMENTS

Avant tout Je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné force, courage et patience pour accomplir ce travail.

Nous remercions tous les pères et mères qui nous ont encouragés et soutenus pour arriver là où nous en sommes maintenant.

Nous remercions notre encadreur de thèse, Dr Fodil Hanane, pour la réalisation et le suivi de cette note, elle a supporté le fardeau de ce travail avec tous ses conseils et orientations.

Nous exprimons nos sincères remerciements à tous ceux qui nous ont soutenus de près ou de loin et ont contribué à la réalisation ce travail.



DEDICACE

Avec l'aide d'Allah tout puissant, j'ai pu achever ce travail que je dédie :

A ma mère, qui a toujours été mon premier soutien, et qui m'a embrassé avec mes déceptions et mes succès avec mes joies et mes peines, je m'excuse car je sais que si j'ai échoué dans ton droit, je te dédie ce succès plus qu'à n'importe qui d'autre car tu sont la personne la plus heureuse avec cette réalisation.

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

A mes chers frères .

A mes chères sœurs .

A tout mes chers amis.

Que ma réussite soient pour eux le témoignage de ma profonde affection et ma reconnaissance éternelle.

Nesrine Lemghedem, Khenguia Chaima, Haouamdi Sabah

Listes des figures

Chapitre I :Présentation générale sur les pérovskites

Fig. I.1	Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB	10
Fig. I.2	Défauts ponctuels dans la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$	12
Fig. I.3	image d'un défaut de Schottk	13
Fig. I.4	image d'un défaut de Fränkel	13
Fig. I.5	Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC	17
Fig. I.6	Principe de fonctionnement d'une cellule à combustible SOFC	18
Fig. I.7	Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode / électrolyte	20

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

Fig. II.1	Appareil d'analyse thermique ATG-ATD «Schimadzu»	30
Fig. II.2	Diffractomètre de diffraction X sur poudre	31
Fig. II.3	Principe de la loi de Bragg	32
Fig. II.4	Schéma de principe du montage d'un diffractomètr	33
Fig. II.5	Spectromètre et microscope FTIR	34
Fig. II.6	principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser	34
Fig. II.7	granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000	35
Fig. II.8	Microscope Electronique à balayage	36

Chapitre III

Fig. III.1	les différentes étapes de synthèse sol-gel	42
Fig. III.2	XRD de poudre de LaCrO_3 synthétisée à 900 °C	43
Fig. III.3	XRD de poudre de LaCrO_3 synthétisée à 850 °C	44
Fig. III.4	la structure de cristal LaCrO_3 synthétisée à 850 °C	44
Fig. III.5	Spectre infrarouge du précurseur et de l'oxyde LaCrO_3	45
Fig. III.6	spectre des transmittance infrarouge du LaCrO_3	47
Fig. III.7	Image MEB de l'oxyde pérovskite LaCrO_3 . (a-c) a différent démontions	48
Fig. III.8	L'image MEB de nanoparticules LaCrO_3	49
Fig. III.9	Courbes TGA/DTA pour le précurseur de poudre	50
Fig. III.10	Courbes TGA/DTA pour le précurseur de poudre	51

Liste des tableaux

Chapitre I :Présentation générale sur les pérovskites		
Tableau. I.1	Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance	7
Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation		
Tableau. II. 1	Etude comparative des différentes méthodes de synthès	29
Etude bibliographique des caractérisations: Chapitre III physico-chimiques de la pérovskite LaCrO₃		
Tableau III.1	les points de différences dans les études (a) et (b)	45

Listes symboles et abbreviation

ABO₃	Oxyde de type perovskite
r_A, r_O, r_B	Rayon ionique de l'oxyde de type perovskite
t	Facteur de tolérance de Goldschmidt
V_o	Lacune d'oxygène
δ	Proton Exchange Membrane Fuel Cells
SOFC	Solid Oxid Fuel Cells
ABO₃	Oxyde de type perovskite
KOH	Hydroxyde de potassium
V_b	Vitesse de balayage
LaCrO₃	chroumite de Lanthane
ATG	Analyse par thermogravimétrie
DSC	Analyse calorimétrie différentielle
DRX	Diffraction des rayons X
a, b, c, v α, βγ, d_{hkl}	Paramètres des mailles
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier
MEB	Microscope à balayage électronique

Table des matières

Remerciements

Dédicace

Listes des figures

Liste des tableaux

Listes symboles et abréviations

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Présentation générale sur les pérovskites	
I-Généralité sur les pérovskites.....	5
I-1- introduction.....	5
I-2-Structure pérovskite idéale.....	5
I-3-Distorsion de la structure pérovskite.....	6
I-4-Condition de stabilité d'une structure pérovskite.....	6
I-4-1-Perovskite tétragonale.....	8
I-4-2-Pérovskite rhomboédrique.....	8
I-4-3-Pérovskite orthorhombique.....	8
I-4-4-Pérovskite monoclinique et triclinique.....	9
I-4-5-Polymorphisme.....	9
I-5-Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite.....	9
I-6-Défauts dans la structure pérovskite.....	10
I-6-1-Description des défauts dans les cristaux.....	10
I-6-2-Défaut ponctuels.....	10
I-6-3-Association des défauts ponctuels.....	12
I-6-4-Représentation des défauts ponctuels.....	13
I-6-5-Mécanisme de la diffusion des défauts.....	14
II-Propriétés des matériaux pérovskite.....	14
II-1-Introduction.....	15
II-2-Propriétés électriques.....	15
II-3-Propriétés catalytiques.....	15

II-4-Piles a combustible.....	16
II-4-1-Historique.....	16
II-4-2-Fonctionnement d'une piles a combustible a oxyde solide (SOFC)	16
II-5-Les conducteurs.....	18
II-5-1La réduction de l'oxygène.....	19
II-5-2-Matériaux d'électrode a conducteurs mixtes.....	19
II-5-3-Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène.....	20
II-6-Propriétés électrochimiques.....	21
II-6-1-Introduction aux techniques électrochimiques.....	21
Références chapitre I.....	23

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

II-1 Méthodes de préparation des oxydes mixtes.....	26
II.1.1 Synthèse par réaction à l'état solide (céramique)....	26
II.1.1.1 Etapes de formation des poudres.....	26
II.1.2-Synthèse par voie humide (par voie liquide)....	27
II.1.2.1 Méthode Sol-Gel.....	27
II.1.2.2 La co-précipitation.....	28
II.1.3 La comparaison entre ces méthodes.....	28
II.2 Méthodes de caractérisations.....	29
II.2.1 Analyse thermique.....	29
II.2.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	30
II.2.1.2 Analyse thermique différentielle (ATD).....	31
II.2.2 Diffraction des rayons X - Méthode des poudres.....	31
II.2.2.1 Principe de la méthode.....	31
II.2.2.3 Affinement de structure.....	33
II.2.3 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR).....	33
II.2.4-Analyse Granulométrique laser.....	34
II.2.4.1 L'analyse des courbes granulométriques.....	34
II.2.5 Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	35
II.2.5.1 Principe.....	35

références chapitre II.....	37
Chapitre III :comparaisons bibliographiques entre les résultats	
III .1.Introduction	41
III.2.Synthèse bibliographique des travaux de recherches.....	41
III.2.1. Préparation de l'oxydeLaCrO ₃ par voie sol-gel.....	41
III .3.Caractérisations physico-chimie.....	43
III.3.1.Diffraction des rayons X.....	43
III.3.2.Spectroscopie Infrarouge du précurseur et de l'oxyde LaCrO ₃	45
III.3.3.Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	48
III .3.4.Analyse thermogravimétrique (ATG/DTA).....	50
Références chapitre III.....	52
Conclusion générale.....	55
Résumer	



Introduction générale

Introduction générale

L'accroissement naturel de la population mondiale au fil des années a inévitablement comme conséquences une augmentation de la consommation de produits issus des énergies fossiles (pétroles, gaz,...), qui s'accompagne souvent d'émission de gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone ou d'autre gaz polluants. Devant cette prise de conscience des enjeux environnementaux, il devient indispensable de concentrer les efforts dans la recherche de nouvelles sources d'énergies plus respectueuses de l'environnement.

Dans ce contexte, les piles à combustible connaissent un grand intérêt. Ces nouvelles technologies ont prouvé leur efficacité. La commercialisation de véhicules équipés de tels dispositifs est prévue pour 2015, au Japon des chaudières électrogènes sont déjà commercialisées. Les piles à combustible (PAC) sont des systèmes de génération électrique qui convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique. Il s'agit de systèmes attractifs du fait de leur rendement élevé, de la flexibilité d'utilisation du combustible et de la faible pollution générée lorsqu'ils fonctionnent avec de l'hydrogène comme combustible [1].

Le cœur de pile est constitué de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par une membrane d'électrolyte. L'anode est le centre de la réaction d'oxydation du combustible, et la cathode est l'électrode où se produit la réaction de réduction de l'oxygène. Pour les piles à combustible à oxyde électrolyte solide (Solid Oxide Fuel Cell), les trois matériaux céramiques sont conducteurs ioniques et/ou électroniques à hautes températures (650–1000 °C). Par rapport aux batteries classiques, les piles à combustible fournissent de plus hautes densités d'énergie et peuvent être "rechargées" plus aisément. En effet, une PAC se différencie des autres piles par le fait que les réactifs sont fournis en permanence au système. Une pile classique se décharge suite à la consommation des matériaux d'électrode, réactifs de la réaction électrochimique qui fournit le courant électrique. Dans une pile à combustible, le cœur de pile (électrodes, électrolyte) ne réagit pas et n'est pas modifié dans le temps. [2]

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, Co-précipitation, la technique hydrothermale et la sol-gel. [3]

D'autre part, ces matériaux de structure pérovskite ABO_3 peuvent être de bons conducteurs mixtes (conduction électronique et ioniques par ions oxydes O^{2-}). Ils ont

Introduction générale

une stabilité chimique en atmosphère réductrice suffisante, d'où des applications potentielles en tant qu'électrode pour les piles à combustibles ou comme membrane pour la séparation de l'oxygène [4,5].

Dans nos travaux et à travers des études antérieures sur la synthèse et la caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte LaCrO_3 .

Notre étude est divisée en trois chapitres comme suit :

Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes : structure, propriétés physico-chimique, électrique et électrochimiques, ainsi que les applications des oxydes de type pérovskite.

Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales: méthodes de préparation, techniques de caractérisation physico-chimiques.

Le troisième chapitre est consacré à la comparaison de caractérisation physico-chimique des deux échantillons (a) et (b) synthétisés par la méthode Sol-Gel, Elle a été menée par analyse thermique (ATD-ATG), analyse structurale par des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge, puis analyse par microscopie à balayage (MEB).

Références

- [1] 1. V.V. Kharton, A.P. Viskup, I.P. Mazorau, E.N. Naumovich, *Materials Letters*, 57 3017-3021 (2003)
- [2] . J. Larminie, A. Dicks, “Fuel Cell Systems Explained”, 2nd ed., John Wiley and Sons Ltd, Wiltshire 308 (2000)
- [3] .K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, *Catal. Today* 47 (1999) 155.
- [4]. Yu Shen, Fang Wang, Xin Ma, Tianmin He, *Journal of Power Sources* 196 7420– 7425 (2011)
- [5]. S. Huang, S. Feng, Q. Lu, Y. Li, H. Wang, C. Wang, *Journal of Power Sources* 251 357-362 (2014)

A decorative scroll frame with a purple outline and rounded corners. The top and bottom edges are slightly curved, and the left and right sides are also curved, giving it the appearance of a rolled-up document. The text is centered within the frame.

Chapitre I

Présentation générale sur les pérovskites

I-Généralité sur les perovskites

I.1. Introduction :

Le terme pérovskite a été associé en premier lieu à l'oxyde de titanate de calcium CaTiO_3 , cristal ionique massif découvert en 1839 par G. Rose, puis il s'est étendu à un nombre important d'oxydes cristallins et de cristaux ioniques massifs présentant une structure cristalline similaire. Le terme « pérovskite » vient du nom du minéralogiste russe Lev Alekseevich Perovski (1752-1856) qui a étudié ces composés[1], mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

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

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 cristallographie de ce type structural sera donnée [2].

I.2. Structure pérovskite idéale :

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. La famille des pérovskites regroupe des oxydes mixtes de formule ABO_3 . Dans cette structure le cation A de coordination 12 est situé au centre des sites dodécaédrique, alors que le cation B de coordination 6 occupe les sites octaédriques de la structure.

Les cations se combinent avec les ions oxydes O pour donner des structures cristallographiques bien définies. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la conductivité électrique et la surface spécifique et la morphologie [3].

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

1 – Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome:

Elles Constituent les pérovskites simples : LaFeO_3 , PbTiO_3 , BaMnO_3 ,...

2- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : Elles constituent les pérovskites complexes : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $LaFe_{(1-x)}Mg_xO_3, \dots$ [4].

I.3. Distorsions de la structure pérovskite :

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [5]. La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec :

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

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple où :

- les atomes A occupent les sommets des cubes.
- les atomes B occupent les centres des cubes.
- les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes.

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'oxygènes le milieu des arêtes du cube [6].

On distingue deux types de structures pérovskites selon les atomes qui occupent les sites A et B :

- * Les pérovskites simples, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes: $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $PbTiO_3, \dots$
- * Les pérovskites complexes, dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux types d'atomes : $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (BNT), $PbMg_{1/3}Nb_{1/3}O_3$ (PMN), ... [7].

I.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite:

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

a) Facteur de tolérance t : Goldschmidt a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure perovskite

$$t_g = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}(r_B + r_o)}$$

Où r_A , r_B et r_X sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'anion X respectivement. La symétrie change selon la valeur de τ , comme l'indique le tableau I-1 [8].

Tableau I-1 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance. [8]

T	Symétrie observée
$\tau > 0.85$	Fluorine ou hexagonale
$0.85 < \tau < 0.9$	Orthorhombique
$0.9 < \tau < 1$	Rhomboédrique
$\tau = 1$	Cubique
$1 < \tau < 1.06$	Hexagonale

b) L'ionicité des liaisons anions-cations : Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence d'électronégativité:

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

X_{B-O} et X_{A-O}

.sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.

I.4.1 . Pérovskite tétragonale:

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

I.4.2 Pérovskite Rhomboédrique :

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaA_1O_3 , PrA_1O_3 , $LaNiO_3$ et $LaCoO_3$.

I.4.3 Pérovskite Orthorhombique :

La structure $GdFeO_3$ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés à la pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2} a'$ et $c \sim 2a'$. 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 $LaCrO_3$, $LaGaO_3$, $LaFeO_3$, $LaMnO_3$, $LaRhO_3$,....

I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

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

I.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.

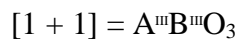
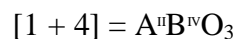
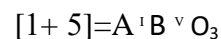
Par exemple, dans $BaTiO_3$ et $KNbO_3$ on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

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 [9].

I.5. Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite :

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



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. [10]

Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'^x B_{1-y}B'_yO_3$, $A_2BB'O_9$, ..etc [2]

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres que ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés. [9]

I.6. 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. [10]

Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire.

I.6.1. 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 [11].

I.6.2. Défauts ponctuels :

Ce sont des défauts qui concernent un atome; ce dernier occupe un volume fini, mais ce volume est très faible devant le volume total du cristal, il peut donc être considéré comme un point de dimension zéro.

Les défauts ponctuels (Figure I.1) sont les impuretés chimiques, les sites vacants du réseau (lacune) et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (atome interstitiel[15]).

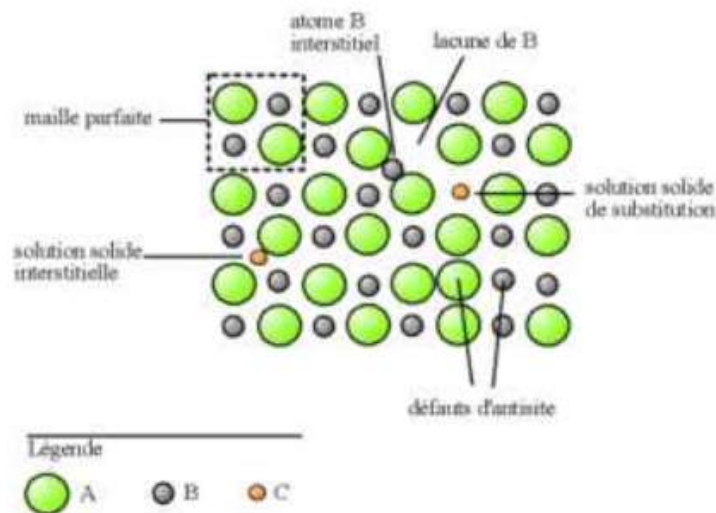


Figure I.1. Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB. [15]

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

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

***Substitution** : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.

***Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), que les autres sites du même type.

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

La distribution cationique au sein des oxydes mixtes des métaux de transitions à structure spinelle entraîne la variation des propriétés physiques, telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement catalytique de ces matériaux.

La distribution cationique est aussi influencée par les méthodes de préparation et les conditions de traitement thermiques. Si on considère par exemple la terre rare **La** et le cation **Ca**, on peut voir l'oxyde à valence comme une solution solide entre les composés LaMnO_3 et CaMnO_3 . Si on introduit les valences de ces composés, leur formule s'écrit alors $\text{La}^{3+} \text{Mn}^{3+} \text{O}_3^{2-}$ et $\text{Ca}^{2+} \text{Mn}^{4+} \text{O}_3^{2-}$. La structure cubique idéale des pérovskites n'est stable que si le rayon ionique r_A et r_B sont respectivement supérieurs à 0.9 et à $0.51A^\circ$. Cette structure peut être modifiée par substitution partielle de A' par $(A_{1-x} A' x \text{BO}_3)$ ou de B $(A B_{1-x} B' x \text{O}_3)$, A et B sont des cations bivalents, le réseau peut se déformer en hexagonale, orthorhombique, rhomboédrique [12]

En utilisant un autre exemple spécifique : $\text{La}_{1-x} \text{MxCrO}_{3-\delta}$ (M=Sr/Ca) dans cette partie la théorie des défauts est étendue à l'oxyde pérovskite ABO_3 [13] a recommandé que les défauts dans l'oxyde $\text{La}_{1-x} \text{MxCrO}_{3-\delta}$ soient imposés par cinq espèces différentes comme c'est montré sur la (Figure I.2)

Sr la : substitution (Sr^{2+} dans le site La^{3+}) ; La La : site La^{3+}

Cr cr : oxydation (Cr^{4+} dans le site Cr^{3+}) ; CrCr : site Cr^{3+}

Sr Vo : association entre Sr La et Vo ; Vo : site O²⁻

(Sr Cr)x : association entre Sr La et Cr_{Cr} ; Vo : oxygène lacunaire

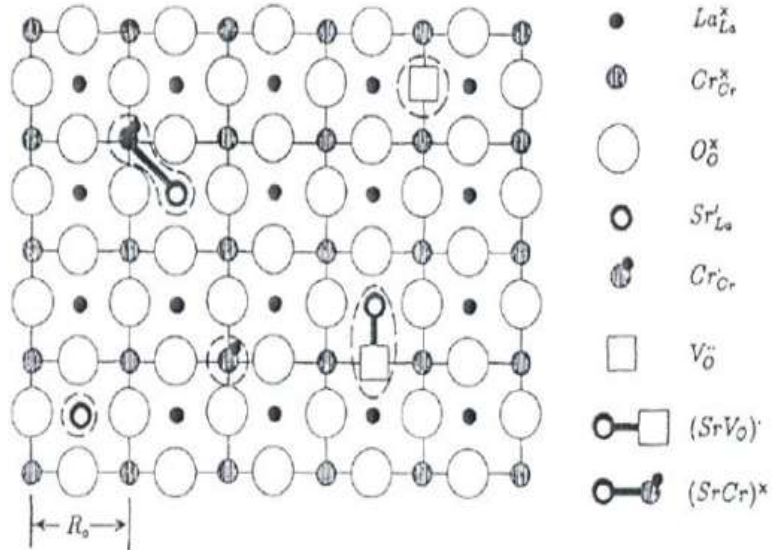


Figure I.2: Défauts ponctuels dans la pérovskite $La_{1-x}M_xCrO_{3-\delta}$ [3]

Avec l'augmentation de (δ) ou de la concentration d'oxygène vacant, la perméabilité de l'oxygène et l'expansion du réseau deviennent importants. Ces deux phénomènes ont des influences sur les applications de la technologie SOFC telles que la perte d'énergie.

l'oxygène non stœchiométrique dans $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ et $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$ ne peut pas être décrit par le modèle de la solution idéal mais un modèle qui tient compte de l'effet d'interaction entre les espèces ou défaut [14].

I.6.3.Association des défauts ponctuels :

Défaut de Schottky : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques La Figure I.3

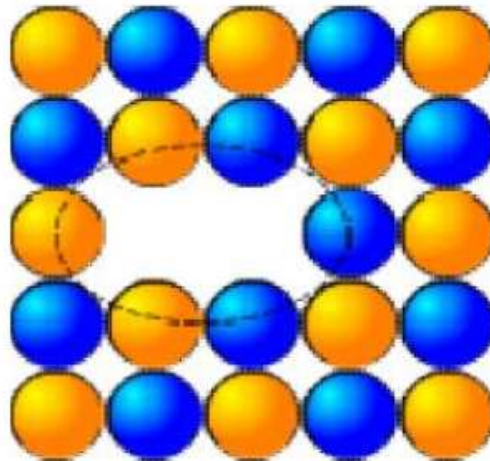


Figure I.3 image d'un défaut de Schottk [11]

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 anion[16] .La

Figure I.4

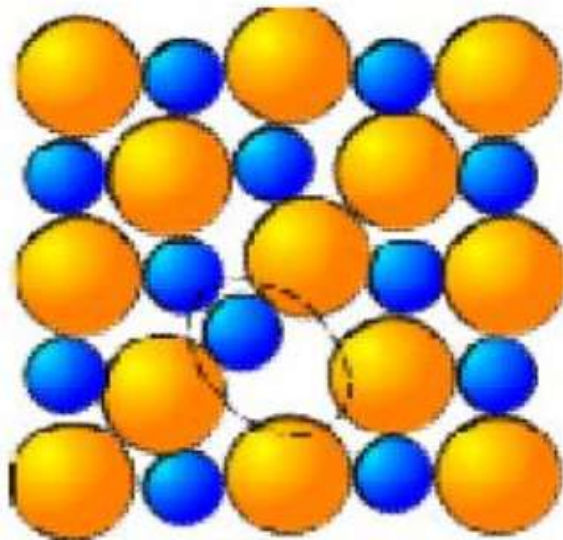


Figure I.4 image d'un défaut de Fränkel [11]

Amas de défauts : Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle « amas » ou « complexes » [15].

I.6.4 . Représentations des défauts ponctuels :

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

La notation décrit :

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

Un défaut ponctuel se note donc \mathbf{x}^c_y avec :

- **X** la nature chimique, « V » pour une lacune, « e » pour un électron libre ;
- **Y** la position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit « i » pour interstitiel ;
- **c** la charge relative, une apostrophe « ' » pour une charge relative négative, un point « . » pour une charge relative positive, rien ou une croix « x » pour une charge neutre [2]

I.6.5. Mécanisme de la diffusion des défauts :

Les atomes sont tout le temps en train de s'agiter sur place. Lorsque la température devient importante, les atomes bougent suffisamment pour pouvoir sortir de leur logement et se déplacent, ce phénomène est appelé diffusion. [9]

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

□**Mécanisme interstitiel** : Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle. Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect [11].

II. Propriétés des matériaux pérovskites

II.1.Introduction

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc. en raison de la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, Piézoélectrique et propriétés électro-optique, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz,...etc [17] .[18]

Dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), les chromites de lanthane, LaCrO_3 , ont été étudiés pour leur utilisation comme interconnexion matériaux pour l'empilement de cellules et potentiellement comme cathode et électrocatalyseurs d'anode Ces matériaux pérovskite sont rapportés pour être assez stables à la fois oxydants et réducteurs atmosphères Ils peuvent être facilement remplacés sur le A et Sites B avec éléments alcalino-terreux et métaux de transition respectivement, ce qui permet des modifications intéressantes de leur électroniques ainsi que leurs propriétés catalytiques [19].

II .2.Les propriétés électriques :

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). De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux [20]

Elles ont révèlè un rôle électro catalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante.

II.3.Propriétés catalytiques

Les pérovskites de type ABX_3 présentent plusieurs propriétés intéressantes : magnétique, optique, spectroscopie vibrationnelle, électrique et catalytique.

Dans cette partie, la catalyse d'oxydation des pérovskites oxydes, qui est l'application

catalytique la plus importante, sera décrite avec l'accent particulier sur l'influence de la structure et la composition de surface sur les propriétés catalytiques.

II.4.Piles a combustible :

II.4.1.Historique :

Ces processus énergétique sont connus depuis longtemps.L'expérience de l'électrolyse de l'eau fut réalisée pour la première fois par Sir Hemphry Davy en 1806 et ce fut Sir William Grove qui inventa la première pile à combustible 33 ans plus tard. Mais sans débouché industriel, cette invention resta méconnue durant plus d'un siècle. C'est dans les années 30 en Suisse, qu'Emil Baur et H. ont expérimenté des piles à combustible à haute température équipées d'un électrolyte à oxyde solide, en utilisant des matériaux tels que le zirconium, l'yttrium, le cérium, le lanthane et le tungstène. Ils se trouvèrent face à des problèmes de conductivité électrique et de réactions chimiques secondaires incontrôlées. Le fonctionnement de la première pile à combustible en céramique à 1000 ° C par Baur et Preis, a été atteint en 1937. Puis dans les années 40, O. K. Davtyan en Russie a exploré la même voie, en y ajoutant divers additifs, sans plus de succès. Dans les années 50, divers centres de recherche aux Pays Bas et aux Etats-Unis ont amélioré les connaissances sur la technologie des électrolytes solides. Dans les années 60, des chercheurs de Westinghouse ont réussi à faire fonctionner une cellule utilisant un oxyde de zirconium et un oxyde de calcium (1962 C'est finalement au début des années 80 que les développements ont véritablement débutés. [21]

II.4.2.Fonctionnement d'une piles a combustible a oxyde solide (SOFC) :

- Réactions mises en jeu :

Le rôle d'une pile SOFC est de convertir l'énergie chimique de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique. Le principe de fonctionnement est schématisé sur **Figure1.5**

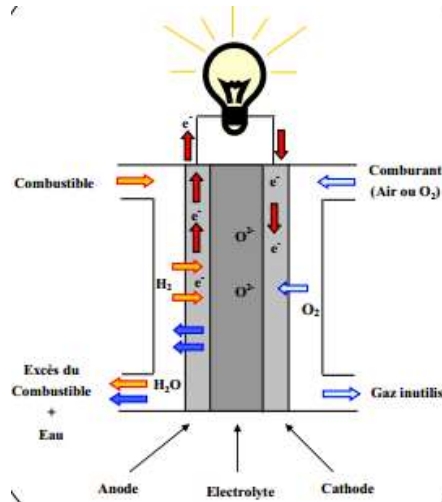
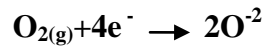


Figure 1.5. Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC. [21]

Pour ce type de pile, l'hydrogène et l'oxygène sont séparés dans deux compartiments différents : anodique et cathodique respectivement. L'oxygène provenant du compartiment cathodique est réduit en ions



En adoptant la notation de Kröger-Vink qui tient compte des défauts ponctuels du solide, cette réaction peut s'écrire de la manière suivante :

Où e^- est un électron provenant de l'électrode, V_{O} représente une lacune en oxygène et O_0^x un ion oxygène. Ensuite les ions O^{2-} vont migrer au sein de l'électrolyte d'un site (1) vers un site (2) grâce aux lacunes présentes dans le solide. Ce mécanisme peut s'écrire de la manière suivante :



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



Ou encore :



Cette dernière réaction, qui est l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau, permet la conversion directe de l'hydrogène en énergie électrique et en chaleur. Cette réaction est exothermique avec des tensions théoriques correspondantes de 1,23 V si l'eau est formée à l'état gazeux et 1,18 V si l'eau est formée à l'état liquide.

II.5. 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 **Figure I. 5**, d'électrodes poreuses et de matériaux d'interconnexion. On peut distinguer trois types de conducteurs, suivant que le transport du courant est assuré de manière prédominante :

- Par des électrons
- Par des atomes chargés.
- Par des électrons et des atomes chargés

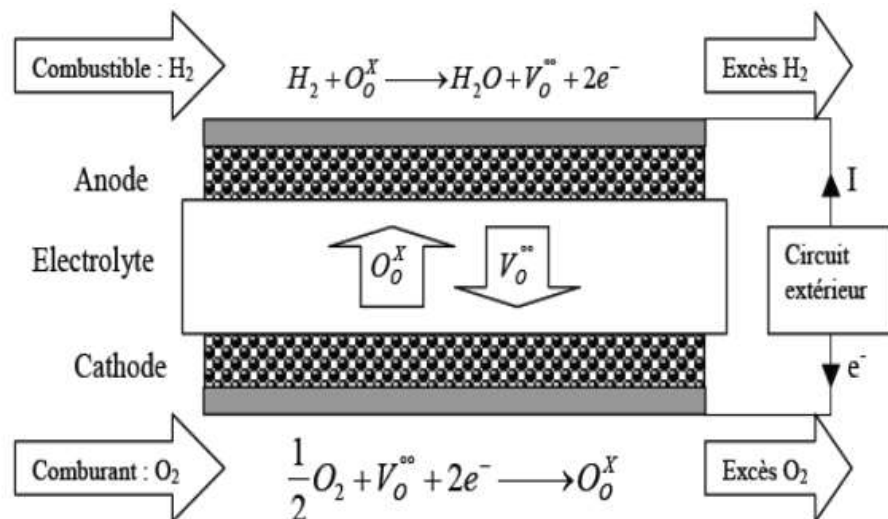
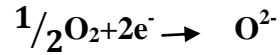


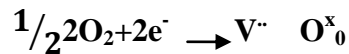
Figure I. 6. Principe de fonctionnement d'une cellule à combustible SOFC [3]

II.5.1. 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).



X Où V^\bullet représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte et O^{x_0} un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer les mécanismes de diffusion des oxygènes dans les composés stœchiométriques et sur-stœchiométriques en oxygène [22,23].

II-5-2-Matériaux d'électrode a conducteurs mixtes

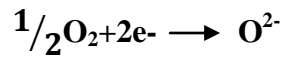
La présence simultanée de l'oxygène de la phase gazeuse, des électrons de la cathode et des lacunes d'oxygène de l'électrolyte limite la surface de la zone réactionnelle. Une amélioration possible consiste à utiliser une cathode conductrice mixte, c'est-à-dire à la fois conductrice électronique et ionique (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. 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 électrovis de la réduction de l'oxygène. Celles surface (k). La plupart des études concernant les conducteurs mixtes portent sur les oxydes de type pérovskite formulés ABO_3 (lanthane, gadolinium, praséodyme, néodyme, samarium ou cérium).

des métaux de transition (Chrome, manganèse ou cobalt, ext.). Les matériaux les plus couramment rencontrés sont du type LaCrO_3 pérovskite [24].

II.5.3. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène :

Par ailleurs, la conductivité ionique peut être améliorée par l'existence d'une sur-stœchiométrie en oxygène [24].

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 7. [25].

Il est à noter immédiatement que l'existence de toutes ces étapes n'est pas totalement démontrée à ce jour.

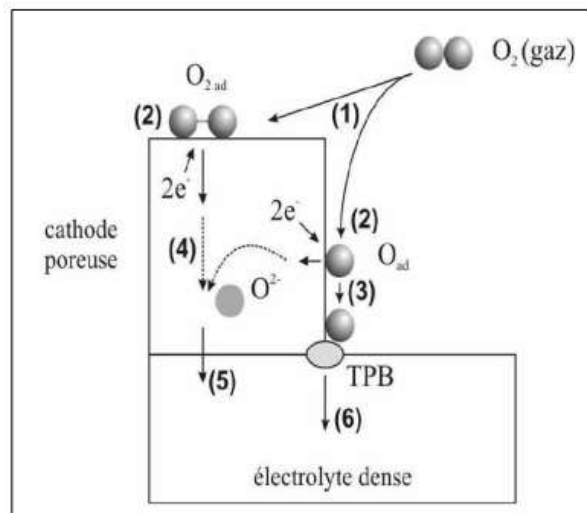


Figure I.7: Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode / électrolyte [25].

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 cœur 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**.

II.6. Propriétés électrochimiques :

La consommation mondiale d'énergie ne cesse de s'accroître, entraînant avec elle l'augmentation des prix du pétrole, laquelle constitue la première source d'énergie. Une des solutions à ce problème est guidée vers de nouvelles technologies dotées d'autres sources d'énergie renouvelables et capables de générer des puissances élevées.

Parmi ces nouvelles technologies propres et efficaces, les piles à combustibles sont les plus prometteuses grâce à leurs avantages environnementaux et leur rendement électrique et énergétique élevé.

D'autres études aussi actuelles concernant les nanomatériaux dans le domaine de la catalyse, ont pour objectif de développer de nouveaux catalyseurs non « empoisonnables » et peu coûteux et d'améliorer en réactivité et en sélectivité.

Les recherches se sont donc orientées vers la réduction de la température de fonctionnement à des valeurs comprises entre 600°C et 800°C [3].

II.6.1. Introduction aux Techniques électrochimiques :

La plupart des techniques électrochimiques font intervenir des grandeurs électriques, généralement le courant et le potentiel, qui sont moyennés sur l'ensemble de la surface. Les résultats obtenus sous ces conditions sont difficiles à interpréter s'il y a des hétérogénéités sur la surface, par exemple des sites beaucoup plus actifs que d'autres. La corrosion localisée, la corrosion intergranulaire où simplement l'existence de défauts ponctuels sur un revêtement protecteur, sont des exemples d'hétérogénéités. Pour étudier ces phénomènes plus précisément, de nombreuses techniques ont été développées ces dernières années, comme par exemple la sonde de Kelvin, le microscope électrochimique, la microcellule et la technique de l'électrode vibrante. Ces techniques reposent sur l'utilisation de microélectrodes capables de mesurer des petites grandeurs (en courant ou en potentiel) sur des sites bien précis de la

surface métallique.[26]

References

- [1] Mlle Khaoula Jemli «Synthèse Et Auto-Assemblage Des Molécules De Pérovskites Pour La Photonique Et Le Marquage». Thèse Doctorat, Université Paris-Saclay(2016)
- [2] R.Kamel « Synthèse, Caractérisation Et Propriétés Catalytiques Des Oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ (M=Sr Et Ce) ». Thèse Doctorat, Université Mentouri Constantine.(2008)
- [3] Abderezak Guemache «Synthèse Et Propriétés Electrochimique Du Système $La_{1-x}M_xAlO_3$ M :(Sr,Ca) ».Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra(2017)
- [4] V.M. Goldschmidt, Matematika, N°2 (1926)
- [5] A. Hizebry «Propagation De Fissures Dans Les Céramiques Piézoélectriques De Type Pzt : Effet De Dopage Au Potassium Et Au Niobium». Thèse Doctorat En Génie Des Matériaux, Lyon (France) ,2007 .
- [6] C. Millon «Contributions A L'étude De Procédés De Réalisation De Structures Métal/Pzt/ Métal Sur Silicium Pour Microsystèmes Piézoélectriques». Thèse Doctorat En Dispositifs De L'électronique Intégrée, Insa Lyon (France), 2003
- [7] A. Aydi, Elaboration Et Caractérisations Diélectriques De Céramiques Ferroélectriques Et/ Ou Relaxeur De Formule $MxMnO_3$ Nanbo (Tunisie), 2005 (M= Ba, Ca), Thèse De Doctorat En Physique, Université Sfax
- [8] K. Adaike « Synthèse Et Caractérisation Physicochimique Des Oxydes $La_{1-x}Cu_xO_3$ ». Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra(2015).
- [9] Omar Ben Mya «Synthèse Et Caractérisation De La Pérovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ ». Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra(2015)
- [10] O.Müller , R.Roy, The Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).
- [11] Mme. Rezaigui Mansouria «Etude Des Propriétés Structurales Electroniques Et Magnétiques De Pérovskites PxO_3 (X=Cr, Mn, Fe, V) » Doctorat Lmd Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem (2018).
- [12] J. M. D. Coey, M. Viret Mixed-Valence Manganites Martech, Florida State University, Tallahassee, Fl 32306, Usa [Accepted 11 December 1997]

- [13] (S.ling, 1994)S.Ling, J.Phys.Chem.Solid. (1994), P1445.
- [14] J. Mizusaki, S .Yamauchi, K. Fueki ,A .Ishikawa, Solid State Ionics 12,(1984),P119.
- [15] Farida Bouremmad« Les Manganites De Type Perovskite : Synthèse, Structure Cristalline Et Propriétés Electriques Et Catalytiques» Thèse Doctorat Universite Mentouri – Constantine 17 / 03 / 2010.
- [16] F.A. Kröger ,H.J. Vink, Solid State Physics, Ed. F. Seitz Et D. Turn Bell, 307, Academic Press, (1956).
- [17] L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, J. Solid State Chem. 175 (2003) 88.
- [18] Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong, J. Am. Chem. Soc 125 (2003) 15718.
- [19] Journal Of Power Sources 118 (2003) 276–285.
- [20] Zhang, R.,Jiang, B. And Cao, W. Elastic Piezoelectric And Dielectric Properties Of Multidomain.0.67pb(Mg1/3nb2/3)O3-0.33pbtio3 Singlecrystals.Journal Of Applid Physic, 2001.90(7):P3471-3475.
- [21] *Mohammed Sadok Mahboub* «Synthèse, Caractérisation Par Diffraction X Et Spectroscopie Raman Des Composés Ca1-Xsrxfeo2.5- δ ($\delta=0, 0.5$) Thèse Doctorat Universite Mentouri-Constantine 2012
- [22] J.E.H.Sansom,L.Hildebrandt Et P.R.Slater,Ionics, 8,P.155, (2002).
- [23] J.E.H.Sansom,J.R.Tolchard,P.R.Slater Et M.S.Islam, Solid State Ionics,167,P.17,(2004).
- [24] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara Et Y. Takita, *Solid State Ionics*, 31-37, P.136,(2000).
- [25] Ivers-Tiffée, E., Weber, A., and Herbristrit, D, J. Eur. Ceram. Soc., vol. 21 (2001) p. 1805-1811..
- [26] M. Gonzalo Galicia Aguilar «Etude Par Spectroscopie D'impedance Globale Et Locale De La Corrosion Du Magnesium Et Des Alliages De Magnesium Az91» These De Doctorat De L'universite Paris Vi (2006).

A decorative border resembling a scroll, with a purple outline and rounded corners. The top and bottom edges are slightly curved, and the left and right sides have a slight inward curve, giving it a three-dimensional appearance.

Chapitre II

Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.1 Méthodes de préparation des oxydes mixtes:

La littérature décrit plusieurs méthodes pour la synthèse des oxydes mixtes à structure Pérovskite comme la réaction à l'état solide, la mécano synthèse, la synthèse par combustion, la méthode sol-gel, la synthèse par co-précipitation, la méthode hydrothermale, etc... [1]

Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuses du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue. [2]

II.1.1 Synthèse par réaction à l'état solide (céramique):

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leur température de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. [3] La synthèse des céramiques par voie solide comporte deux parties principales afin d'aboutir à des matériaux de structure bien déterminée et de composition la plus dense [4]:

1. la calcination (ou chamotage), réaction chimique, est l'opération préliminaire de formation de la structure de phase pérovskite de la future céramique.
2. le frittage, densification, est l'opération finale de densification et d'obtention de pièces massives en céramique avec différentes caractéristiques morphologiques et physiques.

II.1.1.1 Etapes de formation des poudres:

- 1) **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 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.
- 2) **Mélangeage et broyage:** Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction [5].

- 3) **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.
- 4) **Rebroyage:** Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [6].

II.1.2.Synthèse par voie humide (par voie liquide)

II.1.2.1 Méthode 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 [7]. Le mot gel, signifie un solide semi-rigide qui peut être colloïdal ou un polymère. La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (poudres, films minces, fibres,...).

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 stœchiométriques [8].

La méthode sol gel a émergé pour devenir un moyen important de préparation d'oxydes inorganiques ces dernières années. C'est une méthode chimique humide et un processus se déroulant en plusieurs étapes, impliquant à la fois des processus chimiques et physiques, telles que l'hydrolyse, la polymérisation, le séchage et la densification. Le nom « sol gel » est donné au processus en raison de l'augmentation caractéristique (distinctive) de la viscosité qui survient à un moment donné dans la séquence des étapes. Une augmentation soudaine de la viscosité est la caractéristique commune au procédé sol gel, indiquant le début de la formation du gel [9].

La méthode pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer (par chauffage à 80°C environ) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux. En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe.

Ce dernier est traité à plus haute température.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [10]:

- Elle permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO_3 .
- Elle permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Elle permet la formation de cristallites beaucoup plus petits du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

II.1.2.2 La co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la Co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques[11].

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires.

La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la coprécipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la coprécipitation d'un solide. Ces étapes sont:

- La génération d'un précurseur apte à se condenser .
- La naissance de germes par condensation .
- La croissance de germes par condensation également .
- Le vieillissement des particules .

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration, température [12].

II.1.3 .La comparaison entre ces méthodes

Les méthodes présentées permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une utilisation en catalyse.

Le tableau 1 reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode [13].

Tableau 1 : Etude comparative des différentes méthodes de synthèse [13]

Méthode	Avantages	Inconvénients
Voie solide	Surface élevées. Structure à basse T	Contamination. Stabilité thermique.
Sol-Gel	Flexible, dispersion homogène technologie mature	Solvant. Résidus carbonés
Co précipitation	Forte surfaces. Faible contamination C. stabilité thermique .	Solvants. Méthode dépendant de la pérovskite

Toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la pérovskite préparée, et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent aussi des facteurs importants.

II.2. Méthodes de caractérisations:

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

II.2.1- Analyse thermique

C'est l'œuvre de Le chatelier en 1887, avec ces recherches sur les argiles, qui attira l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique.

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie permettent l'étude du comportement thermodynamique des matériaux, par la mesure d'une propriété d'un échantillon lorsque sa température croît linéairement.[7] la Figure II.1



Figure II.1 : Appareil d'analyse thermique ATG-ATD «Schimadzu».[23]

II.2.1.1 Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. On enregistre, au cours d'un cycle thermique à vitesse contrôlée, la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température balayé. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement. La différence diminue ensuite plus ou moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteintes [14]. L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endothermique ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux, sachant que seuls sont caractérisables les phénomènes brutaux (non diffusifs). Les résultats des analyses ATD ne dépendent que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs [15].

II.2.1.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est la mesure de la variation de la masse (perte de masse) en fonction de la température ou du temps. Nos manipulations ont été réalisées avec un appareil de marque « *LINSEIS 2400* » qui permet de chauffer l'échantillon sous forme de poudre (dans notre cas) ou de barre jusqu'à une température maximale de 1750°C avec une vitesse de montée ou de descente maximum de 99,99°C/mn. Cet appareil travaille aussi sous atmosphère contrôlée. [16]

II.2.2 Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

La structure cristallographique des matériaux préparés est déterminée par diffraction des rayons X. L'identification des phases cristallines présentes se fait à partir de la base de données JCPDS "Joint Committee of Powder Diffraction Standards". La taille des particules a été évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction. [17].



Figure II.2. Diffractomètre de diffraction X sur poudre. [18]

II.2.2.1. Principe de la méthode :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et structure des produits cristallisés. En effet cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, argiles...) présentant des caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui désignés par leurs coordonnées (h,k,l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres)

des produits cristallisés. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent des atomes : certains plans contiennent plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. [19]. Lorsque est méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon cristallisé. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg :

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

avec d_{hkl} : distance réticulaire

θ : angle de Bragg (rad)

λ : longueur d'onde du faisceau incident (Å), dans notre cas, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

n : ordre des raies.

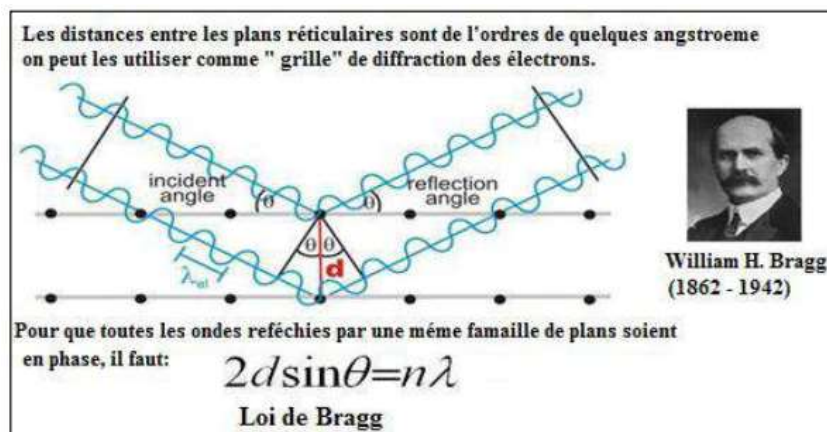


Figure II-3. Principe de la loi de Bragg [20]

Le diffractomètre utilisé est du type Siemens D8-Advance automatisé (Figure II-2), dont le rayonnement X est la raie caractéristique $K\alpha$ du cuivre. Quand l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident, la diffraction va s'opérer dans la direction 2θ où est placé un détecteur de rayons X qui permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi de Bragg (Figure II-3). Le résultat se présente sous la forme d'un spectre où l'évolution de l'intensité diffractée est enregistrée en fonction de la position angulaire. Le schéma de principe du montage est donné (Figure II-4):

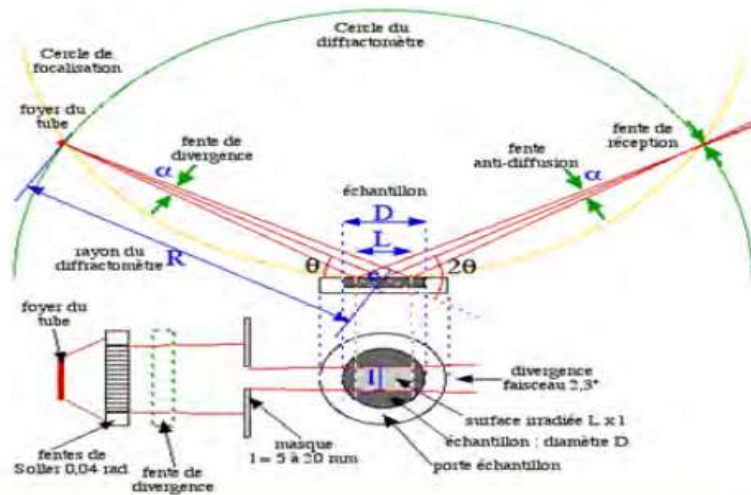


Figure II-4 : Schéma de principe du montage d'un diffractomètre [21]

II.2.2.2 Affinement de structure

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, on procède comme suit :

- On compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les $dhkl$ correspondantes aux intensités les plus élevées.
- Indexation du diagramme de diffraction qui consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion, on obtient ainsi une liste des valeurs observées $dhkl$ associées à leurs intensités.
- Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme CELREF qui se trouve dans le CD NEXUS.
- Affinement du profil total en utilisant la méthode de Rietveld. [22]

II.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille (Figure II.5). [23]



Figure II.5 : Spectromètre et microscope FTIR[23]

II.2.4 Analyse Granulométrique laser

II.2.4.1 L'analyse des courbes granulométriques

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différents types d'interaction entre les particules et le rayonnement laser [7].

Pour la mesure, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumises, aux ultrasons on prélève ensuite une quantité suffisante de la solution très diluée que l'on introduit dans la cuve durant la mesure, les poudres sont dispersées dans un module d'échantillonnage équipé d'une sonde à ultrasons, une circulation entraîne en suite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le laser, la connaissance des propriétés optiques des poudres et celles des solvants est nécessaire[25,26].

Cette technique repose sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser (Figure II.6).

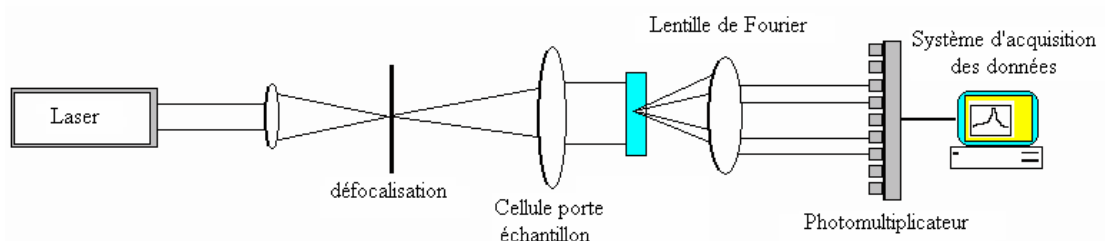


Figure II.6: principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. [27]

Les mesures de distribution de taille ont été réalisées à l'aide d'une granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000/3000 (Figure II.7). L'analyse permet la détermination de la répartition granulométrique des échantillons dans une gamme allant de 0,3 à 300 μm



Figure II.7 : granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.[24]

II.2.5 Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon (Figure II.8)[28] .

II.2.5.1 Principe

Fondé sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930[29][30], le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). Le volume d'émission des photons X, de l'ordre du 3m^3 , dépend de l'énergie des électrons incidents, du numéro atomique moyen de l'échantillon cible et de l'énergie du niveau initialement ionisé.[30]

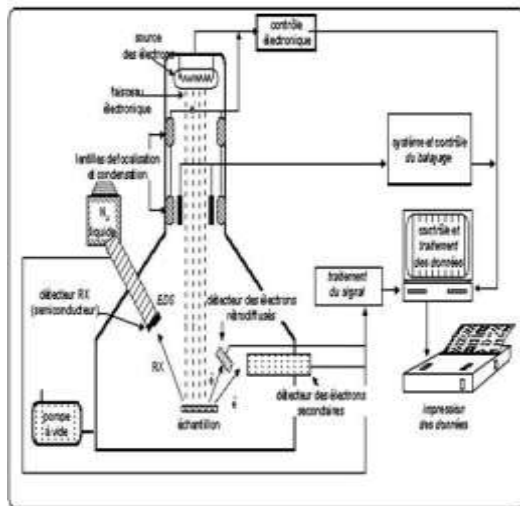


Figure II.8: Microscope Electronique à balayage. [31] [32]

Référence :

- [1] : C.Perca « Structure Cristalline Et Magnétique De Pérovskites $Rb_{1-x}A_xMn_{2-x}O_{6-\delta}$ (Où $\delta = 0$ Et 0,5) » Thèse Doctorat, Université Paris Xi (2005).
- [2]: K. Adaika « Synthèse Et Caractérisation Physicochimique Des Oxydes $La_{1-x}Cu_xO_3$ ». Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra(2015).
- [3]: L.Smart Et E.Moore, Introduction A La Chimie Du Solide, Masson Paris (1997).
- [4]: Z.Necira «Étude De Système Quaternaire $xPbZr_{0.3-x}O_3$ - $YbTi_{0.3-x}O_3$ - $Zr_{0.3-x}(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1/2}O_3$ - $Zr_{0.3-x}(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{1/2}O_3$ Près De La Frontière Morphotropique De Phase(Fpm)». Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra(2018).
- [5]: A. Benaïcha «Synthèse Et Propriétés Des Oxydes $La_{1-x}Cu_xO_3$ ». Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra(2018).
- [6]Abdelhadi Aydi « Elaboration Et Caractérisation Diélectriques De Céramiques Ferroélectriques Et/Ou Relaxeur De Formule $M_{1-x}Sn_xO_3$ - $Nb_{1-x}O_3$ (M= Ba, Ca) » Thèse Doctorat, Université Bordeaux 1. (2005).
- [7]: Rida Kamel «Synthèse, Caractérisation Et Propriétés Catalytiques Des Oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ (M = Sr Et Ce) ». Thèse De Doctorat, Université Mentouri De Constantine (2008).
- [8]: Khellaf Nouredine «Synthèse Par Voie Sol-Gel Et Caractérisation D'un Photocatalyseur Composite $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3/TiO_2$ Vis-A-Vis De La Production Et D'oxygène D'hydrogène ». Thèse De Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1(2018).
- [9]: Bahmani Abdellah «Synthèse, Caractérisation Et Propriétés Electrique D'oxydes Mixtes Dans Les Systèmes Sr-Ca-Bi-O Et Sr-Sn-Ti-O». Thèse De Doctorat, Université Mohamed Boudiaf Oran (2012).
- [10]: Malika Diafi «Synthèse Et Propriétés Physiques D'oxyde Mixtes A Base De Lanthane Calcium Et Aluminium». Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2013)
- [11]: M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental 6 (1995) 325-337.
- [12]: B. V. Tilak, R.S.Y. Srinivasan, « Comprehensive Treatise Of Electrochemistry», Ed Plenum Press New York (1982).
- [13]: P. Miquel «Réduction Catalytique De Nox Par Les Hydrocarbures Sur Les Catalyseurs A Base De Pérovskite », Université De Lille 1. (2009).

- [14]. -R. Bouaziz, A. P. Rollet, L'analyse Thermique : L'examen Des Processus Chimiques.Paris: Gauthier-Villars, Tome 2, (1972). 227.
- [15]W. Smykatz-Kloss, Differential Thermal Analysis. New York : Springer-Verlag..
- [16] U.D. Altermatt And I. D. Brown, Actacryst, A34 (1987) .
- [17]Said Laassiri« Synthèse Et Caractérisation Des Oxydes-Mixtes Nanocristallins De Type Hexaaluminate: Propriétés En Mobilité D'oxygène Et En Catalyse D'oxydation » Thèse Doctorat Université Laval Québec, Canada 2014.
- [18] Melle Belkafouf Nour El Houda « Analyse Structurale Et Spectroscopique De Nouveaux Matériaux Fonctionnels »Thèse Doctorat Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem 2019.
- [19] Lidjici Hamza« Étude, Élaboration Et Caractérisation De Céramiques Piézoélectriques » Thèse Doctorat Université Mentouri-Constantine 2011.
- [20] Soma Dutta, R. N. P. Choudhary, P.K. Sinha, « Electrical Properties Of Antimony Doped Plzt Ceramics Prepared By Mixed-Oxide Route, Journal Of Alloys And Compounds, 426, Pp.345-351 (2006).
- [21] B. Jennifer , « De La Synthèse D'une Molécule Organique Fluorescente A L'élaboration De Nanoparticules Hybrides Cœur –Coquille » . Univ Joseph Fourier 2012-2013.
- [22]Farida Bouremmad « Les Manganites De Type Perovskite : Synthèse, Structure Cristalline Et Propriétés Electriques Et Catalytiques » Thèse Doctorat Université Mentouri – Constantine 2010.
- [23] Fodil Hanane, « Etude physicochimique des oxydes mixtes $BaFe_{1-x}Al_xO_3$ »Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Chimie industrielle, 2016,63.
- [24] H. H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in Electroanalytical Chemistry, A. J. Bard.;Marcel Dekker New York - ed., 1989
- [25] J.L. Chermant « caractérisation des poudres et des ceramiques » forceram . Hermés(1992).264.

- [26] Khalid OUZAOUIT, « Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite » THÈSE présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR, de l'Université du Sud Toulon Var, Spécialité Sciences des Matériaux,2007,55.
- [27] Sarra BOURAHLA, « Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF » DOCTORAT EN SCIENCES, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM, DEPARTEMENT DE CHIMIE,2018,41.
- [28] E. Ruska : « The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy», S. Hirzel Verlag Stuttgart (1980) 113-116
- [29] Knoll, M.: « The basis of design and new forms of construction of the cathode ray oscillograph » Manuscript of a lecture in the Crazz-Colloquium at the Technological University of Berlin on 4 June 1931, pp. 1-26.
- [30] C. Ayral, « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », thèse de doctorat ; Université de Toulouse, 2009.
- [31] Monnereau O, Tortet L, Llewellyn P, Rouquerol F, Vacquier G. Synthesis of Bi₂O₃ by controlled transformation rate thermal analysis: a new route for this oxide? Solid State Ionics. 2003;157:163-69
- [32]Mounir SAHLI« Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène. » thèse doctorat ;UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI DE CONSTANTINE (2015).

A decorative border resembling a scroll, with a purple outline and rounded corners. The top and bottom edges are slightly curved, and the left and right sides are also rounded. There are small circular accents at the top-left and top-right corners, suggesting the scroll is unrolled.

Chapitre III

Comparaisons bibliographiques entre les résultats

III .1.Introduction

La chromite de lanthane, LaCrO_3 est un matériau typique de pérovskite avec la formule générale de ABO_3 . La structure pérovskite idéale, ABO_3 , a une symétrie cubique et peut être décrite comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_3 partageant les coins avec des angles BOB de 180° ; dont la plupart présentent une certaine distorsion. Il présente des propriétés physiques uniques, telles qu'une haute résistance mécanique, point de fusion élevé (2400°C), bonne conductivité électronique, un coefficient de dilatation thermique élevé, stabilité physique et chimique dans les atmosphères oxydantes et réductrices, et la capacité de résister à des températures plus élevées et à une activité électro-catalytique, ce qui les rend utiles à haute température applications telles que les connecteurs inter dans les piles à combustible à oxyde solide [1].

La chromite de lanthane a également été synthétisée par diverses techniques bien connues telles que la méthode sol-gel⁹, la méthode de synthèse hydrothermale¹³, la méthode de combustion sur gel de citrate² et la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide.¹⁴ Parmi ces techniques de synthèse disponibles, la voie d'auto-combustion est une voie relativement simple, rapide et méthode efficace. Auto la réaction de combustion est une réaction d'oxydoréduction entre le carburant et le nitrate métallique qui affiche le rapport unitaire de la valence oxydante du nitrate métallique à la valence réductrice du carburant. [2]

Dans retenons un procédé sol-gel particulièrement adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors de la synthèse sol-gel, les précurseurs moléculaires présents dans la solution de départ (sol solution) polymérisent selon différents mécanismes et forment un réseau d'oxydes (congelé). L'étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés Organique pour former une substance d'oxyde inorganique. Cette technologie offre plusieurs Avantages. Parmi les plus importants figurent la haute pureté et l'homogénéité des solutions. Concernant le fait que les différents composants sont mélangés au niveau moléculaire dans une solution, Vérifie la porosité des matériaux, la taille des nanoparticules et les traitements Nécessaire pour les basses températures ainsi que pour l'installation de matériaux difficiles d'accès d'autres techniques. A noter cependant que ce procédé génère un retrait de la matière lors de Ainsi le traitement thermique nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux [3].

Nous discutons dans ce chapitre et à travers des études antérieures de la Synthèse bibliographique des travaux de recherches de LaCrO_3 qui utilisant la méthode sol-gel pour analysé ses propriétés physico-chimiques (la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et La microscopie électronique à balayage (MEB) tandis que l'évolution thermique du précurseur initial a été suivie par ATD-ATG.

III.2.Synthèse bibliographique des travaux de recherches :

III.2.1. Préparation de l'oxyde LaCrO_3 par voie sol-gel

La méthode sol-gel (Pechini) a été utilisée pour préparer l'oxyde LaCrO_3 , comme montré sur la Figure III.1. Cette méthode est basée sur l'acide citrique

comme agent de complexation, car possédant la propriété de chelater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité. [4]

Les proportions stœchiométriques de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureté 99.99%) ,et $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureté 99.0%) et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureté 99.5%) sont dissoutes dans de l'eau distillée. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80-90°C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel). [5]

Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant 8 heures à une température de 90°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 5 heures dans un four électrique (Pyrolabo) à différentes températures de calcination :200 ,400, 600,800 et 1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. [6]

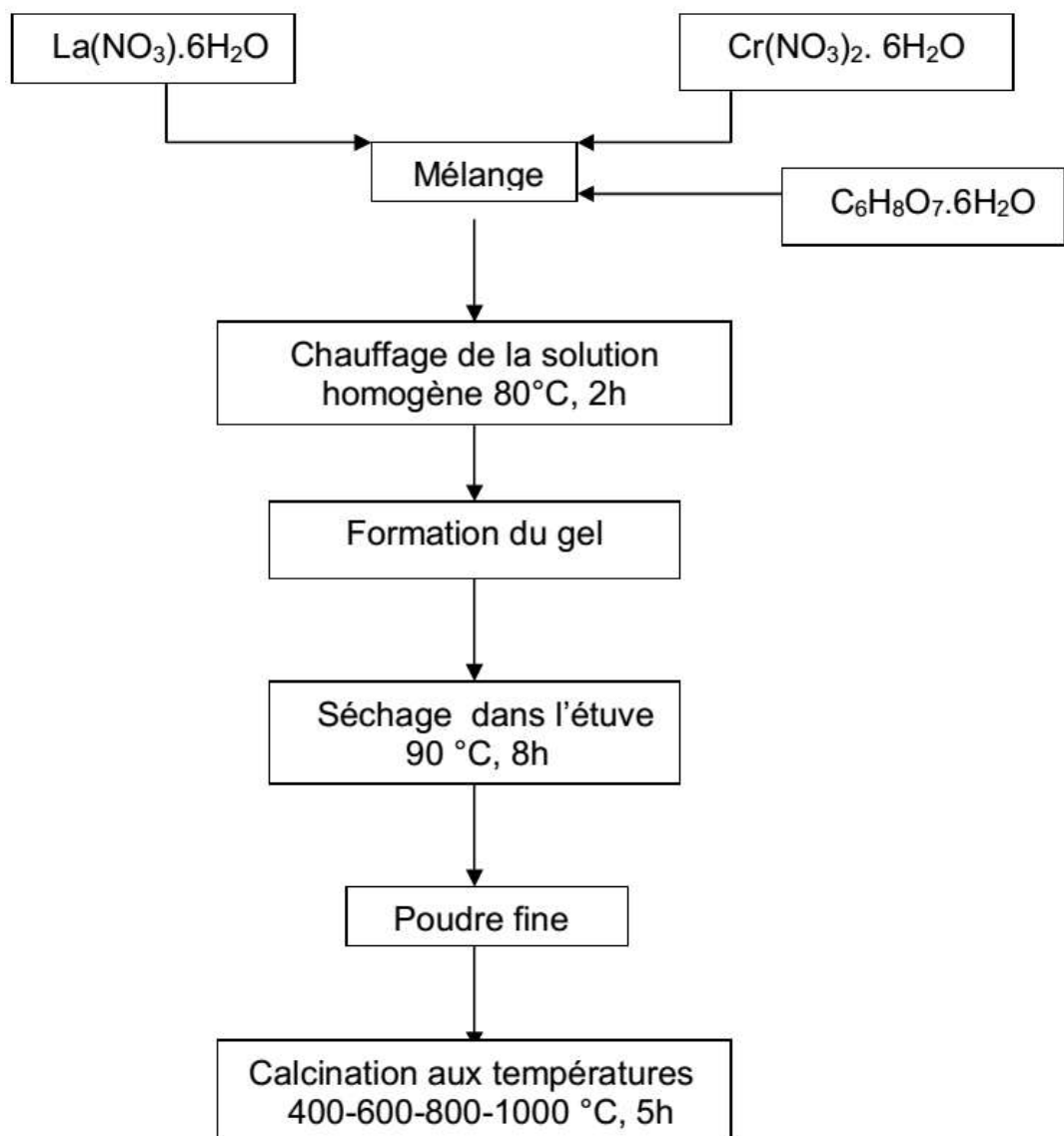


Figure III.1 : les différentes étapes de synthèse sol-gel[7]

III .3.Caractérisations physico-chimie :

III.3.1.Diffraction des rayons X.

a.Traveau de GUO Pingyi et al [8] [9] :

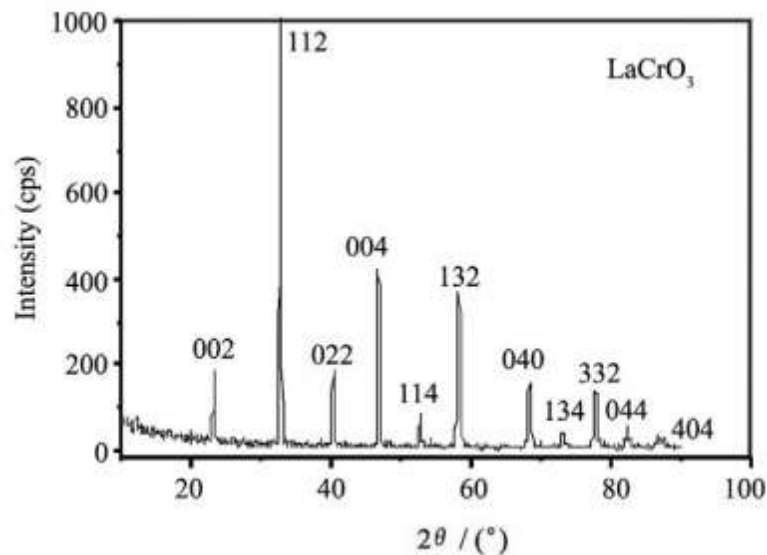


Figure III.2 : XRD de poudre de LaCrO₃ synthétisée à 900 °C[8]

La Figure III.2 montre une poudre de LaCrO₃ monophasique synthétisée à 900 °C pendant 4 h. Lors des tests, il a été constaté que le préchauffage à 500 °C pendant 6 h était très important pour obtenir une poudre active fine et pure. Étant donné que le réactif organique peut être entièrement éliminé après un préchauffage de 6 h, la synthèse de la poudre à 900 °C nécessite moins de temps, ce qui peut réduire la masse des grains.

Le spectre présenté permette d'identifier la structure d'oxyde élaboré par voie sol gel. Ce composé cristallise dans une phase pérovskite de structure orthorhombique. Ceci est conforme à la fiche ASTM (JCPDS00-033-0701) .(a = 5.4862 (6)Å°, b = 7.7676 (6)Å°, c = 5.5193 (5) Å°)

b.Traveau de Shahid Hussaina et Muhammad Sufyan Javed [10] :

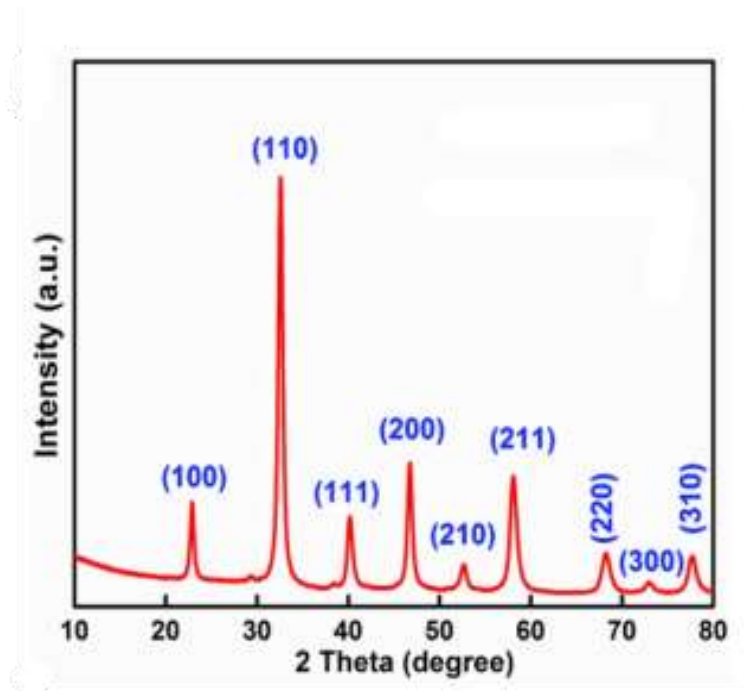


Figure III.3 : XRD de poudre de LaCrO₃ synthétisée à 850 °C[10]

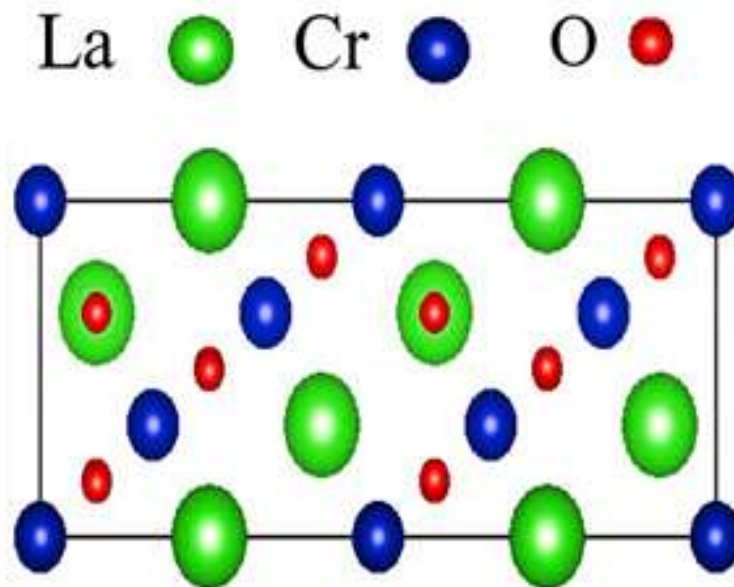


Figure III.4 : la structure de cristal LaCrO₃ synthétisée à 850 °C [10]

Les modèles XRD de la pérovskite mésoporeuse hiérarchique LaCrO₃ sont montrés sur la Figure III.3, qui ont des pics nets à 22,90°, 32,61°, 40,22°, 46,78°, 52,70°, 58,19°, 68,32°, 73,10° et 77,78° correspondent respectivement aux plans (100), (110), (111), (200), (211), (220), (300) et (310). Tous les pics cristallins sont en bon accord avec la structure

crystalline de pérovskite cubique standard à la maille unitaire indexée à $a = 3,891$, $b = 3,889$, $c = 3,883$ Å avec la carte JCDP standard du groupe spatial $Pm-3m(221)$ n° JCPDS 75-0441. Aucune autre phase d'impureté n'est observée dans l'échantillon de $LaCrO_3$ tel que préparé.

Les structures pérovskites ont de liaison intrinsèque flexible (Figure III.4) qu'elle a été créée dans ABO_3 ($LaCrO_3$), où les coins d'un réseau cubique sont occupés par des cations du site A (La), des cations du site B (Cr) sont situés au centre de l'octaèdre et O^{2-} ions centrés sur la face de réseau constituant des structures cristallines octaédriques.

nous avons trouvé dans les études (a) et (b) quelques points différents présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.1: les points de différences dans les études (a) et (b)

Etude	Fiche ASTM	Paramètre de maille a, b ,c (Å°)	Structure de LCO	Temperature de calcination °C
A	JCPDS00-033-0701	5.4862, 7.7676, 5.5193	orthorhombique	900
B	JCPDS 75-0441	3,891, 3,889, 3,883	cubique	850

Ces points de différences peut être cause de température de calcination et aussi a la finement de spectre DRX.

III.3.2. Spectroscopie Infrarouge du précurseur et de l'oxyde $LaCrO_3$:

a. Travaux de RIDA Kamel [11] :

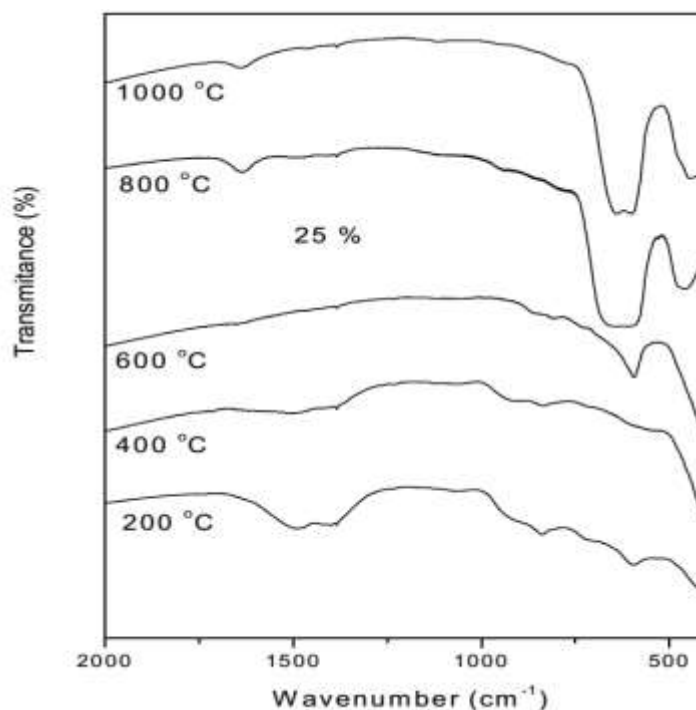


Figure III.5 : Spectre infrarouge du précurseur et de l'oxyde $LaCrO_3$ [11]

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Perkin-Elmer 1730 FT-IR. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 4000-400 cm^{-1} pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg d'échantillon pour 300 mg de matrice de KBr).

Les températures de calcination à 200, 400, 600, 800 et 1000°C ont été choisies dans le but de montrer le maximum des composés spécifiques durant la formation de la chromite. Le spectre infrarouge en transmission de ces échantillons est représenté sur la Figure III.5

Le spectre infrarouge obtenu pour l'échantillon calciné à 200°C présente plusieurs bandes d'absorption, les plus caractéristiques sont à : 1500, 1400, 920, 835, 700 et 590 cm^{-1} . les bandes à 1500 et 1400 cm^{-1} correspondent aux vibrations asymétriques ν_3 du carbonate de métal [12], cependant leurs vibrations de déformation ν_4 peuvent être à 700 et 590 cm^{-1} . Il faut noter qu'il n'y a aucune indication possible du complexe citrate- métal ou citrate-nitrate [13,14] ; leurs bandes apparentes sur le spectre peuvent être placées à 1550 et 1450 cm^{-1} .

La diminution rapide des bandes correspondantes des carbonates pour les échantillons calcinés à 400 et 600°C et avec la perte en poids détectée entre 400 et 600°C qui sont attribuées à la décomposition des carbonates .

L'intensité des bandes à 920 et 835 cm^{-1} n'a pas été changée après le chauffage à 400°C , mais qui disparaît à des hautes températures. Ces bandes doivent être reliées aux vibrations structurales de l'oxyde intermédiaire formé à basses températures comme LaCrO_3 et le contenu important d'oxygène .

Le spectre infrarouge des échantillons calcinés à 800 et 1000°C montre une augmentation significative des bandes d'absorption à 645 et 430 cm^{-1} attribuées aux vibrations de Cr-O et à la déformation O-Cr-O dans la pérovskite LaCrO_3 [15], et indique aussi la formation d'une quantité appréciable de ce composé. On note aussi une faible bande à 1640 cm^{-1} typique de la présence de l'eau dans le KBr utilisée par la technique des pastilles, de plus la chimisorption dûe à l'atmosphère est aussi observée sur tous les spectres.

b.Travaux de Kalthoum Adaika et al [16] :

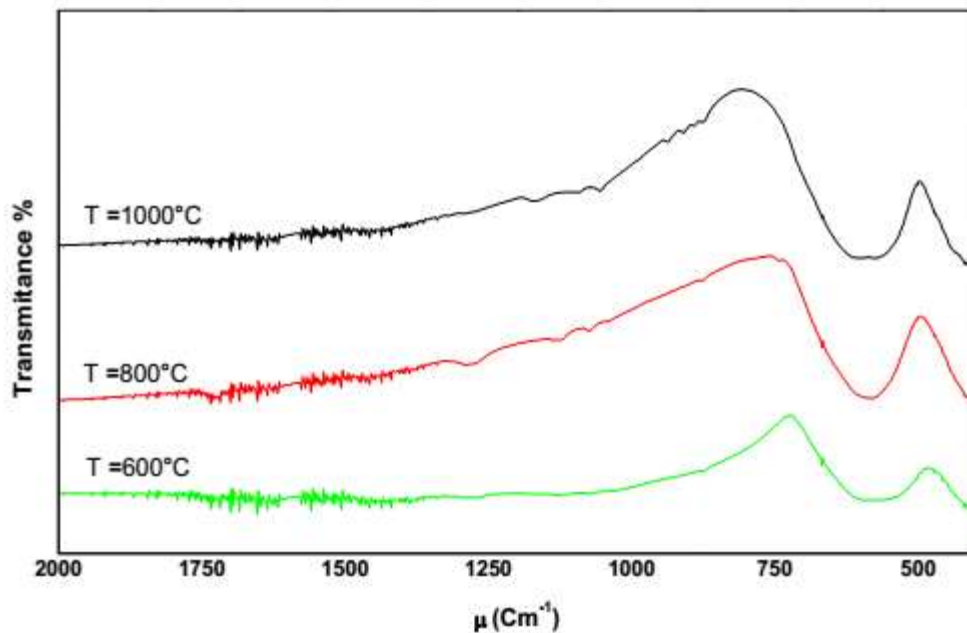


Figure 6:spectre des transmittance infrarouge du LaCrO₃ [16]

Dans ce travail les spectres infrarouges relative à l'oxyde LaCrO₃, obtenu après une calcination à 1000 °C /6h, est présente dans la Figure 6. Les bandes liées ou groupement hydroxyde et l'eau ainsi qu'aux nitrates ont complètement disparues.

Les bandes intenses observées vers 590 cm⁻¹ correspond [17-18] à la vibration de valence, indiquant la formation de la liaison Cr-O , qui est la caractéristique de la structure pérovskite. Cette bande est apparait avec un petit décalage, ce décalage est du aux différentes réactions de décomposition qui se produisent pendant la formation de la phase pérovskite. Par ailleurs, une importante apparition de bandes à 430 cm⁻¹, qui est attribuée aux vibrations des liaisons O-Cr-O dans la pérovskite LaCrO₃ [19-21].Cela confirme la formation de la phase pérovskite.

Les deux études et l'analyse de leurs résultats par rayonnement infrarouge, est apparait avec un petit décalage légèrement mais les bandes d'absorptions sont les mêmes exemple la formation de la liaison Cr-O , qui est la caractéristique de la structure pérovskite ,et à la déformation O-Cr-O dans la pérovskite LaCrO₃.

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

a. Travaux de Shahid Hussain et al [10]

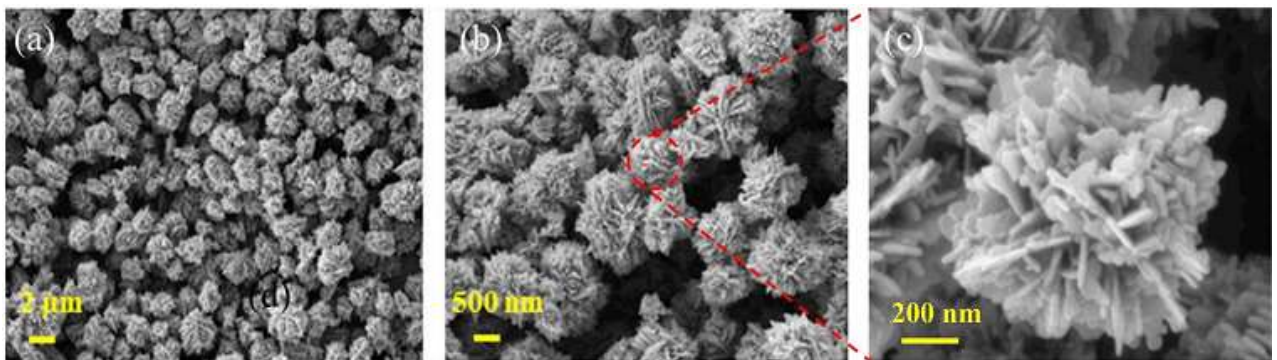


Figure III.7 . Image MEB de l'oxyde pérovskite LaCrO. (a–c) a différent démontions. [10]

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. La taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de porosité.

Dans cette étude nous avons obtenu que la Figure III.7 (a–c) présente un MEB basse/haute résolution de nanostructures mésoporeuses hiérarchiques de pérovskite LCO. On peut voir sur la Figure III.7.c que les nanostructures hiérarchiques en forme de fleur sont des agglomérations de nanofeuillets ultraminces de forme irrégulière. Le diamètre moyen de la symétrie hiérarchique est d'environ 1,1μm, tandis que l'épaisseur de chaque nanofeuillet en forme de pétale est de 10 à 15 nm. L'agglomération entre les nanofeuillets facilite une énergie de surface élevée et une large surface dans l'assemblage hiérarchique. ont en outre confirmé que la pérovskite LaCrO₃ comprend des nanostructures ultrafines en forme de feuille assemblées et formant des structures hiérarchiques en forme de fleurs avec des nanopores . La présence de pores de petite taille sur les nanofeuilles de surface affirme LaCrO₃ perovskite sont les meilleures pour s'intercaler et ont une bonne diffusivité pour les réactions d'oxydoréduction enrichies.

b. Travaux de Ahmad Bagheri et al [22] :

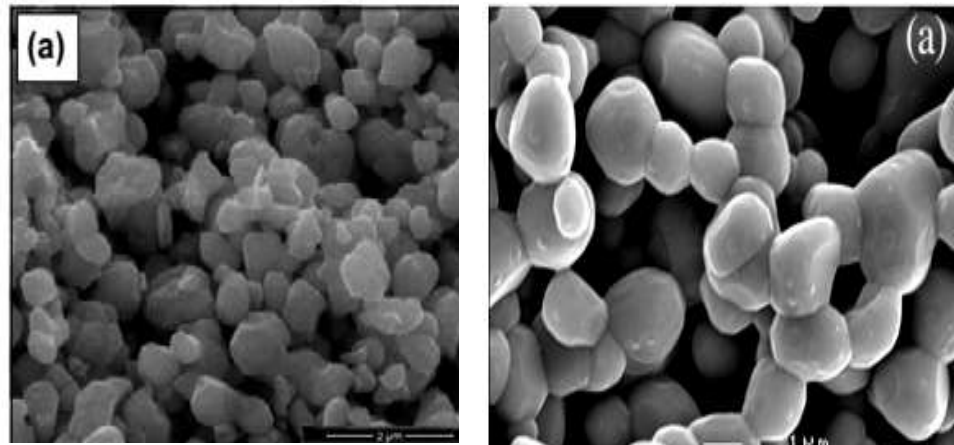


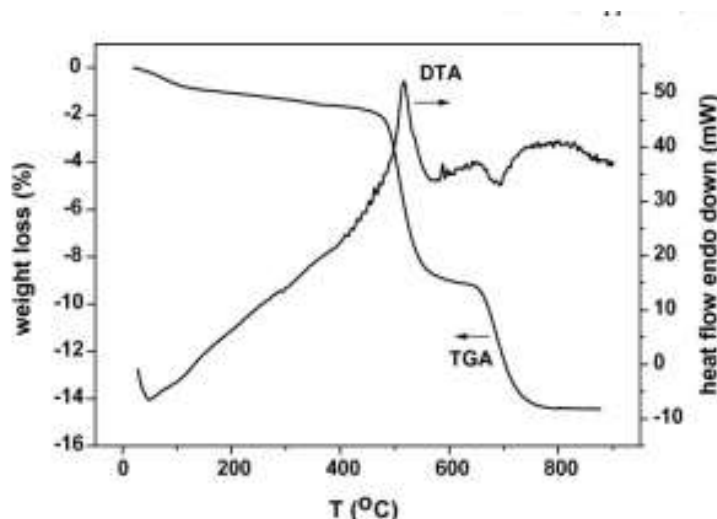
Figure III.8. L'image MEB de nanoparticules LaCrO_3 . [22]

Dans cette expérience la morphologie et la microstructure des membranes ont été obtenues par microscope électronique à balayage (MEB, TESCAN). Les échantillons ont été séchés puis pulvérisés à l'or avant de les observer au MEB. La Figure III.8 montre la morphologie de l'image MEB de la membrane préparée et de la nanoparticule LaCrO_3 . Cette figure montre que la taille moyenne des nanoparticules LaCrO_3 est d'environ 30-40 nm

les résultat (a) et (b) montre la différence entre les deux images MEB. La première image montre la forme de fleur sont des agglomérations de nanofeuillets ultraminces de forme irrégulière, Le diamètre moyen de la symétrie hiérarchique est d'environ 1,1 μm . Par contre la deuxième image apparait des chaines des grains de taille moyenne entre 30 et 40 nm. la cause de ce différence est peut être dus au solvant ou la température de calcination.

III .3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTA)

a. Travaux de rida Kamel et al [11] :

**Figure III.9. Courbes TGA/DTA pour le précurseur de poudre. [11]**

L'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse thermique différentielle (DTA) de la décomposition du précurseur ont été réalisées sur un appareil Perkin-Elmer TGA7 et un Perkin-Elmer DTA7, respectivement, de 25 à 900 °C à une vitesse de chauffe de 10 °C min⁻¹ et sous un débit d'air d'environ 60 ml min⁻¹. Analyse thermogravimétrique de la réduction des catalyseurs pérovskites calcinés à deux températures différentes (600 et 1000 °C) a été réalisée à l'aide d'un équipement Mettler Toledo TGA/SDTA851. L'échantillon a été préalablement chauffé jusqu'à 550 °C à 10 °C min⁻¹ sous air et maintenu à 550 °C pendant 30 min. Ensuite, la température a été abaissée à 30 °C et l'échantillon a finalement été chauffé jusqu'à 1100 °C à 10 °C min⁻¹ à 20%.

Figure.III.9. affiche les courbes TG/DTA réalisées sur le précurseur de poudre obtenu après le processus de gélification/séchage à 80-90 °C. Une perte de poids relativement faible (d'environ 2 %) est observée entre 20 et 450 °C (avec un point d'inflexion à environ 110 °C), en corrélation avec un large pic endothermique.

b. Travaux de H. fodil et al [23] :

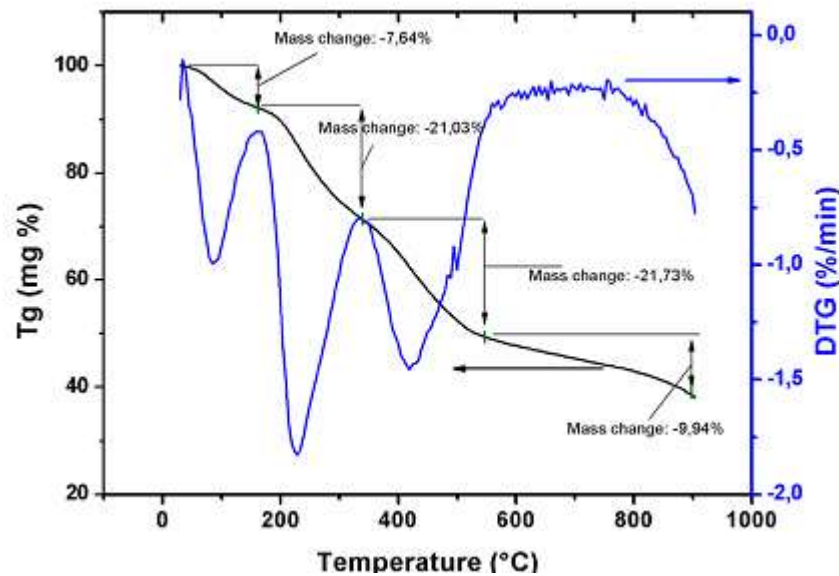


Figure III.10 . Courbes TGA/DTA pour le précurseur de poudre. [23]

Dans cette étude Le précurseur a été examiné par TGA/DTG . Dans le but d'établir la calcination, les conditions plus adéquate d'explorer sa décomposition sous air atmosphérique. Les résultats sont illustrés à la Figure III.10. Fondamentalement,

les processus de décomposition sont identifiés quatre zone . Dans la première zone de température, une perte de poids relativement faible (d'environ 7,64 %) est observé entre 25 et 170 °C (avec un point d'inflexion à 100 °C), cela correspond très probablement à la désorption de l'eau chimisorbée ou d'hydratation qui peut rester dans le précurseur, conformément aux travaux antérieurs [24-26]. Le second représente une perte de masse importante (environ 21,03 %) et a lieu entre 170 et 340 °C, une telle perte de masse semble compatible avec la décomposition des métaux oxydative des complexes citrates dans le précurseurs [27, 28].

Le troisième a lieu entre 340 et 560 °C et correspond à une perte de masse d'environ (environ 21,73 %). Cela pourrait être lié à la décomposition des complexes de type carbonate et carboxylate restants dans les échantillons pour produire une phase de chromate intermédiaire $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_4$ solution solide [29, 30]. Une perte de poids finale (9,94 %) est observée au-dessus de 560 °C. Ce processus est très probablement correspond principalement à une perte d'oxygène due à la réduction d'un phase intermédiaire de chromate de lanthane résultant de la génération de la pérovskite chromite de lanthane.

D'après la corrélation des deux spectres de l'ATG de l'étude (a) et (b) on a trouvé une légère différence entre eux mais la perte de masse presque dans les mêmes intervalles de température aussi la décomposition des complexes pour former la pérovskite chromite de lanthane.

Références :

- [1] P. Duran, J. Tartaj, F. Chapel, C. Mourne, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 2619–2629
- [2] Pravin Kumar a, Rajesh Kumar Singh a & Prabhakar Singh a «Structural and Electrical Characterizations of Lanthanum Chromite: Effect of Synthesis Routes » Banaras Hindu University Varanasi, 221 005 , UP , India Published online: 09 Apr 2013.
- [3] Mme. REZAIGUIA MANSOURIA « etude des propriétés structurales électroniques et magnétiques de pérovskites $Pr_{1-x}O_3$ (x=cr, mn, fe, v) ». these doctorat lmduniversité abdelhamid ibn badis de mostaganem.(2018).
- [4]: RIDA Kamel « synthese, caracterisation et proprietes catalytiques des oxydes $La_{1-x}MxO_3$ (m = sr et ce) ». thèse de doctorat, universite mentouri de constantine (2008).
- [5]: k. Adaika « synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $La_{1-x}Cu_xO_3$ ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra(2015)
- [6] Fodil Hanane «, Etude physicochimique des oxydes mixtes $BaFe_{1-x}Al_xO_3$ », Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Chimie industrielle, 2016,63.
- [7] L. V. Yafarova, I. V. Chislova, I. A. Zvereva, T. A. Kryuchkova, V. V. Kost, T. F. Sheshko: « Sol–gel synthesis and investigation of catalysts on the basis of perovskite-type oxides $GdMO_3$ (M=Fe, Co) » Journal of Sol-Gel Science and Technology (rusia 2019 .
- [8] GUO Pingyi , ZENG Chaoliu , SHAO Yong « effect of La_2O_3 coating on high temperature oxidation of type 316 stainless steel» journal of rare earths, vol. 29, no. 7, jul. 2011, p. 698 .
- [9] E. Baran, Catal. Today 8 (1990)133-151.
- [10] Shahid Hussain, Muhammad Sufyan Javed, Nabi Ullah, Asma Shaheen, Nimra slam Iqra Ashraf, Yasir Abbas, Mingsong Wang, Guiwu Liu, Guanjun Qiao «Ceramics International» 45 (2019) 15164–15170)
- [11]K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M.A. Pen. Sastre, A. Martí ´nez-Arias « Effect of calcination temperature on the structural characteristics and catalytic activity for propene combustion of sol–gel derived lanthanum chromite perovskite» Applied Catalysis A: General 327 (2007) 173–179 .
- [12] G. Busca, V. Lorenzelli, Mater. Chem. 7(1982) 89.
- [13] H. Taguchi, S. Matsuura, M. Nagao, J. Sol. State Chem. 129 (1997) 60.
- [14] H. Taguchi, S. Yamada, M. Nagao, Y. Ichikawa, K. Tabata, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 69.

- [15] P.S. Devi, M.S. Rao, Mater.Res. Bull. 28 (1993) 1075.
- [16]: k. Adaika « synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $Cr_{1-x}Cu_xO_3$ ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra(2015)
- [17] J.Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, and K. Fueki, Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite- type oxides $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, J.Solid state chemistry 58 51985) 257-266
- [18] Singh RN, Lal B. Int J Hydrogen Energy 2000; 27:45.
- [19] Xiong G, Zhi ZL, Yang X, Lu L, Wang X. J Mater Sci Lett. 1997, 16:1064
- [21] Bed Species on the Surface of Transition Metal Oxides , Wiley, England, 1990.
- [22]Ahmad Bagheri, Mehran Javanbakht, Parisa Hosseinabadi,Hossein Beydaghi, Akbar Shabanikia Preparation and characterization of SPEEK/SPVDF-co-HFP/LaCrO3 nanocomposite blend membranes for direct methanol fuel cells (Polymer 138 (2018) 275e287.
- [23]H. Fodil· M. Omari(Synthesis, Structural and Physicochemical Characterization of Nanocrystalline $La_{1-x}Na_xCrO_3$ Powders by Sol–Gel Method) J Inorg Organomet Polym (2017) 27:1473–1481
- [24] S. Makhoulfi, M. Omari, J. Inorg. Organomet. Polym. 26, 32 (2016)
- [25] P.S. Devi, M.S. Rao, Anal. Appl. Pyrolysis 22, 187 (1992)
- [26] H. Wang, Y. Zhu, P. Liu, W. Yao, J. Mater. Sci. 38, 1939 (2003)
- [27] G. Silva, J. Santos, D. Martinelli, A. Pedrosa, M. de Souza, D. Melo, J. Mater. Sci. Appl. 1, 39 (2010)
- [28] A.A. Samat, N.A. Abdullah, M.A.M. Ishak, N. Osman, World Acad. Sci. Eng. Technol. 6, 951 (2012)
- [29] H. Xian, X. Zhang, X. Li, H. Zou, M. Meng, Z. Zou, L. Gou, N. Tsubaki, J. Catal. Today 158, 215 (2010)
- [30] Y. Yang, Y. Jiang, Y. Wang, Y. Sun, J. Catal. A. Chem. 270, 56 (2007)



Conclusion général

Conclusion général

Notre étude a porté sur la recherche bibliographique de l'élaboration et caractérisation physico-chimique d'un Oxyde Mixte LaCrO_3 préparé par méthode sol-gel et la détermination des propriétés structurales à l'aide des méthodes suivantes : DRX - IR- ATG/DTA-MEB avec une comparaison des deux résultats.

- ✓ La première comparaison : la diffraction des rayons X, nous avons trouvé dans les études (a) et (b) quelques points différents, la température de calcination, les paramètres de maille (a, b, c), la fiche ASTM et la structure aussi vu dans le spectre.
- ✓ La seconde comparaison : Après le suivi Les deux études a et b leurs résultats par rayonnement infrarouge, est apparait un petit décalage légèrement mais les bandes d'absorptions sont les memes dans les deux cas.
- ✓ Troisième comparaison : les résultat (a) et (b) montre la différence entre les deux images MEB. La première image montre la forme de fleur. Par contre la deuxième image apparait des chaines des grains. la cause de ce différence est peut être dus au solvant ou la temperature de calcination.
- ✓ La quatrième comparaison : Les résultats ATG des deux études ont été prises en compte ont un spectre proche. , mais la perte de masse presque dans les mêmes intervalles de temperature aussi la décomposition des complexes pour forme la pérovskite chromite de lanthane.

Enfin, la comparaison sur laquelle nous avons travaillé pourrait nous laisse envisager comme perspectives pour nos travaux, de poursuivre notre étude par d'autres mesures physiques telle que la conductivité, la spectroscopie d'impédance, la surface spécifique, la micro texture, l'activité catalytique, photo catalytique, la voltamétrie cyclique et éventuellement voir l'effet de la substitution du zinc et du fer par d'autres cations ainsi que l'influence des conditions de synthèse telle que la nature l'agents de complexassions.

Résumé : La synthèse et l'étude des propriétés des oxydes mixtes (pérovskite LaCrO_3) pour la mise en forme de nouveaux matériaux des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques les piles à combustible. Dans ce travail nous aborderons une étude bibliographique, des caractérisations physico-chimiques par Diffraction des rayons X, analyse thermo gravimétrique et différentielle ATG, spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage (MEB). Notre résultat montre des points de différence en DRX et MEB par contre des résultats proche en ATG et IR.

Mots clé: pérovskite ,sol-gel , LaCrO_3 , DRX , MEB ATG/ATD, IR .

المخلص : توليف ودراسة خصائص الأكاسيد المختلطة (LaCrO_3 pérovskite) لتشكيل مواد جديدة للتطبيقات في السيراميك الشفاف والأصباغ غير الملوثة والخلايا الكهروضوئية وخلايا الوقود. في هذا العمل سوف نتعامل مع دراسة بيليوغرافية ، والتوصيفات الفيزيائية والكيميائية عن طريق حيود الأشعة السينية ، والتحليل الحراري للجاذبية والتفاضل ATG ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ، والفحص المجهر الإلكتروني (SEM). تظهر نتيجتنا نقاط الاختلاف في DRX و SEM، من ناحية أخرى ، نتائج قريبة من ATG و IR .

الكلمات المفتاحية : البيروفسكايت ، LaCrO_3 ،سول-جل،حيود الأشعة السينية،الفحص الإلكتروني المجهر ، التحليل الطيفي الأشعة تحت الحمراء ،،التحليل الحراري للجاذبية والتفاضل .