



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Science Exactes et des Science de la nature et de la vie  
Département des Sciences de la Matière

## MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière  
Filière Chimie  
Spécialité Chimie des Matériaux

---

Présenté et soutenu par :  
**Gaouaoua Amina**

Le : Mercredi 26 Juin 2019

# Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte de type $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $0 \leq X \leq 0,2$ )

---

### Jury :

Dr	Mklide Abdlhakn	MCB	Université Med Khid Biskra	Président
Dr	Madoui Nadia	MCB	Université Med Khid Biskra	Rapporteur
Dr	Kribaa Oum Kelthooum	MCA	Université Med Khid Biskra	Examinatirce

# Remerciement

*Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire chimie, Département de chimie de matériaux, Faculté de science de la matière université Mohamed Kheider "Biskra".*

*Les travaux présentes dans cette mémoire ont été réalisés au laboratoire chimie Nous tenons à remercier tout premièrement **Dieu** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a donné durant toutes ces longues années.*

*Je tiens à remercier Mme **madoui Nadia** pour ce travail, de sa disponibilité et ses conseils.*

*Je remercie également les membres du jury pour accepter de juger mon travail. Quelques mots pour **Soufiane**, tu as toute ma reconnaissance pour l'aide que tu m'as apportée tout au long de ces trois longues années. Tu as été d'un grand soutien dans ma vie professionnelle et parfois personnelle, ce travail n'aurait pas été le même sans toi. Merci aussi pour ta disponibilité et la confiance que tu m'as accordées.*

*J'adresse également mes remerciements aux personnes ayant participé de près ou de loin à ce travail, notamment aux étudiants ayant permis d'approfondir quelques résultats : Inès, ainsi qu'à tous les membres du laboratoire de chimie. Un grand merci à mes amés Fatima, Lamia, nadjette, kanza, a, Safa, pour leurs rires et leur bonne humeur dans la salle supercritique. Je souhaiterais également **Dr. Djail kamel** pour tous conseils judicieux durant mon stage de master, **Pr.Omari** tous les conseils, les remarques et les encouragements qui m'ont été d'une importance capitale pour mener à bien ce travail.*

*Je remercie également mes collègues de laboratoire Marwa, meryem de leur gaieté, elles m'ont été un bon support dans les moments difficiles. Sincèrement merci à tous les ingénieurs de laboratoire de chimie université de Biskra et surtout madame Hayat et Dalale.*

*Pour finir, je tiens a remercier du fond du cœur ma famille qui n'ont cessé de m'encourager tout au long de ces années d'études, et qui ont toujours été présents pour moi.*

# *Dédicace*

*J'ai le grand honneur de dédie ce modeste travail à ceux qui ont tout sacrifié pour moi mes chers parents Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

➤ *A mes frères et sœurs*

*Ahlam Mbarka Ibtissame Mabrouke Hassna*

*Salah Anfal Taha Lokmane Ferdous Houda Saif Hadil*

*Ikhlas*

➤ *A toute ma famille Gaouaoua*

➤ *A chers mes amis : soufiane fatima ines  
nadjette lamia kinza safa nabila hanane  
karima*

➤ *A tous ceux qui sèment le bonheur sur  
mon chemin*

➤ *A toute ma promotion de l'université et  
surtout chimie de matériaux*

➤ *A toutes les enseignantes et tous les  
enseignants de science de la matière et tous  
les responsables de laboratoire*

- *à tous ceux que j'aime*

# *Sommaire*

---

# Sommaire

<b>Sommaire</b>	<b>N°</b>
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
<b>Chapitre I Etude Bibliographique</b>	
<b>I. Généralités sur les oxydes mixtes</b>	<b>2</b>
<b>I.1. Structure pérovskite</b>	<b>2</b>
<b>I.1.1. Introduction</b>	<b>2</b>
<b>I.1.2. Structure pérovskite idéale</b>	<b>3</b>
<b>I.2.1.1. Distorsions de la structure idéale</b>	<b>4</b>
<b>I.2.1.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite</b>	<b>5</b>
<b>I.3. Types de la structure cristalline de la pérovskite</b>	<b>6</b>
<b>I.3.1. Pérovskite tétragonale</b>	<b>6</b>
<b>I.3.2. Pérovskite Rhomboédrique</b>	<b>7</b>
<b>I.3.3. Pérovskite Orthorhombique</b>	<b>7</b>
<b>I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique</b>	<b>8</b>
<b>I.3.5. Polymorphisme</b>	<b>8</b>
<b>I.4. Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels</b>	<b>8</b>
<b>I.4.1. Les défauts ponctuels</b>	<b>9</b>
<b>I.4.1.1. Lacunes</b>	<b>9</b>
<b>I.4.1.2. Atomes étrangers</b>	<b>10</b>
<b>I.4.2. Types des défauts ponctuels</b>	<b>10</b>
<b>I.4.2.1. Les défauts intrinsèques</b>	<b>10</b>
<b>I.4.2.2. Les défauts extrinsèques</b>	<b>11</b>
<b>I.5. Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications</b>	<b>11</b>
Reference	13

# Sommaire

<b>Chapitre II</b>	<b>Méthodes de synthèse et technique de caractérisation</b>	
<b>II.Méthodes de préparation des oxydes mixtes</b>		<b>14</b>
<b>II.1.Introduction</b>		<b>14</b>
<b>II.2. Voie sol-gel</b>		<b>14</b>
<b>II.2.1. Description du procédé</b>		<b>14</b>
<b>II.2.2. Principe du procédé sol-gel</b>		<b>14</b>
<b>II.2.3. Terminologie et définitions</b>		<b>15</b>
<b>II.2.4. Catégories du procédé sol-gel</b>		<b>16</b>
<b>II.2.5. Influence de l'eau</b>		<b>17</b>
<b>II.2. Méthodes de caractérisations</b>		<b>17</b>
<b>II.2.1. Analyse thermique différentielle (A.T.D) et thermographique(ATG)</b>		<b>17</b>
<b>II.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</b>		<b>18</b>
<b>II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)</b>		<b>19</b>
<b>II.2.3.1. Appareillage et principe</b>		<b>19</b>
<b>II.2.3.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre</b>		<b>20</b>
<b>II.2.3.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites</b>		<b>20</b>
<b>Références</b>		<b>22</b>
	<b>Chapitre III</b>	<b>Résultats discussions</b>
<b>III.1. Introduction</b>		<b>23</b>
<b>III.2. Préparation des oxydes <math>\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3</math> par voi sol –gel</b>		<b>23</b>
<b>III.3.Caractérisation physico-chimique des oxydes <math>\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3</math></b>		<b>28</b>
<b>III.3.1. Analyse par thermogravimétrie et différentielle (ATG/ATD)</b>		<b>28</b>
<b>III.3.2.Analyse par diffraction des rayons X</b>		<b>29</b>
<b>III.3.2.1. Identification de la structure</b>		<b>29</b>
<b>III.3.2.2.Détermination de la taille des cristallites</b>		<b>31</b>
<b>III.3.3.Analyse par spectroscopie infrarouge</b>		<b>32</b>
<b>Référence</b>		<b>34</b>
<b>Conclusion générale</b>		<b>35</b>

# Liste des figures

<b>Figure N°</b>	<b>page</b>
Figure I.1: Structure cubique idéal de la pérovskite $ABO_3$	3
Figure I.2: Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	4
Figure I.3: Pérovskite Orthorhombique	7
Figure I.4: Lacune : absence d'un atome	9
Figure I.5: Schéma de cristal avec d'atomes étrangers	10
Figure I.6: Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel	11
Figure II.1. Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel	15
Figure II.2. Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel	16
Figure II.3. : représentation schématique d'une raie de diffraction	21
Figure III. 1 : Les différentes étapes de synthèse des échantillons par voie sol-gel	25
Figure III.2: strontium nitrate	26
Figure III.3: Chromate nitrate	26
Figure III.4 :Nickel (II) nitrate	26
Figure III.5 :acide citrique	26
Figure III.6 :Mélange 1 ,2 et 3 .	27
Figure III.7: Mélange 4( acide citrique + l'eau distillé)	27
Figure III.8: synthèse de méthode sol-gel	28
Figure III.9: courbe ATD-ATG du précurseur $SrCr_{1-x}Ni_xO_3$ ( $x= 0 - 0,2$ )	29

<b>Figure III. 10: Diffractogrammes des oxydes <math>\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3</math> (<math>0.0 \leq x \leq 0.2</math>) calcinés à <math>1000^\circ\text{C}</math></b>	<b>30</b>
<b>Figure III.11 : Évolution du volume en fonction du taux de Nickel(x)</b>	<b>31</b>
<b>Figure III.12 : Évolution de la taille de cristallite en fonction du taux de nickel (x)</b>	<b>32</b>
<b>Figure III.13 : Spectre infrarouge des oxydes <math>\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3</math> (<math>0 \leq x \leq 0.2</math>)</b>	<b>33</b>

# *Liste des tableaux*

<b>Figure N°</b>	<b>page</b>
<b>Tableau I.1 : évolution des structures cristallines en fonction de</b>	<b>5</b>
<b>Tableau I.2 : Propriétés physique de certains composés présentant la structure de type pèrovskite</b>	<b>12</b>
<b>Tableau III.1 : liste des réactifs , puretés et producteur .</b>	<b>23</b>
<b>Tableau III.2 : quantités sels précurseurs de nitrates (en grammes) pour 2g d'oxyde .</b>	<b>24</b>
<b>Tableau III.3 : volume d'eau distillée ajoute séparément pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates pour 2g d'oxyde.</b>	<b>24</b>
<b>Tableau III .4 : Paramètres cristallographiques des oxydes</b>	<b>30</b>
<b>Tableau III.5: tailles moyennes des cristallites des oxydes <math>\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3</math> <math>0 \leq x \leq 0,2</math></b>	<b>31</b>

# *Introduction générale*

---

### Introduction générale :

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de posséder des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes mixtes types pérovskites **ABO<sub>3</sub>**.

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

Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite de formule **SrCr<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.2)** par la méthode sol-gel et d'étudier l'effet de la substitution dans le sous réseau **B** sur les caractéristiques structurales de la pérovskite

Ce mémoire est composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre fait une brève présentation générale des pérovskites de type **ABO<sub>3</sub>** ainsi que les propriétés physiques et leurs applications.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des méthodes expérimentales de préparation des oxydes type pérovskites par voie humide qui comporte la technique sol – gel. On présente aussi les méthodes de caractérisations utilisées ( ATG/ATG DRX, FTIR).
- Le troisième chapitre présente la synthèse des oxydes type pérovskite de formulation **SrCr<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (X=0 -0,2)** par la méthode sol-gel. Ainsi que la caractérisation des échantillons par les rayons X, spectroscopie infrarouge. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

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

*Chapitre I*

*Etude bibliographique*

---



## I. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes  $O^{-2}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- **Les pérovskites** : des oxydes de formule  $ABO_3$  où **A** est un gros cation et **B** est un petit cation d'un métal de transition ex :  $CaTiO_3$   $SrTiO_3$ .
- **Les spinelles** : des oxydes de formules  $AB_2O_4$  où **A** et **B** sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations  $A^{+2}B^{+3}$  et  $B^{+3}$  cas de  $(Co_3O_4)$  et des spinelles formés des cations  $A^{+4}$  et  $B^{+2}$  ( $MnCo_2O_4$ ).
- **Les pyrochlores** : de formule  $A_2B_2O_7$  où **A** est un cation du degré d'oxydation +3 et **B** au degré d'oxydation +4, par exemple :  $Bi_2Ru_2O_7$ ,  $La_2Zr_2O_7$ . Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

### I.1. Structure pérovskite

En général, les oxydes de type pérovskite contiennent deux cations différents, entourés par des anions d'oxygène [1]. Le cation le plus grand qui peut être alcalins, alcalino-terreux, ou de terre rare il est symétrique et dodécaédrique, tandis que le cation le plus petit peut être un ion de métal de transition, est six coordonné [2].

#### I.1.1. Introduction

Le terme « pérovskite » a été donné par **Gustav Rose** en **1839** en l'honneur du minéralogiste russe **Lev. A. von Perovski**. Le premier minéral, correspondant à la structure spécifique des pérovskites, est l'oxyde mixte de titane et de calcium de formule  $CaTiO_3$ .

Ces oxydes possèdent une formule générale  $ABX_3$ , où **A** et **B** sont des cations et **X** un anion. L'élément **X** le plus courant est l'oxygène. Cependant, on peut également trouver à cette position un hydruure, un atome d'azote ou un halogène [3]. Sans modifier la structure pérovskite.

Ainsi, dans la suite de cette thèse, nous nous concentrerons sur les pérovskites ayant une formule générale de type  $ABO_3$ . Tout en respectant certains principes développés ultérieurement, leur composition peut être très variable avec la possibilité d'incorporer des cations de tailles différentes mais aussi d'introduire au sein de la structure des lacunes cationiques et anioniques [4]. Ce panel d'éléments possibles entrant dans la structure des pérovskites permet de synthétiser ces catalyseurs en substituant partiellement les cations **A** et/ou **B** afin d'obtenir une formule générale  $(A_{1-x}A_x)(B_{1-x}B_x)O_3$ . De plus, il est possible que les cations choisis soient présents avec des degrés d'oxydation différents ou avec un état d'oxydation non-conventionnel (ex: présence de  $Cu^{+2}$  et  $Cu^{+3}$  dans l'oxyde mixte **La-Ba-Cu** [5]).

Ainsi, la grande variété de composition de ces oxydes mixtes leur confère une grande diversité de propriétés physico-chimiques, lesquelles seront développées plus loin dans ce manuscrit.

### I.1.2. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $ABX_3$ . Sa maille contient une seule molécule  $ABX_3$  où **A** représenté un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : **Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...**) et **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : **Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...**). **O** est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces (**figure I.1**).

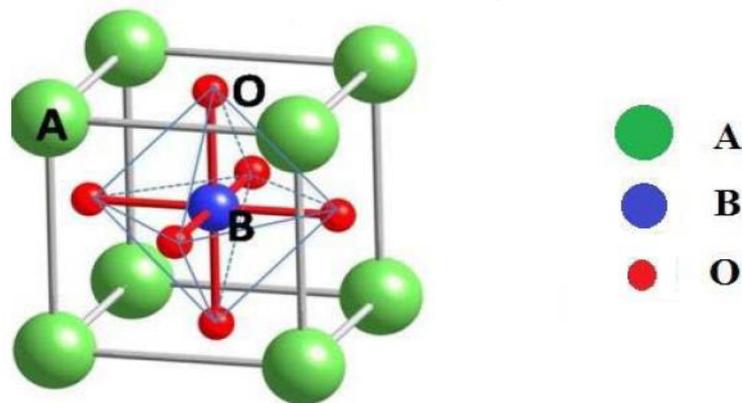


Figure I.1 : Structure cubique idéal de la pérovskite  $ABO_3$ .

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

1- Les structures  $ABX_3$  dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atome: elles constituent les **pérovskites simples** :  $PbTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,  $KNbO_3$ ,...

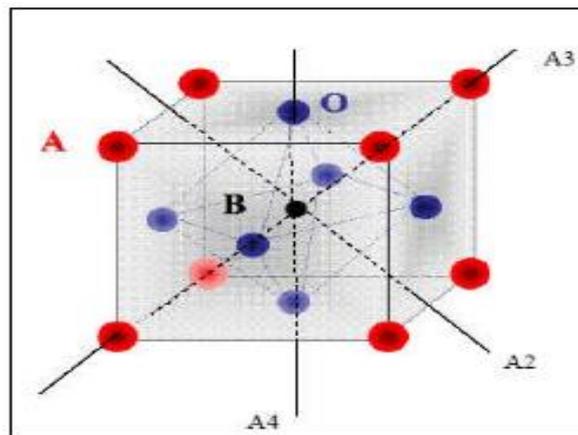
2- Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les **pérovskites complexes** :  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ ,  $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$ ,...

### I.2.1.1 Distorsions de la structure idéale

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

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes (**Figure I.2**) :

- les 36 axes d'ordre 4 (**A4**) dans la phase quadratique.
- les 6 axes d'ordre 2 (**A2**) dans la phase orthorhombique.
- les 4 axes d'ordre 3 (**A3**) dans la phase rhomboédrique.



**Figure I.2 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.**

Ces déplacements des ions **B** sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons **B-O**. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions **A** ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo octaédrique. La distance **A-O** est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion **A**[6].

### I.2.1.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

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

1) **Facteur de tolérance  $t$**  : Gold Schmidt [7]. a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures Pérovskite:

La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations **A** et **B**. La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité :

$0,75 \leq t \leq 1$  où le facteur de tolérance de Goldschmidt  $t$  est défini par:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)}$$

Pour le facteur de tolérance  $t$  en utilisant les rayons ioniques donnés par Shannon et Coll. Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont respectivement les rayons ioniques des cations **A**, **B** et de l'oxygène,  $d(A-O)$  et  $d(B-O)$  les distances cation D'après ce critère, la structure cubique est observée pour  $t$  très proche de **1**, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par  $t$  compris entre **0.75** et **1.06**. Par exemple, le calcul du facteur dans le tableau suivant :

**Tableau I.1 : évolution des structures cristallines en fonction de :**

$t < 0.75$ <i>ilménite</i>	pérovskite $0.75 < t < 1.06$			$t > 1.06$ <i>hexagonal</i>
	$0.75 < t < 0.9$ Distorsion Orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion Rhombodrique	$0.99 < t < 1.06$ cubique	

2) **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

$$\Delta E = \frac{(x_A - O) + (x_B - O)}{2}$$

Où

$(X_A - O)$  et  $(X_B - O)$  sont respectivement les différences d'électronégativité entre **A** et **O**, **B** et **O**.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.

Il faut noter que dans notre cas (surtout pour les composés substitués), l'utilisation des rayons ioniques n'est pas vraiment fiable.

En fait, pour beaucoup de cations ainsi que d'anions les valeurs de rayons ionique de Shannon et Prewitt représentent un modèle de sphères dures qui n'arrive pas bien prendre en compte tous le facteur qui les influencent comme la distorsion de polyèdres de coordination, la présence des lacunes, la covalence des liaisons ou leur caractère métallique.

Les quantités pertinentes dans cette situation sont plutôt les distances interatomiques obtenues par analyse cristallographique du composé.

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

D'une part, la somme des nombres d'oxydation  $m$  et  $n$  des cations doit être égale à  $+6$  pour que la charge du composé soit globalement nulle, d'autre part, l'encombrement des ions dans la structure implique que les rayons ioniques des cations soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite .

Le cation de plus petite taille ( $B^{n+}$ ) est placé au sommet d'un cube dont les anions  $O^{2-}$  occupent le centre des arêtes et le cation  $A^{m+}$  le centre du cube. Les coordinences des ions  $O^{2-}$  et ( $B^{n+}$ ) sont alors de  $6$  alors que le cation  $A^{m+}$  est placé dans la cavité cube octaédrique en coordinence  $12$  [8].

### I.3. Types de la structure cristalline de la pérovskite

#### I.3.1 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 distordu (une liaison  $Ti-O$  à

1.86 Å, quatre à 2.00 Å et une plus longue à 2.17Å). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 Å, quatre à 2.83 Å et quatre autres à 2.88 Å.

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 [7].

### I.3.2. 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  $LaAlO_3$ ,  $PrAlO_3$ ,  $LaNiO_3$  et  $LaCoO_3$ [9].

### I.3.3. 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  $c \sim 2a'$  [9]. 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 que-distordue sont  $NaUO_3$ ,  $NaMgF_3$ ,  $LaYbO_3$  et un grand nombre de composés de lanthanide de type  $LnCrO_3$ ,  $LnGaO_3$ ,  $LnFeO_3$ ,  $LnMnO_3$ ,  $LnRhO_3$  [10].

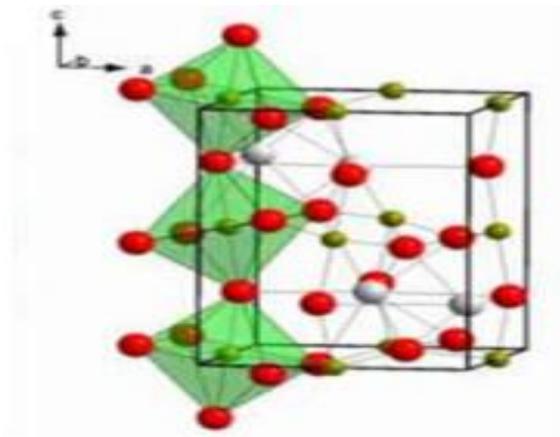


Figure I.3 : Pérovskite Orthorhombique [11].

### I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ( $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiSc}_3$ ) monocliniques ou ( $\text{AgCuF}_3$  et  $\text{CsPb}_3$ ,  $\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$ , etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type  $\text{GdFeO}_3$  ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec  $a \sim b \sim a'$  et  $\beta \sim 90^\circ$ .

### I.3.5. 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  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :



Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec  $a' \sim 4 \text{ \AA}$ . Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température.[12]

## I.4. Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels

Tout écart à la périodicité du réseau ou de la structure dans un cristal est un défaut [13]. Hormis les vibrations thermiques, la présence des défauts est essentielle et liée à la technologie de fabrication du cristal. L'objectif est de maîtriser, autant que possible, la nature et la quantité de défauts, il faut se garder en tout cas de donner à la notion d'impuretés une connotation péjorative. Ainsi, l'introduction dans un semi-conducteur d'impuretés convenablement choisies, améliore les propriétés conductrices.

Les défauts ont une influence sur les propriétés mécaniques ; leur présence se traduit en générale par une certaine fragilité. Du point de vue électrique, ce qui nous intéresse davantage ici, est qu'ils perturbent la répartition du potentiel créée par la structure et donc le mouvement des particules mobiles dans le cristal [14].

Les défauts sont associés à la présence d'atomes étrangers au cristal parfait, les deux cas simples sont l'impureté en position de substitution et l'impureté en position d'interstitiel.

Il est nécessaire de faire deux grandes catégories parmi les atomes :

Les atomes dont le cœur ne sont pas modifiés dans les composés chimiques et dans les cristaux. Il s'agit d'atome possédant un cœur en couches complètes (cœur stable) et une couche externe incomplètes d'électrons de valence.

Les atomes dont le cœur sont plus ou moins modifiés dans les composés chimiques ou dans les cristaux. Ces atomes ont une couche de valence certes incomplète, mais aussi une couche de cœur incomplète, ils entrent dans les catégories des éléments de transition et des terres rares [15].

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

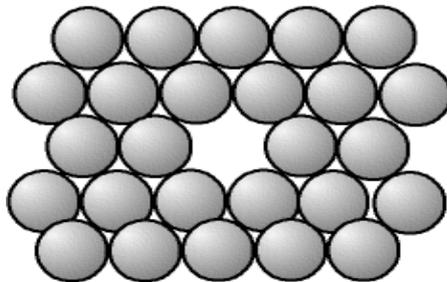
### I.4.1. Les défauts ponctuels

Les défauts ponctuels 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 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).

#### I.4.1.1. Lacunes

Le défaut ponctuel le plus répandu est la lacune, qui correspond au déficit d'un atome sur un site du réseau idéal.



**Figure I.4 : Lacune : absence d'un atome.**

Dans le cristal parfait, les charges s'équilibrent, il y a autant de charges positives (+) que de charges négatives (-), il y a une neutralité électrique. S'il manque un cation (charge plus), il y a localement plus d'anions (charge moins), on a donc localement une charge négative ; Une lacune cationique a donc une charge négative, et de même, une lacune anionique a une charge positive.

Il peut sembler curieux de parler de la charge d'un "trou", mais ce n'est qu'une manière pratique de décrire la répartition des charges dans l'espace moins et qui plus; cette manière de voir permet d'expliquer bien et simplement de nombreux phénomènes [16].

### I.4.1.2. Atomes étrangers

Un atome ne faisant pas partie de la composition chimique du cristal parfait peut s'y insérer ; il s'agit d'impuretés ou bien d'éléments d'alliages. Il peut prendre la place d'un atome "normal", on dit alors qu'il est en "substitution". Mais, les atomes étant des boules, il reste de la place entre elles (au minimum 36 % de vide) un petit atome peut donc se glisser dans les interstices ; l'atome est alors dit "en insertion" ou en "position interstitielle" [17].

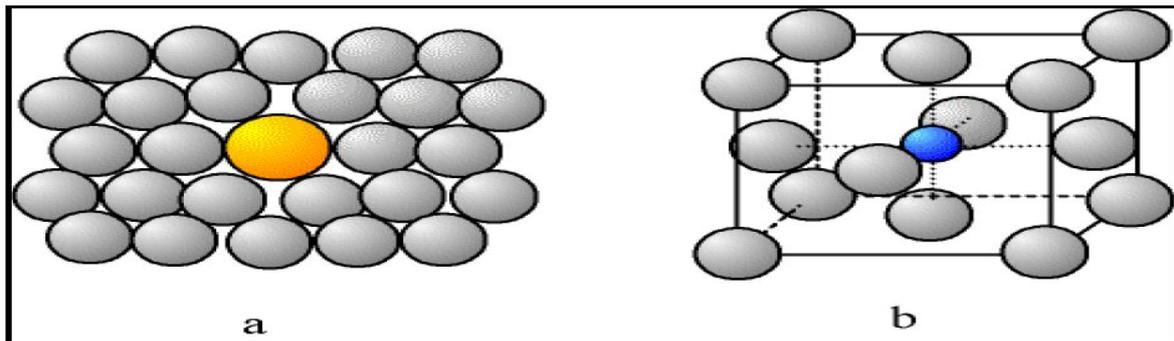


Figure I.5 : Schéma de cristal avec d'atomes étrangers.

a - Atome en substitution ; b - Atome en insertion.

### I.4.2. Types des défauts ponctuels

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

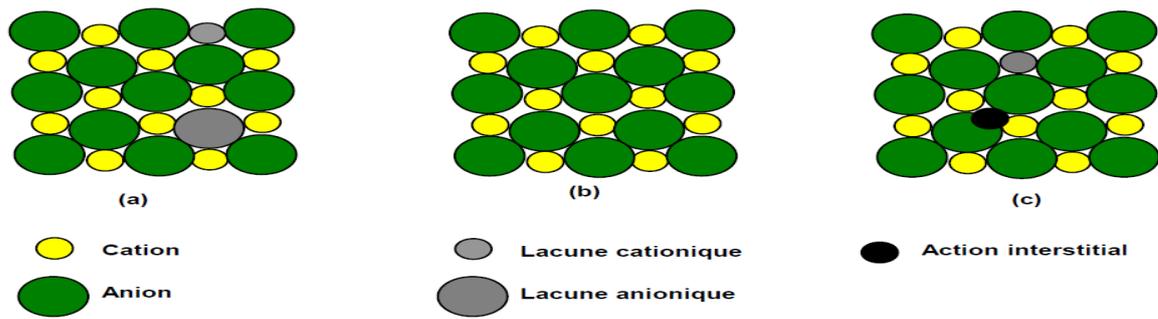
#### I.4.2.1. Les défauts intrinsèques

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

On peut avoir deux types de défauts intrinsèque associés, soit que la création d'un défaut entraîne l'autre, par exemple, un atome se met en auto substitution et laisse une lacune, soit que les défauts s'attirent et s'associent car ils sont plus stables, par exemple lorsqu'ils créent chacun une charge opposée de l'autre [18].

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

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



**Figure I.6 : Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel.**

- **Défauts de Frenkel :** Un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions[9].

Ce dernier peut être créé spontanément par excitation thermique ou par bombardement nucléaire.

#### I.4.2.2. Les défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques correspondent à des impuretés (atomes étrangers) placées dans le cristal soit en substitution d'un cristal soit en substitution d'un atome du réseau (c'est le cas de dopage des semi-conducteurs), soit en position interstitielle [18].

### I.5. Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications

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

#### ➤ **Supraconductivité**

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

#### ➤ **Piézoélectricité**

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

#### ➤ **Catalyseurs**

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

➤ **Magnétorésistance**

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

➤ **Ferroélectricité**

La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO<sub>3</sub> et PZT.

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques [19].

Les matériaux importants de structure pérovskite, possédant des propriétés des applications intéressantes peuvent être trouvés dans le **tableau I.2**.

**Tableau I.2 : Propriétés physique de certains composés présentant la structure de type pérovskite [20].**

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

### Références

- [1] H. R. Wenk and A. G. Bulach, Minerals: Their Constitution and Origin, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [2] L. G. Tejuca and J. L. G. Fierro, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [3] N.L. Allan, M.J. Dayer, D.T. Kulp, W.C. Mackrodt, J. Mater. Chem. 1035-1039, 1, 1991.
- [4] [http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/UC\\_Davis/UCD\\_Chem\\_124A%3A\\_Kauzlarich/ChemWiki\\_Module\\_Topics/Structure%3A\\_Perovskite\\_%28CaTiO3%29](http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/UC_Davis/UCD_Chem_124A%3A_Kauzlarich/ChemWiki_Module_Topics/Structure%3A_Perovskite_%28CaTiO3%29)
- [5] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Angew. Chem. 100, 757, 1988.
- [6] V.M. Goldschmidt, *matemot Naturuid, Klass, N°2*, 1926.
- [7] E.J. Baran, P.J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56, 11, 1968.
- [8] Smyth, D. M., Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors, *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater*, 18, 1-3, 355-375, 1989.
- [9] P.M. Raccach, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155, 932, 1967.
- [10] O. Müller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, 1974.
- [11] docteur de l'université de Lorraine Spécialité Sciences des Matériaux présentée Emile HAYE
- [12] docteur en sciences option : génie des matériaux présentée par Rida Kamel Université Mentouri de Constantine.
- [13] Christain et Héléne Ngô, *Introduction à la physique des semi-conducteurs*, édition Dunod, Paris, 65, 1998.
- [14] J.L. Teyssier, H. Brunet, *Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi-conducteurs*, édition Dunod, Paris, 45, 1992.
- [15] M. Brousseau, Masson, *Physique des solides propriétés électroniques*, Paris, 81, 1992.
- [16] Y. Quéré, *édition Marketing, Physique des matériaux*, Paris, 145, 1988.
- [17] L. Smart, E. Moore, *Edition Masson, Introduction à la chimie du solide*, Paris, 147-148, 1997.
- [18] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Édition Dunod, Paris, 642, 1972.
- [19] Site internet, <http://www.Empa-perovskite.com>, Materials Science & Technology.
- [20] R. Eoherre, *perovskites de manganèse nanométriques : vers des applications biomédicales*, these doctorat, Université Bordeaux I, 2010.

## *Chapitre II*

# *Méthode de synthèse et de caractérisation*

---

## II.Méthodes de préparation des oxydes mixtes

### II.1.Introduction

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

Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuse du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue. [1].

### II.2. Voie sol-gel

#### II.2.1. Description du procédé :

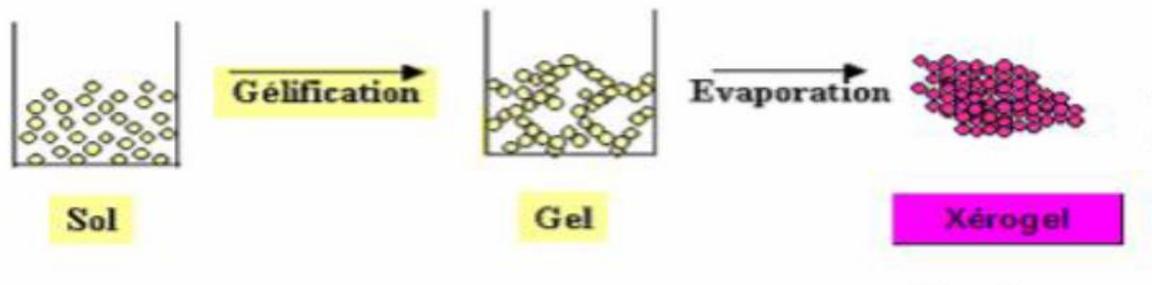
Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps [2,3]. La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements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

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

#### II.2.2. Principe du procédé sol-gel

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

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



**Figure II.1. Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel [4].**

Afin d'obtenir une poudre cristallisée, le xérogel doit passer au traitement thermique [5,6].

### II.2.3. Terminologie et définitions

#### II.2.3.a-Le sol

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

La stabilité du sol ou sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Van der Waals) [4].

L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel [7-9].

#### II.2.3.b-Le gel

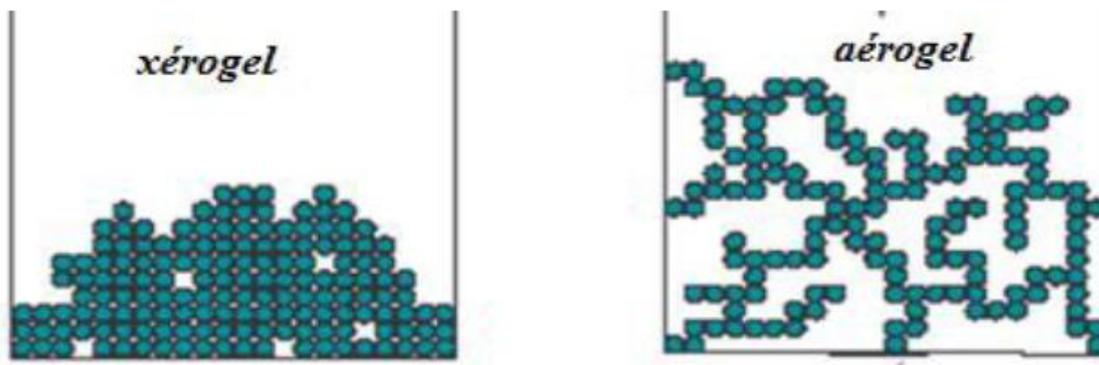
Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal ou gel physique (particules de l'ordre d'une centaine d'Å) [9,10].

Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique ou gel chimique. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté.

### II.2.3.c-Le xérogel et l'aérogel

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

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



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

### II.2.4. Catégories du procédé sol-gel

Les procédés [4] de synthèse par voie sol-gel sont classés en deux catégories : la voie Polymère et la voie alcoxyde.

#### a) Matières premières

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

#### b) Mélange, Broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme

des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction.

### c) Calcination

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

### II.2.5. Influence de l'eau

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

D'autres études [8]. Ont confirmé que la concentration en eau a effectivement un effet sur la cinétique du procédé sol-gel, sous catalyse acide. Le temps de gel diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite.

## II.2. Méthodes de caractérisations

### II.2.1. Analyse thermique différentielle (A.T.D) et thermogravimétrie(ATG)

#### Analyse thermique différentielle (ATD)

Les ATD ont été réalisés sur un appareil Netzsche 404S. Celui-ci dispose de deux creusets distincts, l'un pour la référence ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou MgO, selon la poudre analysée) et l'autre pour l'Echantillon. La quantité de produit analysé est de l'ordre de 40 mg.

Les analyses ont été réalisées sous air en procédant à une montée en température rapide jusqu'à 1200°C, à la vitesse de 20°C / min. De manière à déterminer la position de la ligne de base, l'Echantillon est soumis (après un temps de refroidissement du four programmé de 3h) à une seconde analyse dans des conditions identiques. Lors du second cycle thermique, le matériau ne subit pas de nouvelle transformation et la courbe obtenue est soustraite à la courbe initiale.

### ✚ Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'étude du comportement en température des nano composites, aussi bien sous forme de poudres que d'Echantillons massifs, à Eté effectuée avec un thermo balance Setaram TAG24.

Elle est Equipée d'une unité de gestion et d'un système informatique qui fournit la courbe Thermogravimétrique, ainsi que sa dérivée. Le logiciel de traitement permet de connaître les températures des phénomènes et les variations de masse qu'ils engendrent avec une précision de l'ordre du microgramme. La quantité de produit utilisée pour les analyses de poudres composites est toujours de l'ordre de 40 mg. Le thermo balance est Equipée de deux fours symétriques, l'un contenant la référence (alumine  $\alpha$ ) et l'autre l'Echantillon. Nous avons pris soin d'utiliser comme référence l'oxyde pur correspondant ‡ la matrice du composite Etudié, soit  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{MgO}$ , selon les cas. Les creusets utilisés lors de nos mesures sont en platine. La température maximale d'utilisation du four est de  $1600^\circ\text{C}$ , la vitesse de chauffe pouvant varier entre  $0,01$  et  $90^\circ\text{C}/\text{min}$ . Il est possible de travailler sous atmosphère contrôlée. Le cycle thermique utilisé est le suivant : montée sous air à  $1^\circ\text{C} / \text{min}$  jusqu'à  $1300^\circ\text{C}$ , puis descente à  $20^\circ\text{C} / \text{min}$  jusqu'à la température ambiante. [11]

### II.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Quand on irradie une substance avec un faisceau infrarouge large bande, cette substance transmet Un faisceau dont l'intensité est généralement plus faible que l'intensité du faisceau incident. Cette Diminution d'intensité traduit le fait que la substance absorbe certaines fréquences infrarouges Caractéristiques de sa composition moléculaire. Le graphe qui représente l'intensité transmise en Fonction de la fréquence (exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ ) Constitue le spectre d'absorption infrarouge Caractéristique de la substance étudiée. Donc, 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. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

### a) Qualitative

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

### b) Quantitatives

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption [6]. L'interprétation des spectres infrarouges des pérovskites  $ABO_3$  cubiques a été faite en tenant compte des résultats d'un calcul théorique de vibrations normales effectué par Nakagawa et col. [12] sur des pérovskites fluorées  $KNiF_3$ ,  $KMgF_3$ ,  $KZnF_3$ . Les trois modes optiques  $Fu_1$  ;  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont actifs en infrarouge. Selon ces auteurs, le mode  $n_1$  correspond à la vibration d'élongation  $BO$ ,  $n_2$  à une déformation de l'angle  $OBO$  mais entraînant également un déplacement du cation  $A$  et  $n_3$  à une translation de l'ensemble des octaèdres  $BO_3$  par rapport au réseau des cations  $A$ . Quant au mode  $n_4$  inactif en infrarouge pour une pérovskite cubique, il correspond à une déformation des angles  $OBO$  et traduit donc le degré de distorsion de cette structure. Dans ce travail nous avons utilisé un spectrophotomètre infra rouge de type : SHIMADZU 8400s, dont l'étendue est entre 400 et 4000  $cm^{-1}$  [13]

## II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

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. [10]

### II.2.3.1. Appareillage et principe

L'appareil utilisé est un diffractomètre X Mini Flex600Riga KU utilisant la Radiation  $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$  d'une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons accélérés par une ddp de 35kV. La source d'électrons est un filament de Tungstène. Un Monochromateur arrière permet d'éliminer les radiations  $K\beta$  du Cuivre ainsi que les Rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Le calibrage est effectué avec une plaque de quartz poly cristallin. Les longueurs d'onde utilisées sont :  $\lambda K\alpha_1=1,54056 \text{ \AA}$  ;  $\lambda K\alpha_2=1,54439 \text{ \AA}$  L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé  $[\theta-2\theta]$ . L'ensemble du Dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac -AT.[14]

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence ( $\theta$ ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc ( $2\theta$ ).

Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ( $28^\circ < 2\theta < 10^\circ$ ). Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I=f(2\theta)$ .

### II.2.3.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

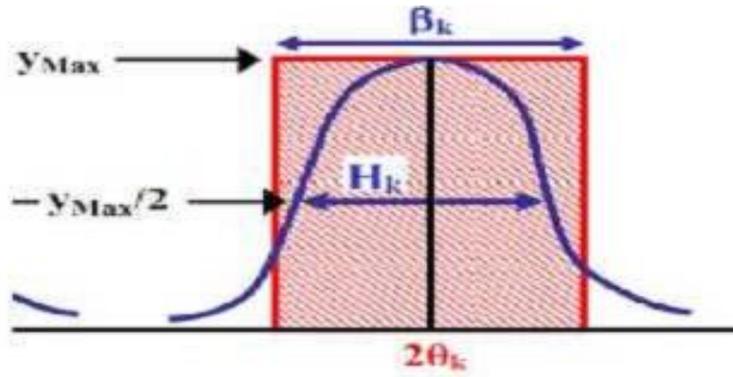
Une analyse soignée des diagrammes de diffraction permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

1. **La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
2. **La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
3. **L'intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline. [15]

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards) .

### II.2.3.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites

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



**Figure II.3.: représentation schématique d'une raie de diffraction.**

Le profil d'une raie de diffraction est caractérisé par différentes grandeurs:

- Largeur angulaire à mi-hauteur  $H_k$  :
- la largeur intégrale  $\beta_k$  définie comme la largeur du rectangle de même hauteur  $y_{\max}$  et de même surface  $S$  que le pic :  $\beta_k = S/y_{\max}$  avec  $S = \int_{2\theta} y(2\theta) d(2\theta)$
- Le paramètre de forme  $\phi$  de la raie est défini par :  $\phi = H_k / \beta_k$

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées, la formule de Scherrer s'écrit [16]

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{H_k \cos\theta}$$

$D_{hkl}$ : Taille des cristallites en (nm).

$H_k$ : largeur de mi – hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximua) en (radian).

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement en  $\text{Å}$  ( $1.54\text{Å}$ ).

$\theta$ : Angle de Bragg en ( $^\circ$ ).

### Références :

- [1]. Yazid.Bouznit, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel ,2007.
- [2]J. Ebelmen, "Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether", Ann. Chim. Phys., Sér. 3, 57 ,1846, 319-355.
- [3]W. Geffcken, E. Berger, Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser, Deutsches Reichspatent 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (1939).
- [4]C.Viazzi, thèse de l'Université de Toulouse 2007,24-25.
- [5]D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, Solid State Ionics 109 ,1998, 239 - 245.
- [6]Z.Cranjak Orel, I.Mušivec, Nanostructured Materials, Vol.12 ,1999, 399 – 404.
- [7]A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris 1992.
- [8]C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, New York 1990.
- [9]H. Dislich, P. Hinz, J. Non-Cryst. Solids 48 ,1982, 11-16.
- [10]N. Cygankiewicz, thèse de l'Université Montpellier 2 ,1985.
- [11] R . Ouhes, Eléments de Radiocristallographie 1984.
- [12] OUANIS ABDELALI, MERAGHNI MESSAOUD .Mémoire Mestre : Elaboration et caractérisation d'une électrode bi fonctionnelle À base d'une pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ . 2/6/2015 université d'el oued
- [13](Université Laval Québec, Canada Philosophie doctor (Ph. D.) et Université de Poitiers, France DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS (Ph. D.)
- [14] (DOCTORAT de l'Université Paul Sabatier de Toulouse ,arrêté ministériel du 30 mars 1992Spécialité : SCIENCE DES MATERIAUX par Emmanuel FLAHAUT).
- [15] R. Kamel, SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES Thèse de doctorat, Soutenue le : 16 / 04 / 2008.
- [16] I. Nakagawa, A.Tsuchida, T.Shimanouchi, J.Chem.Phy, 47 ,982,1967.

*Chapitre III :*

*Résultats et discussion*

---

### III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse par voie liquide des poudres nitrates ainsi qu'à l'élaboration du composé  $SrCr_{1-x}Ni_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) ; la synthèse par réaction à l'état liquide a été utilisée car elle permet de réaliser de fine volumes de poudre de manière reproductible , a fait l'objet d'études approfondies antérieures à ce travail . En revanche, la synthèse par voie liquide (méthode de chimie douce) a été mise au point dans ce travail. Cette méthode a été étudiée pour le composé chromes de strontium dopé avec le nickel dans le site B.

La méthode de synthèse retenue peut influencer par exemple, la microstructure, la stoechiométrie en oxygène ou la qualité cristalline de l'échantillon, ces caractéristiques dont il faut tenir compte lors de l'étude et de l'interprétation des propriétés physiques et structurales. Il est donc évident qu'il est très important de déterminer les conditions nécessaires à l'obtention reproductible d'échantillons de bonne qualité, ces échantillons, bien caractérisés du point de vue chimique, nous permettront par la suite de poursuivre des études physiques et structurales, qui pourront être corrélées et interprétées, en fonction des caractéristiques chimiques, comme par exemple la pureté.

### III.2. Préparation des oxydes $SrCr_{1-x}Ni_xO_3$ par voi sol –gel

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer les oxydes  $SrCr_{1-x}Ni_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ), comme le montre la **figure III.1**.

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

Précurseur	Degré de pureté	Masse molaire ( g/mol)	Producteur
$Sr(NO_3)_2$	99,5%	211,64	Biochem chemophama
$Cr(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	98,0%	400,15	Biochem chemophama
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98%	290,8	Biochem chemophama
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5%	210,15	Biochem chemophama

Les quantités choisies des sels précurseurs pour dissoudre **2g** de solide séparément dans un volume d'eau distillée sont résumées dans le **tableau III.2** et **3**.

L'ensemble du processus utilise pour l'élaboration des poudres de la série  $SrCr_{1-x}Ni_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) est représenté sur la sur la **figure III.1**.

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

Oxyde	m(g) $Sr(NO_3)_2$	m(g) $Cr(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	m(g) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	m (g) $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
$SrCrO_3$	2,2560	4,2656		4,4802
$SrCr_{0,9}Ni_{0,1}O_3$	2,2479	3,8254	0,3088	4,4643
$SrCr_{0,8}Ni_{0,2}O_3$	2,2399	3,3883	0,6155	4,4484

**Tableau III.3 : volume d'eau distillée ajoutée séparément pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates pour 2g d'oxyde.**

Oxyde	V d'eau distillée $Sr(NO_3)_2$	V d'eau distillée $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	V d'eau distillée $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	V d'eau distillée $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
$SrCrO_3$	11,2	21,3		22,4
$SrCr_{0,9}Ni_{0,1}O_3$	11,23	1,912	1,54	22,32
$SrCr_{0,8}Ni_{0,2}O_3$	11,19	1,694	3,07	22,24

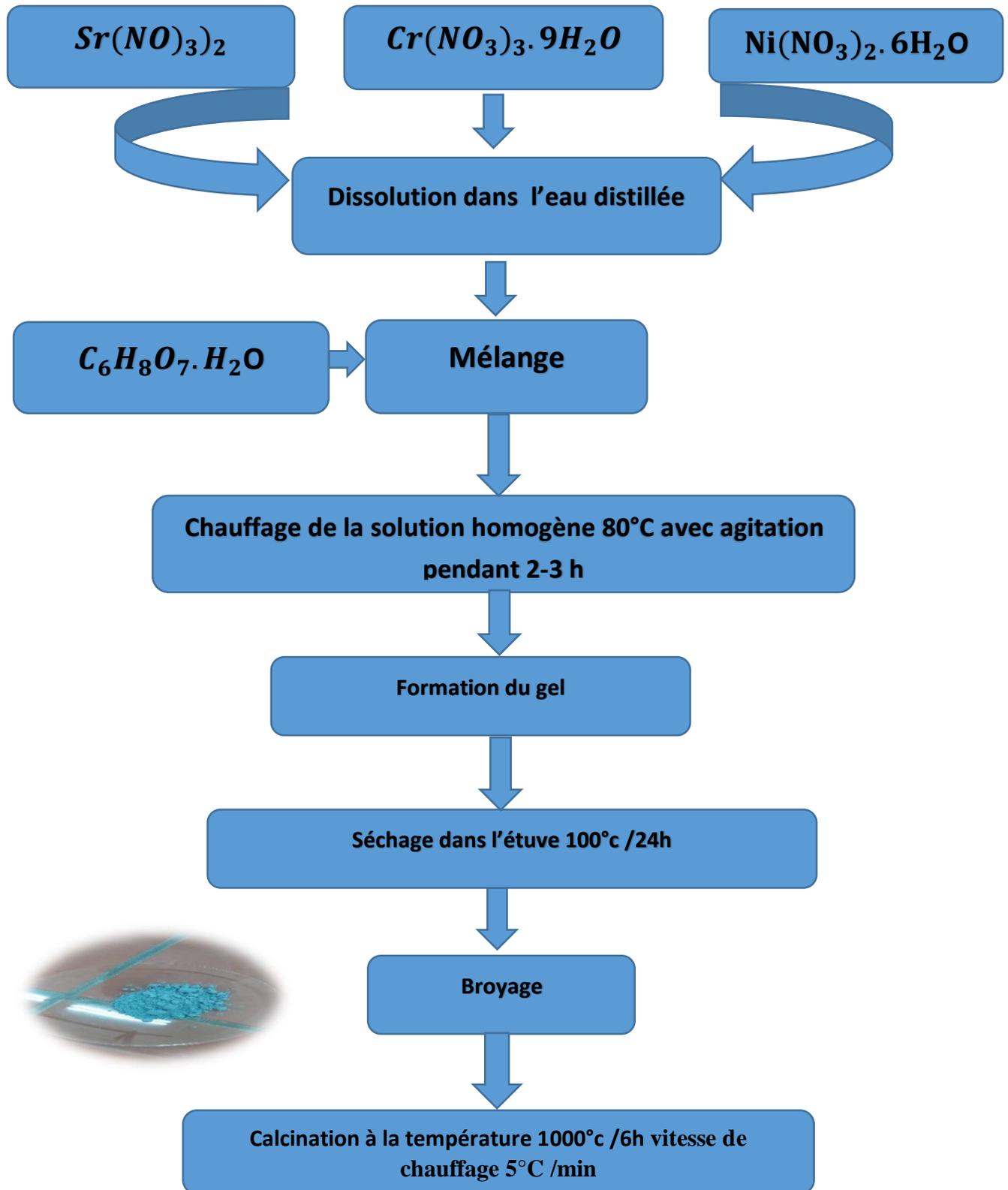
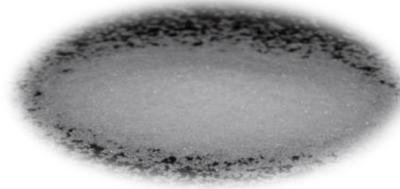


Figure III. 1 : Les différentes étapes de synthèse des échantillons par voie sol-gel.

Dans notre expérimentation on a utilise quatre poudres de départ (nitrate) cites-dessous :

1.  $Sr(NO_3)_2$



**Figure III.2: strontium nitrate .**

2.  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$



**Figure III.3: Chromate nitrate .**

3.  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$



**Figure III.4 :Nickel (II) nitrate .**

4.  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  : L'acide citrique est utilisé comme agent de complexassions , car il possède une bonne efficacité de synthèse pour notre échantillon , de bonne propriétés chélate des métaux et surtout il forme un complexe soluble et très stable .



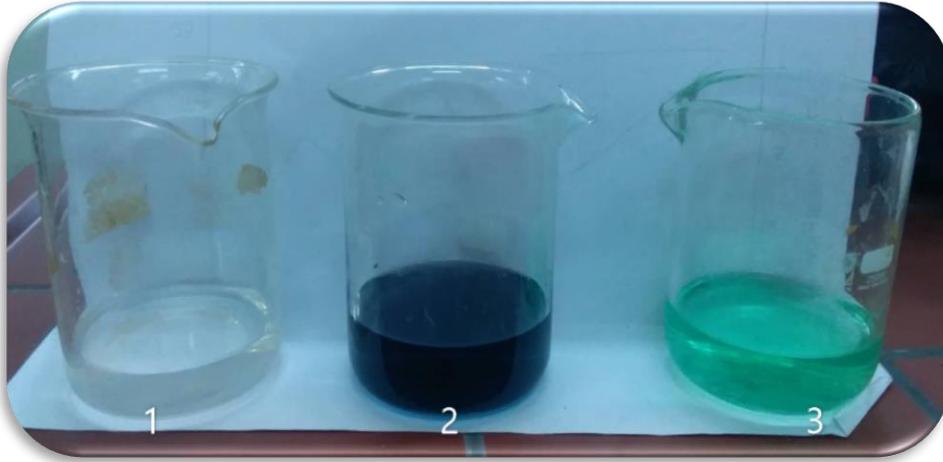
**Figure III.5 :acide citrique.**

L' avantage de cette méthode et former des poudre de grande homogénéité notre première étape est la dissolution des 4 poudres dans l'eau distillée afin d'obtenir 4 mélanges différents énumérés ci-dessous :

Mélange 1  $\longrightarrow$   $Sr(NO_3)_2$  + l'eau distillé.

Mélange 2  $\longrightarrow$   $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  + l'eau distillé.

Mélange 3  $\longrightarrow$   $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  + l'eau distillé.



**Figure III.6 :**Mélange 1 ,2 et 3 .

Mélange 4  $\longrightarrow$   $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  + l'eau distillé .



**Figure III.7: Mélange 4( acide citrique + l'eau distillé)**

Gouttes à gouttes , on ajoute le mélange 4 ( l'acide citrique + eau distillée ) au mélange (1+2+3) . La solution obtenue à une agitation thermique de  $T=80^\circ C$  , pendant une durée de 3h à 4h , jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (GEL) .



**Figure III.8: synthèse de méthode sol-gel .**

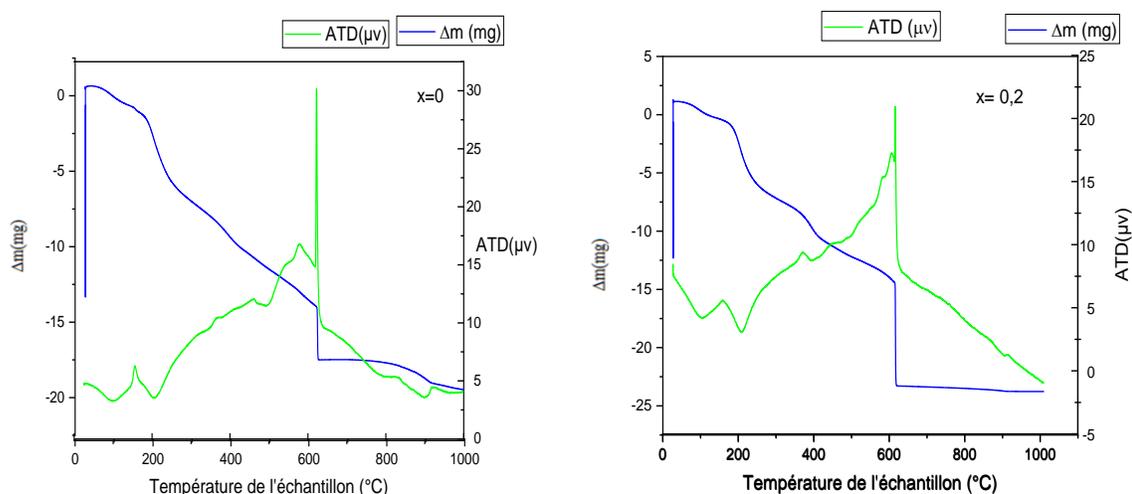
Le gel obtenu est séché dans une étuve à une température de **100° C** et pendant une durée de **24h** . Le précurseur obtenu est broyé , en suite calcine sous l'air pendant **6h** avec vitesse de chauffage **5° C /min** , à une température de **1000° C** .

### **III.3.Caractérisation physico-chimique des oxydes $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$**

#### **III.3.1. Analyse par thermogravimétrie et différentielle (ATG/ATD)**

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, le précurseur de  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  a été analysé par thermogravimétrie (A.T.G) et par analyse de température différentielle ( A.T.D ) respectivement . Sur un appareil de type Linseis 1600, sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de  $1000^\circ\text{C}$ , en utilisant une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C} / \text{min}$  on a analysé notre échantillon. Le résultat obtenu pour les deux composées [1]. $x=0$  et  $x=0,2$ .

précurseur élaboré dans le solvant l'eau est représenté sur la **figure III.9** .



**Figure III.9:** courbe ATD-ATG du précurseur  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0 - 0,2$ )

La perte de poids final étroite dans l'intervalle  $910^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  associée au pic endothermique à environ  $910^\circ\text{C}$  avec un plateau claire est attribué à la formation des phases cristallins pure  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0$  ;  $x=0,2$ ) de type pérovskite, conformément aux résultats de la diffraction des rayons X (Figure III.10) et l'analyse FT-IR (Figure III.13). Ce dernier pic endothermique attribuable à la formation de l'oxyde a également été trouvé pour  $\text{SrCrO}_3$  synthétisé par voie sol-gel [1, 2, 3].

### III.3.2. Analyse par diffraction des rayons X

#### III.3.2.1. Identification de la structure

Les spectres de diffraction de rayon X ont été obtenus par une radiation de  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,5406 \text{ \AA}$ ) d'un diffractomètre de type (X-Mini Flex 600 Rige Ku), l'analyse des spectres de diffraction a été faite à l'aide d'un logiciel X'pert Highscore plus qui nous permet de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations de structure, le balayage est dans la gamme :  $2\theta=20-80^\circ$  d'où le pas est  $0,03^\circ/\text{min}$ .

Après calcination sous  $1000^\circ\text{C}$  pendant 6h chaque échantillon de la pervskite  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  d'où ( $x=0$  ;  $0,1$  ;  $0,2$ ) on obtenu les spectres qui sont représentés sur la **figure III.10**

L'examen de la **figure III.10** montre un caractère monophasé des **Chromates**

$\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  sur une gamme de taux de substitution  $x$  allant 0-0,2. les raies de la phase type perovskites obtenues sont indexées sur la base d'une maille cubique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  en excellent accord avec la fiche ASTM (cart JCPDS-24-5834). ce résultat indique que la structure type perovskite est bien entretenue après substitution.

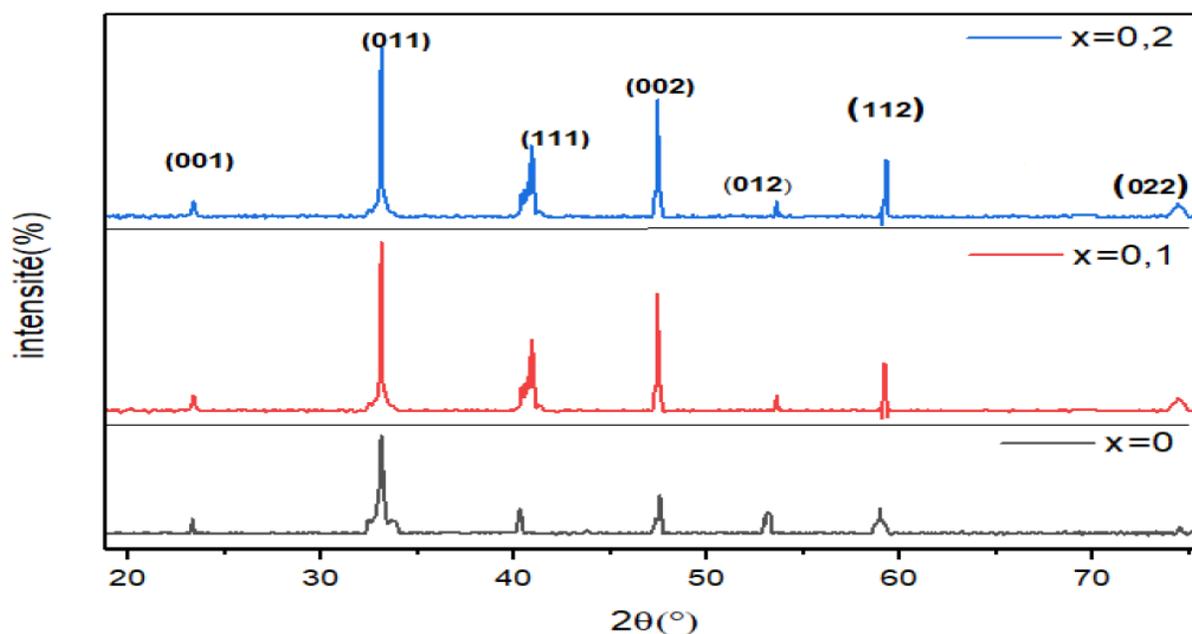


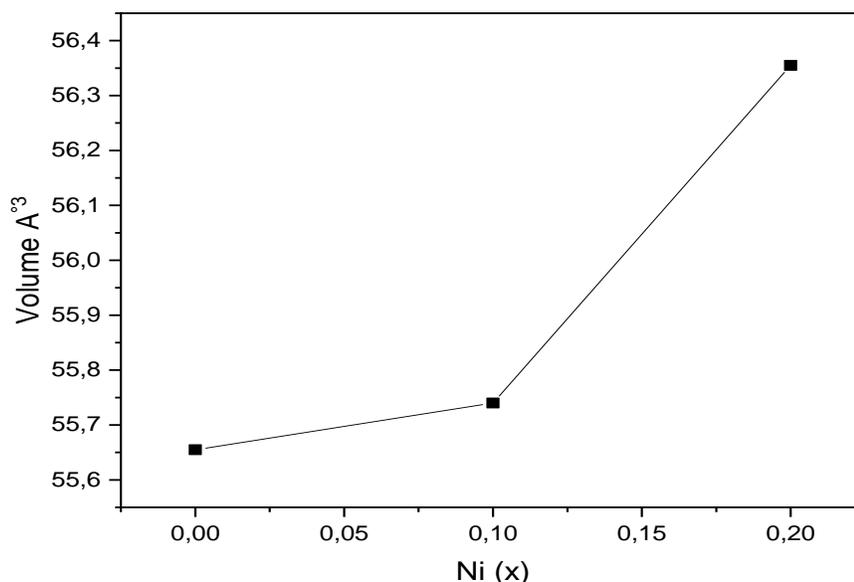
Figure III. 10: Diffractogrammes des oxydes  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.2$ ) calcinés à  $1000^\circ\text{C}$

Pour mettre en évidence l'influence du nickel sur l'état structural de  $\text{SrCrO}_3$ , nous avons calculé les paramètres de la maille des composées  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  à partir du programme Celrefverition 3.0. Les valeurs de ces paramètres sont reportées dans le **tableau III.4**.

Tableau III .4 : Paramètres cristallographiques des oxydes

Composition	Système cristallographique	Groupe d'espace	$a=b=c$ (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
$\text{SrCrO}_3$	Cubique	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	3,8180	55,655
$\text{SrCr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	Cubique	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	3,8190	55,742
$\text{SrCr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	Cubique	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	3,8200	56,355

Les données montrent que le volume des mailles augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel dans les structures cubique. Comme les paramètres de mailles augmentent en tant que tendance générale le volume augmente légèrement à mesure que la teneur en chrome diminue jusqu'à un niveau de substitution en nickel ( $x \leq 0.2$ ). (Voir **figure III.11**).



**Figure III.11 : Évolution du volume en fonction du taux de Nickel(x)**

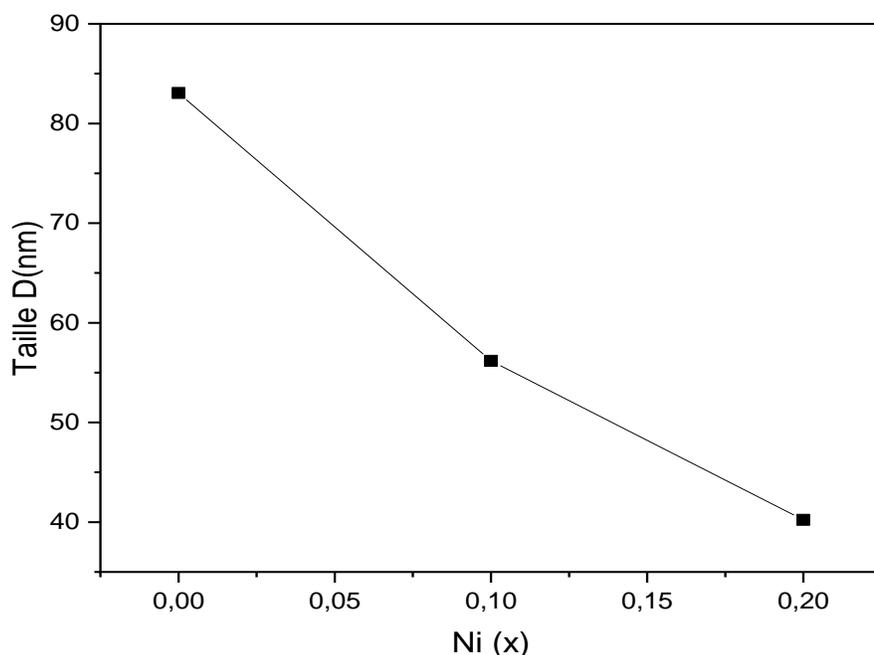
### III.3.2.2. Détermination de la taille des cristallites

Le **figure III.12**, montre l'évolution de la position de la raie la plus intense, de la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

**Tableau III.5: tailles moyennes des cristallites des oxydes  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$   $0 \leq x \leq 0,2$**

OXYDES	(011)		
	Position de la raie la plus intense. $2\theta(\text{Å})$	Largeur a mi-hauteur FWHM Net(Å)	Taille moyenne des cristallites D(nm)
$\text{SrCrO}_3$	33,1569	0,09984	83,0633
$\text{SrCr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	33,1260	0,1476	56,1815
$\text{SrCr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	33,989	0,2066	40,2286

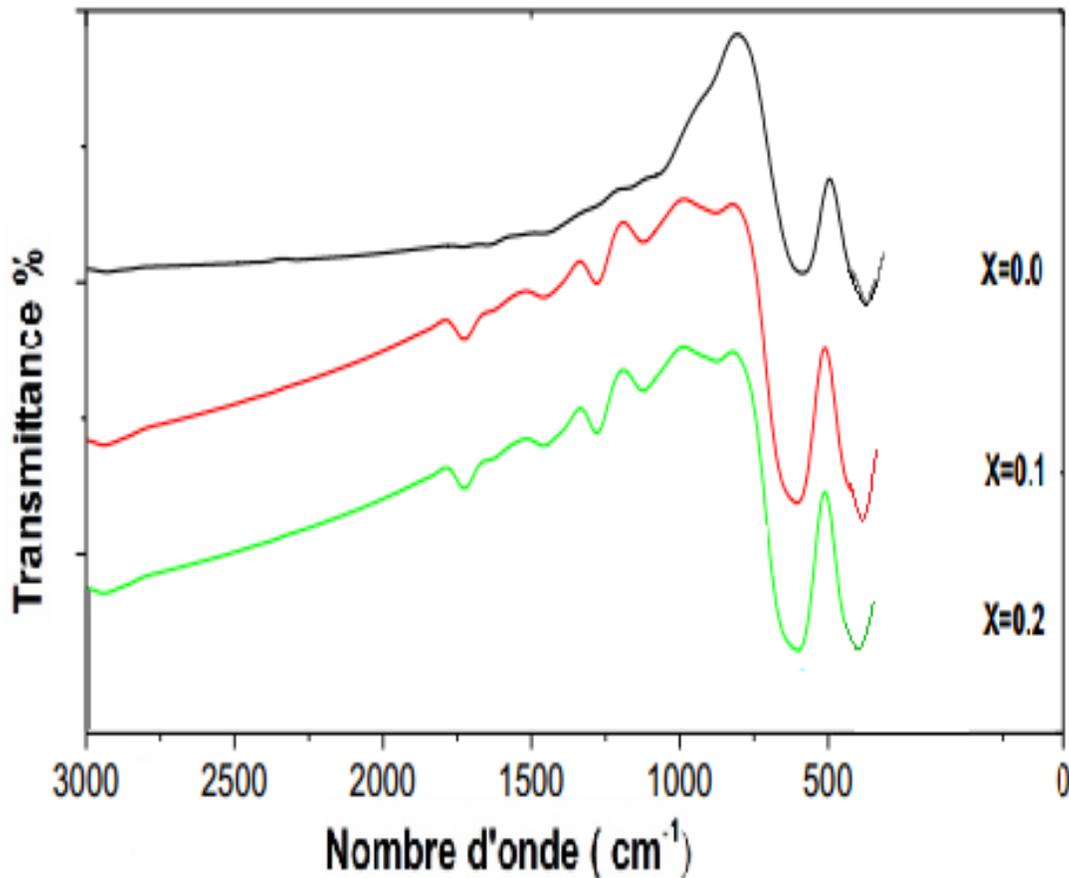
La taille des cristallites obtenues à partir DRX pour différentes compositions est présentée sur la **figure III.12**. Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 83,0633 à 56,1815 ; 40,2286 nm, indiquant une diminution de la taille moyenne de cristallite de la substitution partielle de Cr par Ni ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) dans le réseau pérovskite. Cette baisse étant plus marquée pour l'échantillon de  $\text{SrCr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ .



**Figure III.12 : Évolution de la taille de cristallite en fonction du taux de nickel (x).**

### III.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges en transmission relatives à l'oxyde  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) (**Figure III.13**) sont obtenus après une calcination à  $1000^\circ\text{C}/6$  h. Ils ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier FT-IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre  $400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg de l'échantillon pour 0,200g de KBr). [4]



**Figure III.13 : Spectre infrarouge des oxydes  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ )**

Ces spectres obtenus pour l'oxyde non dopé et les oxydes dopés sont de forme similaire. Ces spectres présentent deux bandes d'absorption situées à  $\sim 450$  et  $646 \text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à la vibration d'élongation des liaisons **Cr-O** [5] et anions nitrates résiduels [6] respectivement. Ces bandes se déplacent vers des nombres d'ondes plus courtes en augmentant la substitution du chrome par le nickel. La dépendance de la position de la bande en fonction de la teneur en nickel s'étend en parallèle avec les résultats observés dans les diagrammes de XRD.

### Référence

- [1] Makhloufi Sofiane" Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ " ,Thèse Doctorant de chimie , Université de Biskra ,2016.
- [2] Lynda DJOUDI"Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel",Thèse Doctorant de chimie , Université de Biskra ,2016.
- [3] Luis Ortega-San-Martin. published 18 December 2007. Microstrain Sensitivity of Orbital and Electronic Phase Separation in  $\text{SrCrO}_3$ . 99, 255-701.
- [4] ADAIKA Kaltoum"SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES  $\text{La Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ",Thèse Doctorant de chimie , Université de Biskra ,2015.
- [5] P.Tarte, "Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $\text{AlO}_4$  tetrahedra and  $\text{AlO}_6$  octahedra ” .
- [6] H. I. Hsiang, F. S. Yen and Y. H. Chang, "Effects of doping with La and Mn on the crystallite growth and phase transition of  $\text{BaTiO}_3$  powders", J. Mate. Sci., 31 2417-2424 ,1996.

# *Conclusion générale*

---

### Conclusion Générale :

Dans cette étude, notre contribution a porté sur la synthèse, la caractérisation structurale des oxydes pérovskite de formule  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ).

L'étude de l'effet de la substitution du chromate par le nickel dans le sous réseau B des oxydes  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ), obtenus par la méthode sol-gel a été réalisée et calcinés à  $1000^\circ\text{C}$ , puis on les caractérisés par plusieurs techniques (ATD-ATG, FTIR, DRX).

- L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) nous a permis, de déterminer le domaine de la température de calcination correspondante au passage de la forme complexée des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de  $1000^\circ\text{C}$ , de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.
- L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques, montre que la pérovskite  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) à partir de la température de calcination  $T=1000^\circ\text{C}$ . Tandis que de la phase pérovskite est améliorée avec l'augmentation de la température de calcination aussi bien que la taille des cristallites. La substitution du chrome par le nickel entraîne des diminutions de la taille des cristallite et augmentation le volume de la maille.
- L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) montre que deux bandes intenses observées vers  $450$  et  $646\text{cm}^{-1}$  pour les compositions  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre  $\text{MO}_6$  dans la pérovskites  $\text{ABO}_3$ .

Enfin tous ces résultats que nous venons de vous présenter, nous laisse envisager comme perspectives pour nos travaux, de poursuivre notre étude par d'autre mesure physique telle que la conductivité, la spectroscopie d'impédance, la surface spécifique, la micro texture, l'activité catalytique, photo catalytique et la voltamètre cyclique.

## المخلص

ركزت مساهمتنا في هذا العمل على تحضير أكسيد مختلطة من نوع البيروفسكيت  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  باستخدام الصول جال و دراسة تأثير الاستبدال في الشبكة الفرعية B على الخصائص الهيكلية للبيروفسكيت. تم فحص الخصائص الفيزيو-كيميائية باستعمال الأشعة السينية و مطيافية تحت الحمراء و التحليل الحراري . و قد مكنتنا الدراسة بالأشعة السينية على التعرف على شكل البيروفسكيت النقي للمركبات الصلبة  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  المكلسة في درجة  $1000\text{C}^\circ$  مدة 6 ساعات دون ظهور طور ثاني اثناء تشكل البيروفسكيت و كشفت الأشعة تحت الحمراء على اثنين من العصبية قوية لوحظت في  $450\text{-}646\text{cm}^{-1}$  للمركب البيروفسكيت ذات صلة بالمركب الثماني  $\text{MO}_6$  في البيروفسكيت  $\text{ABO}_3$

لكلمات المفتاحية: الأكاسيد المختلطة ، البيروفسكيت ، عملية صول الجل.

## Résumé

Dans ce travail , notre contribution a porté sur la synthèse des oxydes mixte de type pérovskite de formule  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0\text{-}0,2$ ) par la méthode sol-gel dite (aux-citrates) et d'étudier l'effet de la substitution dans le sous réseau B sur les caractéristique structurale de la pérovskite .les caractérisation physico-chimiques ont été examinées par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et ATD/ATG . l'étude par diffraction des rayon X , nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite pur avec une structure cubique les solides  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  calcinés à la température  $1000\text{C}^\circ$  pendant 6h sur une gamme de taux de substitution X allant de 0-0,2 sans phase secondaire détectable .l'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) montre que les deux bandes intenses observées vers **450** et **646  $\text{cm}^{-1}$**  pour les compositions  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre  $\text{MO}_6$  dans la pérovskite  $\text{ABO}_3$ .

Mots clés : Oxydes mixtes , pérovskite , procédé sol-gel .

## Abstract

In this work, our contribution has focused on the synthesis of the mixed oxides of perovskite-type of formula  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0\text{-}0.2$ ) by the sol-gel method called (to -citrates) and to study the effect of the substitution in the sub network has on the structural characteristics of the perovskite. the characterization Physico-chemical have been examined by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and ATD / ATG. the X-ray diffraction .the study by X-ray diffraction has allowed us to identify the formation of phase pure perovskite with a structure cubic  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  calcined at the temperature during 6h on a range of rates of substitution X ranging from 0-0,2 without secondary phase discoverable. The analysis by infrared spectroscopy (IR) shows that the two bands observed intense toward 450 and  $646\text{ cm}^{-1}$  for the compositions  $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  are related to the environment surrounding the octahedron  $\text{MO}_6$  in the perovskite  $\text{ABO}_3$ .

Key words: Mixed oxides, perovskite, sol-gel process.