

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Saad Dahlab, Blida 1

Laboratoire de recherche physico-chimique moléculaire et macromoléculaire



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de Fin d'Etudes en vue de l'obtention du Diplôme de Master en Chimie

Appliquée

Présenté par :

M^{lle} BOUKHTACHI Faiza

et

M^{lle} SAID Selma

**Préparation et caractérisations de matériaux oxydes type
pérovskites à base de nickel et d'alcalino-terreux.**

Soutenu le 19/10/2020, devant le jury composé de :

Mr A. AIT YAHIA	M.A.A	U.S.D.B 1	Président
Mme N. YAHY	M.A.A	U.S.D.B 1	Examinatrice
Mr A. BOULAHOUACHE	M.A.A	U.S.D.B 1	Directeur du mémoire
Mme N. SALHI	Professeur	U.S.D.B 1	Co- Directrice du mémoire

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé conjointement au laboratoire de recherches LPCMM du département de chimie de la Faculté des Sciences et au laboratoire du pavillon 5 de l'Université Blidaï sous la direction de Monsieur **A. Boulahouache** et Madame **N. Salhi**.*

*Nous sommes très reconnaissantes envers le Professeur **R. Belal** pour nous avoir accueillies au sein de son laboratoire et d'avoir mis tous l'équipement du laboratoire à notre disposition.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement Monsieur **A. Boulahouache** enseignant à l'Université Blidaï pour avoir accepté de diriger ce travail. Nous sommes très chanceuses de travailler avec lui car son enthousiasme, sa gentillesse et sa confiance ont été notre clé de notre réussite. Merci Monsieur **A. Boulahouache** pour toutes les longues discussions scientifiques fructueuses que vous nous avez accordées, pour votre disponibilité, pour tous vos précieux conseils et remarques qui nous ont tant aidées.*

*Nous aimerons adresser un immense merci à Madame **N. Salhi** notre co-directrice de mémoire pour nous avoir fait confiance. Nous avons beaucoup appris de ses compétences scientifiques et ses larges connaissances. Nous tenons aussi à la saluer pour son aide précieuse. Merci Madame pour toutes les discussions scientifiques, les moments pleins de rires et sourires et vos encouragements tout au long de la réalisation de notre travail.*

*Nous aimerions remercier également Monsieur **A. Aït Yahia** enseignant à l'Université Blidaï d'avoir accepté de présider ce jury.*

*Nous sommes très honorées que Madame **N. Yahia** Docteur à l'Université Blidaï ait accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.*

REMERCEMENTS

Un grand merci pour Messieurs S. Hammani, responsable du master Chimie appliquée et M. Kars pour leurs aides, leur disponibilité et leur bonne humeur.

Nos chaleureux remerciements vont également à tous les ingénieurs et les techniciens du laboratoire pédagogique du pavillon 5.

Un merci spécial pour l'équipe du laboratoire de recherche LPCMM en particulier K. Elacheache et T. Benfodil pour leur aide précieuse, leur gentillesse et leur professionnalisme.

Nos sincères remerciements vont aussi au centre CRAPC pour nous avoir facilité d'effectuer certaines analyses physiques.

Nous remercions chaleureusement F.Hadji, doctorant à l'Université de Biskra pour ses encouragements, ses conseils et son aide.

Nous voudrions remercier également nos familles respectives qui ont essuyées nos larmes lorsque nous pleurons, nous ont embrassées lorsque nous étions tristes, soutenues et supportées tout au long de notre carrière pour que nous puissions arriver à ce stade.

Merci à nos amis, pour votre sincérité, amitié, amour, soutien et pour tous les moments agréables et les merveilleux souvenirs.

DEDICACE

J'ai l'honneur de dédier ce travail réalisé grâce au bon Dieu, à mes chers parents qui m'ont donnée du courage et de l'espoir pour réussir et atteindre mon but. Je vous remercie pour tous vos sacrifices consentis tout au long de mon parcours scolaire.

Que Dieu vous protège, avec une longue vie pleine de joie et de bonheur. Que dieu m'appuie pour que je sois votre fierté et votre rêve tant espérés.

Je dédie aussi ce travail à mes adorables sœurs qui sont mon deuxième coup de main après mes parents, à mes beaux-frères Rabah et Ahmed et à mes chères petits neveu et nièce.

À mes collègues Selma, Rachda et chahrazed et à tous ceux qui me sont chers.

Boukhtachí Faíza

Grâce à Allah, je suis là aujourd'hui et je cherche toujours plus.

A mes chers parents, ma lumière dans le noir et mon remède de blessures, sans eux je n'aurais jamais pu être ce que je suis aujourd'hui. Grace à leurs sacrifices, amour, soutien et conseils je suis arrivée à ce stade et je continuerai à aller de l'avant

Qu'Allah vous protège. Je vous souhaite une longue vie pleine de bonheur.

Je dédie ce travail à ma sœur, mes petits frères et ma grande famille qui m'ont toujours soutenue.

*A mes âmes sœurs **Rokaïa, Omaïma, Chaïma, Kaouthar, Besma et Zahra**, à mes collègues en particulier **Faïza, Rachda et Chahrazed** et à tous ceux et celles qui me sont chers.*

Saïd Selma

تم تحضير سلسلة من مواد الهيكل المحددة من نوع بيروفسكايت ABO_3 بحيث $A : (Sr \text{ و } Ca, Mg) \text{ و } B : Ni$ ($MgNiO_3$ و $CaNiO_3$ و $SrNiO_3$) بواسطة طريقة صول-جل باستخدام حمض البروبيونيك كمذيب. كما وتم معالجتها حراريا عند درجات حرارة مختلفة: 750 درجة مئوية، 850 درجة مئوية و 900 درجة مئوية مع ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 3 درجات مئوية في الدقيقة الواحدة لمدة 4 ساعات و / أو 8 ساعات.

تم معاينتها بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF) وأطياف الأشعة السينية (DRX). وتم تقدير وتحديد حجم الجسيمات المختلفة بواسطة القانون التجريبي لديبي شيرير.

في حالتنا التجريبية كشف XRD عن مزيج من الأكاسيد للأنظمة المختلفة التي تم تصنيعها. كشف بيروفسكايت $MgNiO_3$ عن وجود أكسيد النيكل NiO ، أكسيد المغنيزيوم MgO وطور $MgNiO_2$ ذو فجوة. أما بالنسبة الى مادة $SrNiO_3$ فقد كشف التحليل عن وجود طور $SrNiO_3$ ذو فجوة في الغالب مع أكسيد النيكل NiO . وفي ما يخص $CaNiO_3$ لم يتم الكشف عن وجوده وتم الحصول على خليط من أكاسيد NiO و CaO .

تم الحصول على أحجام جسيمات الأكسيد بمقياس نانومتري.

الكلمات المفتاحية: بيروفسكايت، سول-جل، بيروفسكايت ذو فجوة، هيكل محدد، مغنيزيوم، كالسيوم، نيكل،

ستر ونسيوم.

Une série de matériaux à structure définie type pérovskites ABO_3 avec A:(Mg, Ca et Sr) et B : Ni ($MgNiO_3$, $CaNiO_3$ et $SrNiO_3$) ont été préparés via la méthode sol-gel en utilisant l'acide propionique comme solvant. Ces solides sont ensuite séchés puis calcinés à différentes températures : 750°C , 850°C et 900°C avec une montée en température de $3^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$ et un pallier de 4heures et/ou 8 heures.

Ces derniers ont été caractérisées par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX). La taille des particules des différentes phases identifiées a été estimées par la loi empirique de Debye Scherrer.

Dans nos conditions opératoires, la DRX a mis en évidence un mélange d'oxydes pour les différents systèmes synthétisés. La pérovskite $MgNiO_3$ a révélé la présence des phases NiO, MgO et une phase pérovskite lacunaire $MgNiO_2$. Le matériau $SrNiO_3$ a révélé la coexistence d'une phase lacunaire $SrNiO_3$ majoritaire avec l'oxyde de nickel NiO. La pérovskite $CaNiO_3$ n'a pas été détectée ; un mélange d'oxydes CaO et NiO est obtenu.

Des tailles des particules des phases oxydes de l'ordre du nanomètre ont été obtenues.

Mots clés : Pérovskite, sol-gel, pérovskite lacunaire, structure définie, nickel, strontium, magnésium, calcium.

A series of ABO_3 perovskite type defined structure materials with A: (Mg, Ca and Sr) and B: Ni ($MgNiO_3$, $CaNiO_3$ and $SrNiO_3$) were prepared by sol-gel method using propionic acid as a solvent. The solids were dried and calcined at different temperatures: 750°C , 850°C and 900°C with a temperature rise of $3^\circ\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$ for 4 hours and/or 8 hours.

These materials were characterized by Fourier Transformer Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD). The particle size of the materials were estimated by the empirical formula of Debye Scherrer.

Under our operating conditions, the XRD data revealed the presence of a mixture of oxides for synthesized materials. The $MgNiO_3$ perovskite revealed the presence of the NiO, MgO phases and a lacunar $MgNiO_2$ perovskite phase. The $SrNiO_3$ material revealed the coexistence of a predominant $SrNiO_3$ lacunar phase with nickel oxide NiO. Perovskite $CaNiO_3$ was not detected; a mixture of oxides CaO and NiO is obtained.

Particle sizes of the oxide close to nano scale were obtained.

Key-words: Perovskite, sol-gel, lacunar perovskite, defined structure, nickel, strontium, magnesium, calcium.

LISTE DES ABREVIATIONS

FG : Facteur de tolérance de Goldschmidt

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

PC : Photocatalyseur.

Mg-Ni-O 750°C/4h : Pérovskite MgNiO_3 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 750°C pendant 4h.

Mg-Ni-O 850°C/4h : Pérovskite MgNiO_3 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 850°C pendant 4h.

Mg-Ni-O 900°C/4h : Pérovskite MgNiO_3 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 900°C pendant 4h.

Mg-Ni-O 900°C/8h : Pérovskite MgNiO_3 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 900°C pendant 8h.

Ca-Ni-O 900°C/4h : Pérovskite CaNiO_3 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 900°C pendant 4h.

Ca-Ni-O 900°C/8h : Pérovskite CaNiO_3 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 900°C pendant 8h.

Sr-Ni-O 750°C/4h : Pérovskite SrNiO_3 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 750°C pendant 4h.

Sr-Ni-O 900°C/4h : Pérovskite SrNiO_3 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 900°C pendant 4h.

Sr-Ni-O 900°C/8h : Pérovskite SrNiO_3 préparé par le procédé sol-gel et calciné à 900°C pendant 8h.

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier.

DRX : Diffraction des Rayons X.

JCPDS : Joint Commette on Powder Diffraction Standards

INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques.	

Chapitre I : Etat de l'art

I. LES PEROVSKITES	3
I.1. Introduction	3
I.2. Structure	4
I.2.1. Structure idéale.....	4
I.2.2 Facteur de tolérance de Goldschmidt.....	6
I.3. Propriétés.....	7
I.3.1. Propriétés électriques	8
I.3.2. Propriétés Optiques	8
I.3.3. Propriétés catalytiques	8
I.4. Domaines d'application.....	9
II. ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE	9
II.1. Introduction	9
II.2. Principe de la photocatalyse	10
II.3. Réaction photocatalytique via la dégradation de l'eau pour la production d'hydrogène	11
Références bibliographiques.	

Chapitre II : Préparation des pérovskites

I. INTRODUCTION	13
II. REACTIONS A L'ETAT SOLIDE.....	13
II.1. Méthode céramique	13
III. REACTIONS A L'ETAT LIQUIDE	13
III.1. Synthèse par voie de co-précipitation.....	13
III.2. Synthèse par voie sol-gel.....	14
IV. PREPARATION DES PEROVSKITES	16
IV.1. Choix des précurseurs	16
IV.2. Préparation des pérovskites $MgNiO_3$, $CaNiO_3$ et $SrNiO_3$	17
IV.2.1. Calcul de la masse des sels précurseurs	17
IV.2.2. Description des étapes de préparation.....	18
Références bibliographiques.	

Chapitre III : Caractérisations physiques des pérovskites

I. Caractérisations des pérovskites 23

 I.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) 23

 I.2. Diffraction des rayons X (DRX) 26

 I.2.1. Interprétation des spectres 26

 I.2.2. Tailles des particules 31

Références bibliographiques.

CONCLUSION GENERALE ET PRESPECTIVES

CONCLUSION GENERALE 35

PRESPECTIVES..... 36

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont consacré leurs efforts au développement et à la recherche de nouveaux matériaux capables d'améliorer les performances dans la catalyse appliquée et utiles dans l'industrie. Par ailleurs, les oxydes mixtes type pérovskites sont considérés comme des matériaux très intéressants ayant attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs diverses propriétés remarquables garantissant leurs utilisations dans divers champs d'applications.

Les oxydes mixtes sont des composés inorganiques, constitués de deux ou plusieurs cations métalliques avec différents états d'oxydation [1]. Ces oxydes mixtes sont classés en trois grandes familles : pérovskites, spinelles et pyrochlores.

Les pérovskites simples sont des composés ioniques de formule générale ABO_3 où les sites A et B sont occupés par un seul type de cations [2].

Les structures cristallines de ces oxydes sont classées selon la valeur du facteur de tolérance que ce soit idéales ou distordues [3]. Leurs propriétés électriques dépendent fondamentalement de la configuration électronique des cations B tandis que leurs propriétés catalytiques dépendent essentiellement de la nature des cations A ou B et de leur état de valence [4].

Les oxydes pérovskites sont une classe très spéciale des matériaux. Leur utilisation dans des applications technologiques est liée principalement à leurs structures cristallines, leurs propriétés électriques, ferroélectriques, catalytiques, optiques et autres. Ces propriétés favorisent une stabilité chimique, thermique et une activité catalytique élevée [5]. Il est bien admis que les pérovskites peuvent être utilisées dans les mémoires non volatiles, capteurs ultrasoniques et les dispositifs piézoélectriques de surveillance et de sécurité [6]. De plus, elles sont utilisées pour générer l'hydrogène à partir d'eau et de méthane, elles sont aussi très répandues dans la dégradation des polluants organiques et à la conversion du dioxyde de carbone CO_2 en hydrocarbures [7].

Il est à noter que la méthode de synthèse des matériaux est un facteur clef pour obtenir des structures cristallines qui possèdent différentes propriétés. Il existe deux voies de synthèses, qui sont peu coûteuses en termes de réactifs et de techniques utilisées. L'une des voies est basée

sur la synthèse à l'état solide qui nécessite des températures élevées telle que la méthode céramique. L'autre voie repose sur la synthèse à l'état liquide à basses températures comme la méthode sol- gel et la co-précipitation [8].

Le présent travail est basé essentiellement sur la synthèse et caractérisations de matériaux oxydes mixtes à structure définie type pérovskite à base de nickel et d'alcalino-terreux en faisant varier la nature de ces derniers (Mg, Ca et Sr). L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence de la nature de l'alcalino-terreux sur les propriétés structurales de ces matériaux. Le processus de synthèse adopté est la méthode sol-gel.

Ce manuscrit du mémoire de master est composé de trois chapitres et s'articule de la façon suivante :

- ❖ Le premier chapitre présente l'état de l'art sur les oxydes mixtes à structure définie de type pérovskite et il est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à des généralités sur les pérovskites : définition, structure, propriétés et domaines d'applications. La deuxième partie détaille l'activité photocatalytique de la dégradation de l'eau pour l'obtention de l'hydrogène.
- ❖ Le deuxième chapitre porte sur les protocoles opératoires utilisés pour la synthèse des différentes pérovskites.
- ❖ Le troisième chapitre englobe les résultats obtenus des différentes caractérisations physiques ainsi que l'effet de la nature de l'alcalino-terreux sur les propriétés structurales des pérovskites.

- [1] T. Ishihara. Structure and Properties of Perovskite oxides. Chapitre dans *Perovskite Oxide For Solid Oxide Fuel Cells*, Fuel Cells and Hydrogen Energy, Springer Science, Business Media (2009) 1-16.
- [2] R. Benaïcha. Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Thèse de doctorat en Science (2018) Université de Biskra.
- [3] L. O. S. Martin. Introduction to Perovskites: A Historical Perspective. Chapitre dans *Revolution of Perovskite*, Materials Horizons : From Nature to Nanomaterials, Springer Nature Singapore (2020) 1-42.
- [4] G. Saracco, G. Scibilia et al. Methane combustion on Mg-doped LaCrO_3 perovskite catalysts . *Appl Catal* (1996) 229-244.
- [5] L.Simonot, F. Garin, G. Maire. A comparative study of LaCoO_3 , Co_3O_4 and $\text{LaCoO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$: I. Preparation, characterization and catalytic properties for the oxidation of CO. *Applied Catalysis B: Environmental* (1997) 167-179.
- [6] A. Boudali. Etude de propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des Pérovskites cubiques LaAlO_3 et XTiO_3 (X= Ca, Sr, Pb). Thèse de doctorat en physique (2011) Université d'Oran.
- [7] P. Kanhere , Z . Chen. A Review on Visible Light Active Perovskite - Based Photocatalysts . *Molecules* (2014) 19995–20022.
- [8] A.L. Sauvet , J . Fouletier. Catalytic properties of new anode materials for solid oxide fuel cells operated under methane at intermediary temperature. *Journal of Power Sources* (2001) 259-266.

Chapitre I
Etat de l'art

I. LES PEROVSKITES

I.1. Introduction

Au cours des dernières années, les oxydes mixtes ont attiré l'attention des chercheurs, et de nombreuses études ont été menées. De plus ils sont considérés comme une technologie stratégique et prometteuse pour le 21^{ème} siècle.

Les oxydes mixtes sont des composés inorganiques constitués de deux ou plusieurs cations métalliques différents liés avec des anions d'oxygènes. La variété de ces cations, leurs états d'oxydation, leurs rayons ioniques et le nombre de coordination conduisent à une variété de structures cristallographiques bien définies ayant diverses propriétés [1]. Les oxydes mixtes sont classés en trois grandes familles à structure bien définie :

- **Les pérovskites** : de formule générale ABO_3 où A est un gros cation et B un petit cation d'un métal de transition ex : $LaFeO_3$, $SrTiO_3$.
- **Les spinelles** : de formules générale AB_2O_4 où A et B sont souvent des éléments de métaux de transition ex : $NiAl_2O_4$, $MnCo_2O_4$.
- **Les pyrochlores** : de formule générale $A_2B_2O_7$: ex : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ [2].

Les pérovskites sont largement étudiées vu qu'elles possèdent une large gamme de composition et des propriétés remarquables telles que : une excellente stabilité chimique et une bonne résistance thermique [3]. Ces dernières rendent les structures pérovskites très attractives et prometteuses pour différents domaines d'applications notamment la photocatalyse, le reformage de méthane et les piles à combustible. Les pérovskites à structure définie sont classées en deux catégories :

- **Les pérovskites simples** : les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme $KNbO_3$, $LaFeO_3$, $CaTiO_3$...
- **Les pérovskites complexes** : les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme $Pb(Mg_{0.4}Nb_{0.6})O_3$, $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$, $(La_{0.8}Sr_{0.2})CoO_3$ [4].

La molécule ABO_3 d'une pérovskite simple comporte un cation A ayant un rayon atomique le plus élevé et un nombre de coordination égal à 12. Généralement ce cation peut être un alcalin (ex : Na^+ , Rb^+ , K^+ ...), un alcalino-terreux (ex : Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} ...) ou un lanthanide (terre rare) (ex : Sc^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} ...). Elle comporte aussi un cation B qui représente souvent un métal de transition (ex : Ti^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ni^{3+} ...) ayant le plus faible rayon atomique, la charge électronique la plus élevée et un nombre de coordination égal à 6 [5]. La figure 1

La structure pérovskite idéale présente une symétrie cubique de groupe d'espace $Pm3m$. Le cation A se trouve dans un environnement dodécaédrique d'atomes d'oxygènes et le cation B forme un empilement d'octaèdres avec ces derniers [7]. En effet, la maille est constituée d'un motif ABO_3 . La figure 3 illustre la structure cristalline idéale de la pérovskite $SrTiO_3$.

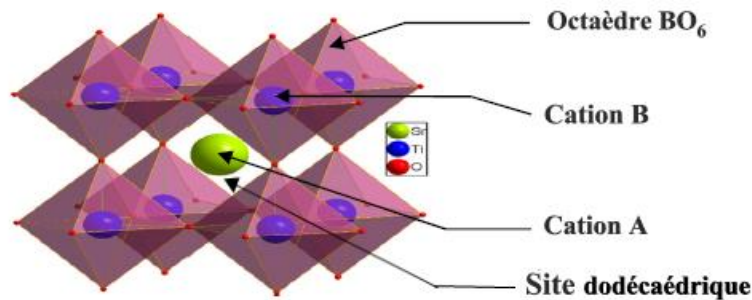


Figure 3 : Structure cubique idéale de la pérovskite $SrTiO_3$.

La symétrie cubique d'une pérovskite possède deux descriptions de structure cristalline caractérisées par la nature des cations d'origine (A ou B). Dans la première description, les cations A occupent les sommets, les cations B se trouvent au centre et les atomes d'oxygènes sur les faces [8]. Tandis que dans la seconde description, les cations A sont au centre du cube, les cations B sont aux sommets et les atomes d'oxygènes sont placés au milieu des arêtes du cube. Des empilements d'octaèdres BO_6 sont ainsi formés et liés entre eux par leurs sommets [9]. La figure 4 présente les deux descriptions.

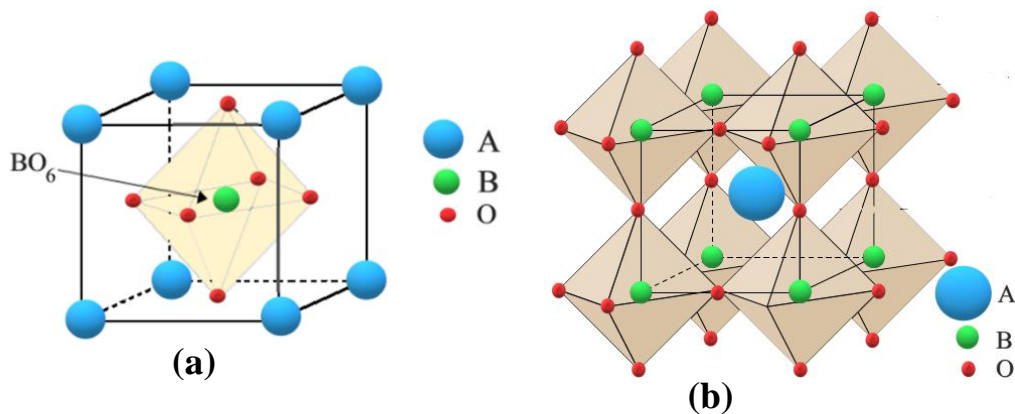


Figure 4 : Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 .

I.2.2 Facteur de tolérance de Goldschmidt

Les structures cristallines des pérovskites sont classées en groupes distincts selon la valeur du facteur de tolérance. Ce dernier permet de définir la stabilité et la nature de la structure qu'elle soit idéale ou distordue [10]. Le facteur de tolérance de Goldschmidt a été défini la première fois par Goldschmidt en 1926 et est exprimé par l'équation 1.

$$t_G = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (\text{Eq 1})$$

Où r_A , r_B et r_O représentent respectivement les rayons moyens des sites **A**, **B** et **O** [11].

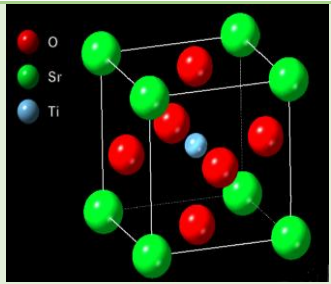
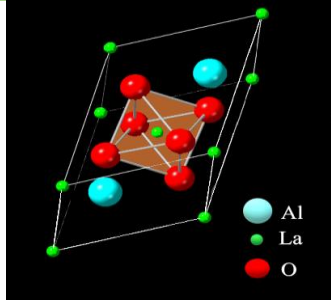
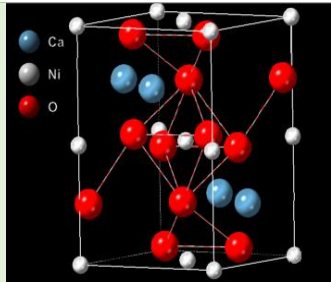
La structure pérovskite existe si $0.75 \leq t_G \leq 1$. La valeur du facteur de tolérance d'une structure pérovskite cubique idéale est égale à 1 [12]. Au sein de cette dernière se produit des distorsions de la structure, rotation et inclinaison de BO_6 suivant différentes directions cristallographiques [3-13] en raison de divers facteurs tels que la température. Cela conduit à des déformations rhomboédriques, orthorhombiques (les plus fréquemment rencontrées) et rarement tétraogonales et monocliniques [15]. Le tableau 1 regroupe certaines symétries de pérovskites et leurs facteurs de tolérances respectifs.

Tableau 1 : Différentes symétries de pérovskite en fonction de leurs groupes spatiaux et facteurs de tolérance t [2].

Symétrie observée	Groupe spatial	Valeur de t_G
Cubique	$Pm\bar{3}m$	$t_G=1$
Rhomboédrique	$\bar{R}\bar{3}c$	$0.9 < t_G < 1$
Orthorhombique	$Pbnm$	$0.85 < t_G < 0.9$

En revanche, certaines pérovskites sont des polymorphes. Nous citons à titre d'exemple la BaTiO_3 qui subit une distorsion rhomboédrique à 466°C puis orthorhombique à 551°C , tétraogonale à 666°C et enfin cubique [16]. Le tableau suivant récapitule certaines symétries de pérovskites ainsi que leurs paramètres de mailles.

Tableau 2 : Différentes symétries de pérovskites [17].

Symétrie observée	Pérovskite	Paramètres de maille	Structure dans l'espace
Cubique	NaTaO ₃ NaNbO ₃ SrTiO ₃ BaMnO ₃	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Rhomboédrique	LaAlO ₃ LaNiO ₃ BiFeO ₃ KNbO ₃	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \approx 60^\circ$	
Orthorhombique	GdFeO ₃ YFeO ₃ NdGaO ₃ CaTiO ₃	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tétraгонаle	BiAlO ₃ PbSnO ₃ BaTiO ₃ PdTiO ₃	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

I.3. Propriétés

Les matériaux à base de pérovskites possèdent une grande variété de propriétés (électriques, optiques et catalytiques). Ces dernières sont essentiellement liées à la structure cristalline, la nature des cations A et B et leurs configurations électroniques.

I.3.1 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des pérovskites varient considérablement. Elles dépendent principalement de la configuration électronique des ions et tiennent compte du nombre d'électrons de la couche (d) d'ions des sites B.

Nous pouvons citer à titre d'exemple l'oxyde LaAlO_3 qui présente des propriétés électriques d'isolant car la couche (d) des atomes B ne comporte pas d'électrons. En revanche, l'oxyde LaFeO_3 possède une conductivité électrique élevée car l'ion B contient des électrons dans la couche (d). Selon les données bibliographiques, la plupart des pérovskites ABO_3 sont des matériaux semi-conducteurs [18].

I.3.2 Propriétés Optiques

Les pérovskites possèdent d'excellentes propriétés optiques et photoluminescentes. Certaines d'entre elles ont des coefficients électro-optiques approximativement constants sous l'effet de la température. Les résultats obtenus par mesure des propriétés optiques de BaTiO_3 à diverses températures ont montré que l'indice de réfraction de cette pérovskite est une valeur presque constante (2,4 de 20°C à 90°C et atteint 2,46 à 120°C) [20].

Certains matériaux pérovskites présentent des caractéristiques d'absorption assez semblables comme le CaTiO_3 et SrTiO_3 [21]. Ce dernier peut être utilisé dans les détecteurs infrarouges à immersion optique [22].

I.3.3 Propriétés catalytiques

L'activité catalytique des pérovskites ABO_3 dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures dépend de la nature des ions du site B et de leurs états de valence. Cette activité peut être favorisée par des changements stœchiométriques du composé pendant l'acte catalytique. Par ailleurs, il est bien établi dans la littérature que les ions du site A semblent être catalytiquement inactifs [23].

Les pérovskites à base de nickel sont utilisées comme des catalyseurs dans la production du gaz de synthèse via le reformage du méthane et en particulier le reformage à la vapeur d'eau. Ces oxydes montrent une bonne activité catalytique avec un rendement en H_2 très appréciable [24]. De plus, certains matériaux pérovskites sont très répandus dans la dégradation des polluants organiques et à la séparation d'eau.

I.4. Domaines d'application

Les structures pérovskites sont utilisés dans divers domaines en raison de la stabilité de leur structure et leurs propriétés physico-chimique. Il est bien établi que les pérovskites ferroélectriques présentent de nombreuses applications en microélectronique tels que la réalisation de filtres et condensateurs. De telles propriétés peuvent être ajustées selon la composition du matériau [25]. De plus, ils sont utilisés dans les appareils de conversion d'énergie, appareils de diagnostic médical à ultrasons, détecteurs non destructifs à ultrasons, capteurs infrarouges pyroélectriques et capteurs magnétoélectriques [26]. D'autre part les oxydes pérovskites photoluminescents sont utilisés comme des scintillateurs, éclair à semi-conducteurs et écrans plasma [27].

De plus, il est rapporté dans la littérature que la pérovskite LaAlO_3 est employée comme substrat pour la croissance de couches minces des matériaux ferroélectriques pour l'élaboration de mémoires ferroélectriques de grande capacité de stockage (cartes mémoires) [28].

Les oxydes pérovskites peuvent être également utilisés comme : couches minces, applications au laser, détection électrochimique des alcools, mémoires non volatiles (pour les systèmes informatiques), actionneurs, transducteurs, revêtements de barrière thermique et piles à combustible [29].

L'activité de ces oxydes comme matériaux catalytiques semble être de loin meilleure que celle des autres matériaux. Les pérovskites à base de nickel sont utilisées comme des catalyseurs dans la production du gaz de synthèse via le reformage à vapeur du méthane. Elles sont également employées aussi pour traiter et éliminer l'acidité présente dans le diesel stocké pendant de longues périodes [30].

Les pérovskites semi-conductrices possèdent une bonne activité photocatalytique sous lumière visible et irradiation UV [31]. En effet, elles possèdent une large bande interdite qui assure une excellente absorption lumineuse [32]. A titre d'exemple l'efficacité de CaNiO_3 à décomposer certains colorants organiques atteint 98% [33].

II. ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE

II.1. Introduction

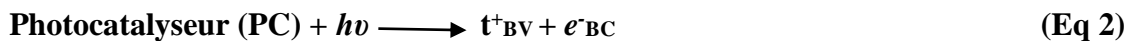
La photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation lumineuse de la surface d'un matériau semi-conducteur (photocatalyseur) [34].

Depuis 1969 lorsque la photoélectrolyse de l'eau a été découverte par Akira Fujishima, la communauté scientifique s'est intéressée à étudier l'activité photocatalytique et une large gamme de mécanismes photocatalytiques ont été ainsi proposés [35]. La photocatalyse est également une solution prometteuse pour produire une énergie propre, moins chère et renouvelable qui peut répondre aux besoins énergétiques mondiaux. Le fractionnement photocatalytique de l'eau [36], la conversion photocatalytique de CO₂ en combustibles [37] et la dégradation de composés organiques dans le traitement de l'eau [38] sont les mécanismes photocatalytiques les plus courants.

II.2. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Le concept repose sur l'absorption de photons d'une énergie fournie par un rayonnement par un matériau semi-conducteur (photocatalyseur) pour réaliser ou accélérer certaines réactions chimiques [38].

Les photocatalyseurs (semi-conducteurs) dont l'absorption de photons permet de générer un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction (séparées énergétiquement par une bande interdite appelée énergie de gap (E_g)). Une paire (électron /trou) se crée à la surface du photocatalyseur [39] (Eq 2).



La paire (électron /trou) permet donc la formation de radicaux libres susceptibles de réagir avec les espèces présentes dans le milieu via différents mécanismes [40-41]. Les électrons et les trous photo-générés peuvent se recombiner rapidement au sein ou à la surface du semi-conducteur conduisant à une perte d'énergie sous forme de chaleur ou de photons. Les électrons et les trous qui migrent vers la surface des semi-conducteurs sans recombinaison peuvent, respectivement, réduire et oxyder les réactifs adsorbés par les semi-conducteurs. Le principe de la photocatalyse est illustré dans la figure 5.

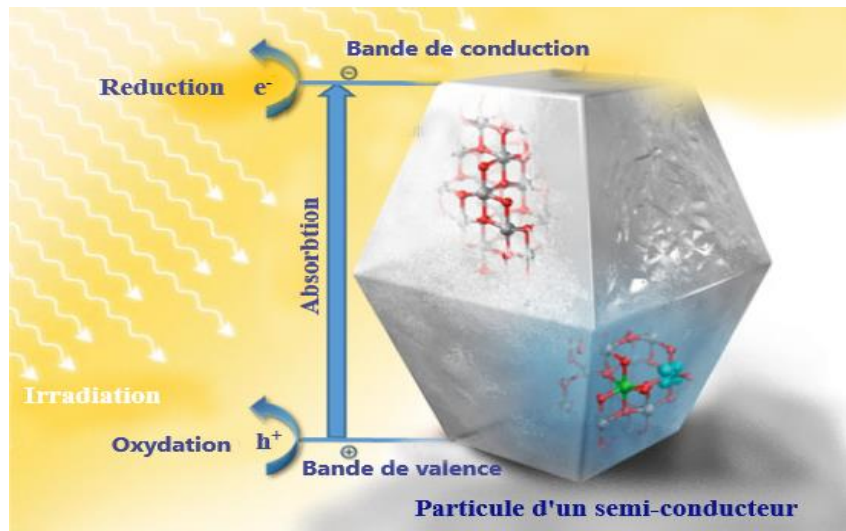


Figure 5 : Principe de la photocatalyse [42].

II.3. Réaction photocatalytique via la dégradation de l'eau pour la production d'hydrogène

La dégradation photocatalytique de l'eau est une méthode attrayante pour produire l'hydrogène. Cette méthode est un processus de division [43]. Lorsque la surface du photocatalyseur est irradiée par un rayonnement de longueur d'onde appropriée, des paires d'électrons et de trous sont photo-générées [44] comme illustré par l'équation 2. La réduction et l'oxydation sont généralement les mécanismes formés lors de la dégradation photocatalytique de l'eau pour la production d'hydrogène [45].

Une oxydation directe des molécules d'eau a lieu au niveau de la bande de valence [44]. De cette oxydation résulte la libération d'une molécule d'oxygène et de quatre protons d'hydrogènes [46] (Eq 3).



Les protons ainsi formés sautent vers la bande de conduction, vers les sites d'électrons photo-excités pour effectuer une réduction en formant des molécules d'hydrogènes [34] (Eq 4).



Le processus se fait selon l'équation globale suivante (Eq 5).



Le principe de la production d'hydrogène est illustré dans la figure ci-dessous.

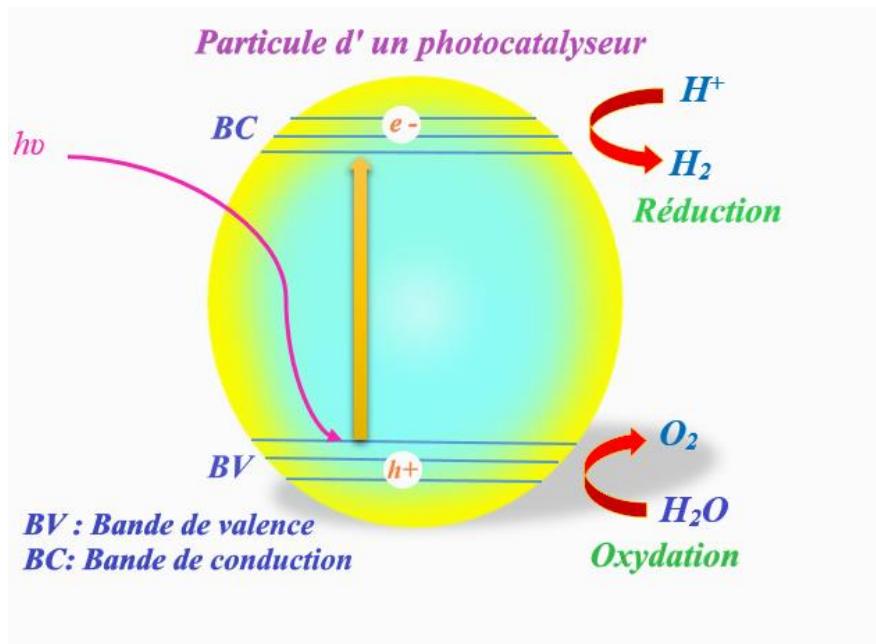


Figure 6 : Principe de la dégradation photocatalytique de l'eau.

- [1] T. Ishihara. Structure and Properties of Perovskite Oxides. Chapitre dans Perovskite Oxide For Solid Oxide Fuel Cells, Fuel Cells and Hydrogen Energy, Springer Science Business Media (2009)1-16.
- [2] R. Benaïcha. Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Thèse de doctorat en Science (2018), Université Mohamed Khider Biskra.
- [3] E. A. R. Assirey. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. Saudi Pharm (2019) 817-829.
- [4] J. Lelièvre. Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(A, A')(B)\text{O}_3$ et $(A, A')(BB')\text{O}_3$. Thèse de doctorat en Sciences en Matériaux céramiques et traitements de surface (2017), Université de Limoges France.
- [5] A. Bussmann-Holder. Perovskite oxides: a rich and fascinating crystal class family. Chapitre dans Pair Correlations in Many-Fermion Systems, Springer Science Business Media New York (1998) 63-73.
- [6] J P. Attfield. Perovskites. Dalton Trans (2015) 10541-10542.
- [7] J. Khelifi. Étude de l'effet du désordre cationique sur les propriétés physiques des manganites de type pérovskite de formule générale $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_{2/3}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1/3}\text{MnO}_3$. Thèse de doctorat en Physique (2014), Université de Sfax Tunisie.
- [8] J. Shi, L. Guo. ABO_3 -based photocatalysts for water splitting. Prog Nat Sci Mater Int (2012) 592-615.
- [9] M. Allain. Croissance et études de films minces et d'hétérostructures d'oxydes pérovskites réalisées par dépôt laser pulsé. Thèse de doctorat en Sciences en physique (2014), Université de Versailles Saint-Quentin.
- [10] L. O. S. Martin. Introduction to Perovskites : A Historical Perspective. Chapitre dans Revolution of Perovskite, Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials, Springer Nature Singapore (2020) 1-42.
- [11] V. M. Goldschmidt, T. Barth et al. Geochemische Verteilungsgesetz der elemente (VII). Skr Nor Vidensk Akad Oslo I, Mat Nature Klasse (1926) 1-117.
- [12] G. Tesquet. Etude de la réaction du Guerbet à partir de bioéthanol sur des oxydemixtes de type pérovskites. Thèse de doctorat en science (2013), Université de Lille.
- [13] N. Tsuda et al. Electronic conduction un oxide. Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [14] M. Baazaoui. Elaboration et Etude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskite. Thèse de doctorat en Physique (2012), Université de Monastir Tunisie.

- [15] C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, Chem. Rev 93 (1993) 1205.
- [16] C.J. Howard , H . T. Stokes. Structures and phase transitions in perovskites a group theoretical approach. Acta Cryst (2005) 93-111.
- [17] T. Ishihara. Inorganic perovskite oxides. Chapitre dans Springer Handbook of Electronic And Materials, Springer International Publishing (2017) 1405-1420.
- [18] N. Ramadass. ABO_a - Type Oxides - Their Structure and Properties-A Bird's Eye View. Materials Science and Engineering (1978) 231- 239.
- [19] H. Ohta, H. Hiramatsu. Fabrication, characterization, and modulation of functional Nanolayers. Nanoinformatics (2018) 207-35.
- [20] Y. Zhang, B. Feng, H.Hayashi et al. Thermoelectric phase diagram of the SrTiO₃-SrNbO₃ solid solution system. J. Appl. Phys. (2017) 121.
- [21] Z. Zhang, S. Gu, Y. Ding, F. Zhang, J. Jin. Determination of hydrogen Peroxide and glucose using a novel sensor platform based on Co_{0.4}Fe_{0.6}LaO₃ Nanoparticles. Microchim. Acta (2013) 1043-1049.
- [22] W. Jia, W .Xu , I. Rivera , A. Pérez , F. Fernández. Effects of compositional phase transitions on luminescence of Sr_{1-x}Ca_xTiO₃: Pr³⁺. Solid. Stat. Commun (2003) 153-157.
- [23] M. V. Patrakeev et al . Electron / hole and ion transport in La_{1-x}Sr_xFeO₃ à d. Solid State Chemistry (2003) 219-231.
- [24] N. Salhi et al. Hydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Methane on Ni catalysts Prepared by Impregnation Under Microwave Irradiation Heating. Applied Chemical Sciences Research (2017) 2328- 2827.
- [25] Y. Gautier , B. Pire. Pérovskites . Encyclopædia Universalis URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/perovskites/>.
- [26] V.W .Luiz. Structural and ferroelectric properties of Pb. Appl. Phys (2005) 875-880.
- [27] A.S.Shahraki , E.T. Nassaj, H. Sharifi. Origin of dielectric loss in Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ microwave ceramics. J. A. Ceram (2017) 1665-1676.
- [28] A. Boudali. Etude de propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des Pérovskites cubiques LaAlO₃ et XTiO₃ (X= Ca, Sr, Pb). Thèse de doctorat en Sciences en Physique (2011), Université d'Oran.
- [29] A.Ottochian , G.Dezanneau, C.Gilles. Influence of Isotropic and biaxial strain on proton conduction in Y-doped BaZrO₃: a reactive molecular dynamics study. J. Mater. Chem (2014)3127-3133.

- [30] R. L. Silva, J. C. S. Lima, A. Moura, G.C.G. Lima, A. Baptista. Remoção da Acidez Presente em Óleo Diesel Utilizando $MgNiO_3$ em Unidade piloto.
- [31] R. Gundeboina, V. Perala, V. Muga. Perovskite Material -Based Photocatalysts. Chapitre dans *Revolution of Perovskite, Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*, Springer Nature Singapore (2020) 251-287.
- [32] A.A. Aziz, K. H. Leong, L. C. Sim, P.F. Lim, P. Saravanan. Perovskite Oxide-Based Photocatalysts for Excellent Visible Light-Driven Photocatalysis and Energy Conversion. Chapitre dans *Plant Nanobionics, Nanotechnology in the Life Sciences*, R. Prasad, Springer Nature Switzerland (2019) 35-54.
- [33] X. Wang, L. Li, G. Ren. Etude sur la préparation du matériau photocatalytique $CaNiO_3$ par chauffage micro-ondes. *Journal de l'Université de Shenyang Ligong* (2009).
- [34] P. Kanhere, Z. Chen. A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts. *Molecules* (2014) 19995-20022.
- [35] A. Fujishima, H. Irie, K. Hashimoto. TiO_2 Photocatalysis : A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese journal of applied physics* (2005) 8269-8285.
- [36] T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece et al. Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds. *Chemical Reviews* (2010) 6474-6502.
- [37] M. Tahir, N. Saidina. Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2013) 560-579.
- [38] S. Lacombe, T.H. Thi, C. Guillard. La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *L'actualité Chimique* (2007) 308-309.
- [39] D.W. Bahnemann, M. R. Hoffmann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* (1995) 69-96.
- [40] R. Degraeve. Etude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène : Application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique. Thèse de doctorat en Dynamique des fluides (2015), Université de Toulouse France.
- [41] R. Gundeboina, V. Perala, V. Muga. Perovskite Material-Based Photocatalysts. Chapitre dans *Revolution of Perovskite, Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*, Springer Nature Singapore (2020) 251-287.
- [42] J. Csaba, R. Krishnan, T. Abegayl. Photocatalytic activity of inorganic semiconductor surfaces: myths, hype, and reality. *J. Phys. Chem. Lett* (2015) 139-147.

- [43] A. Li , C. Li, F.Fan , J.Yang. Enhancing charge separation on high symmetry SrTiO₃ exposed with anisotropic facets for photocatalytic water splitting. Energy et Environmental Science (2016) .
- [44] D. R. Klug , J. R. Durrant, J. Tang. Mechanism of Photocatalytic Water Splitting in TiO₂. Reaction of Water with Photoholes , Importance of Charge Carrier Dynamics and Evidence for Four - Hole Chemistry. J. A. Chem. Soc (2008) 13885-13891.
- [45] B. Jin , C. Saint et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water research (2010) 2997-3027.
- [46] K. Maedaa. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles : History and recent developments. Journal of Photochemistry and Photobiology. (2011) 237-268.

Chapitre II
Préparation des
pérovskites

I. Introduction

Diverses méthodes de synthèse des pérovskites sont rapportées dans la littérature. La sélection d'une méthode de préparation appropriée est une condition indispensable pour avoir un matériau catalytique ayant des propriétés physico-chimiques très recherchées.

Les méthodes de synthèses de ces matériaux peuvent être soit des réactions à l'état solide ou des réactions à l'état liquide « chimie douce ».

Les synthèses à l'état solide dites méthodes céramiques sont basées essentiellement sur le principe de la calcination et le broyage des précurseurs pour produire des phases pures. Néanmoins ces techniques produisent des oxydes avec une faible surface spécifiques liée à la haute température de calcination souvent supérieure à 1000°C [1].

En revanche, les méthodes de synthèse par réaction à l'état liquide ont lieu à basses températures comme les procédés par la voie sol-gel, Co-précipitation, imprégnation ... etc.

II. Réactions à l'état solide

II.1. Méthode céramique

La méthode céramique permet d'obtenir des matériaux cristallisés après broyage des précurseurs introduits en quantités stœchiométriques et les précurseurs habituellement utilisés sont des (acétates, nitrates, oxydes ...). Toutefois, les températures de calcination requises sont très élevées dans un domaine (800- 1000°C). Les pérovskites pures obtenues via cette méthode présentent une faible surface spécifique [2].

Néanmoins et selon la littérature, la méthode céramique présente certains inconvénients [3].

- ❖ Elle demande des températures très élevées nécessitant des énergies élevées.
- ❖ Le produit final n'est pas toujours homogène.
- ❖ Elle conduit à des matériaux avec de faibles surfaces spécifiques.

III. Réactions à l'état liquide

III.1. Synthèse par voie de co-précipitation

La co-précipitation est l'une des méthodes de synthèse les plus anciennes dans la préparation des oxydes (pérovskites) par voie chimique. Cette méthode permet l'obtention des composés homogènes et de contrôler la taille des grains [1-4].

Le principe de cette méthode repose sur la dissolution des sels précurseurs métalliques qui occuperont un site A ou B de la structure pérovskite (nitrates, sulfates, ou acétate) en solution aqueuse. Les espèces issues de cette solution sont précipitées via l'ajout d'une base sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde.

Il est admis dans la littérature que l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH) ou l'ammoniaque (NH₃) sont souvent utilisés comme des agents précipitants [4]. Une fois que le précipité est filtré, il subit un lavage pour casser les agglomérats. Après un séchage, un traitement thermique permet l'obtention d'une phase pure d'oxydes. La taille moyenne des grains est à l'échelle nanométrique [5]. Cette technique de synthèse peut se décomposer en plusieurs opérations unitaires telles que décrites dans la figure III.1.

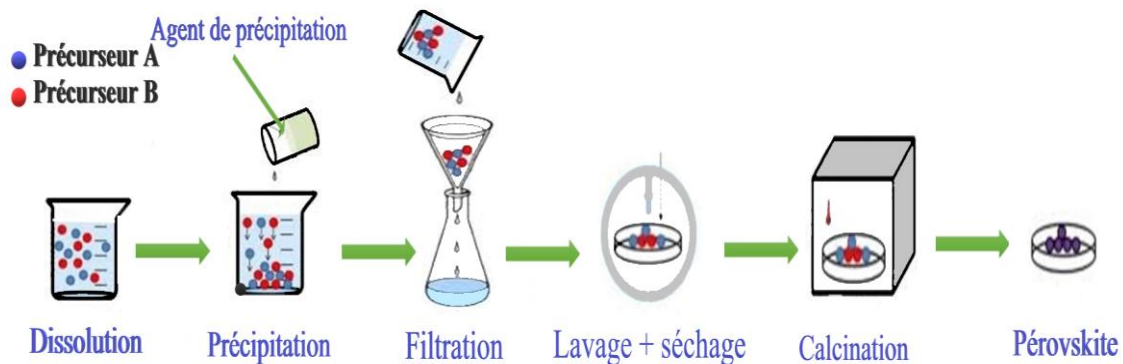


Figure 1 : Différentes étapes de synthèse d'une pérovskite par la méthode de co-précipitation.

Il est à noter que le contrôle du pH, le temps d'agitation, l'ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique et le contrôle de la température ambiante peuvent contrôler les paramètres chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physiques (granulométrie, forme des grains) [6].

III.2. Synthèse par voie sol-gel

Le procédé sol gel est un processus chimique couramment utilisé dans le domaine de recherche pour former des matériaux fins avec une bonne cristallinité. Le chimiste Ebelmen était le premier à l'avoir utilisé [7]. Ce procédé est simple, à faible coût, nécessite des températures basses et permet un contrôle précis de la composition et la microstructure au niveau moléculaire [8].

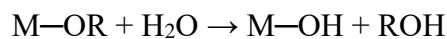
Le procédé sol-gel, correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Où le « sol » est une dispersion dans un liquide de particules colloïdales en suspension dans un solvant. La taille de ces particules est à l'échelle nanométrique de l'ordre (1-100 nm).

Le « gel » est une structure solide étendue dans un milieu fluide ou liquide, donc un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé afin d'obtenir un gel [9]. Cette méthode consiste à mettre en jeu un sol qui évolue vers un gel via un processus de gélification [10].

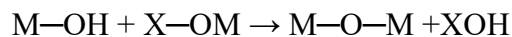
Le principe de cette méthode consiste à disperser des précurseurs tels que les sels métalliques nitrates, sulfates ou des chlorures dans un solvant organique pour former un réseau d'oxyde [11].

Cette méthode est composée de plusieurs étapes unitaires : formation d'une solution colloïdale par hydrolyse via condensation des particules de sol en un réseau tridimensionnel (3D) formant un gel, un vieillissement puis un séchage. Elle se déroule via les deux réactions suivantes [12] :

❖ Hydrolyse :



❖ Condensation :



Où : **M= métal.** **X=H.** **R=groupement alkyl.**

La nature du produit formé par cette méthode dépend principalement du mode de séchage du gel. Le séchage lent conduit à des matériaux denses, le séchage conventionnel produit des poudres et le séchage supercritique permet d'obtenir des aérogels [13]. La figure suivante récapitule les principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

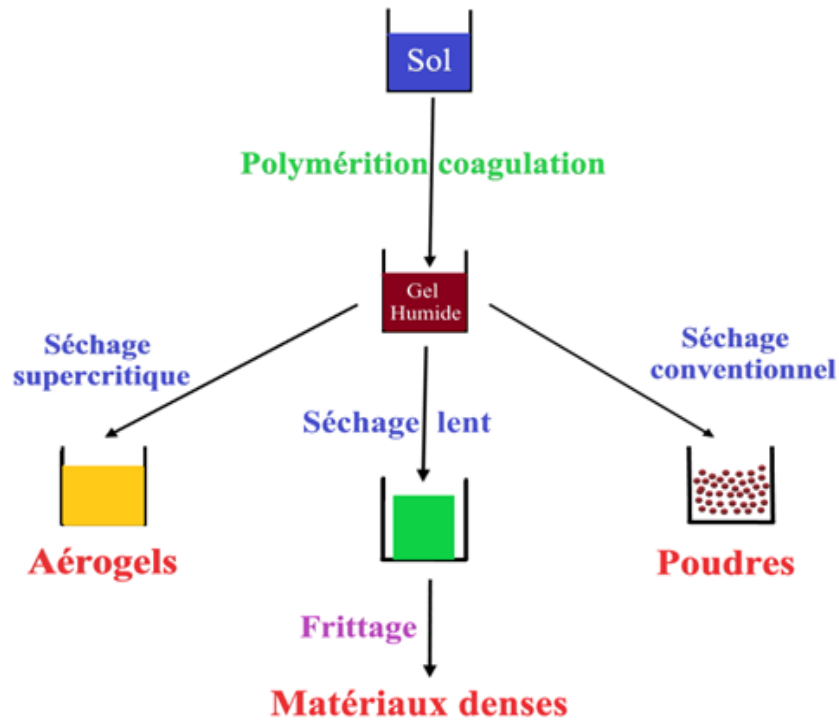


Figure 2 : Les principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

IV. Préparation des pérovskites

Dans la présente étude, nous nous sommes particulièrement intéressées à la préparation par voie sol-gel de matériaux oxydes mixtes à structure définie type pérovskites ABO_3 où A représenté un alcalino-terreux : (Mg, Ca et Sr) et B: Ni.

IV.1. Choix des précurseurs

Pour la synthèse des différentes pérovskites, nous avons utilisé l'acide propionique et l'acide citrique comme solvants et les sels précurseurs métalliques sous forme de nitrates. Le tableau 3 récapitule les caractéristiques physiques de ces derniers.

Tableau 1 : Caractéristiques des sels précurseurs métalliques utilisés dans la préparation des pérovskites.

Sel précurseur	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Etat et aspect physique	fusion °C	Toxicité expérimentale
Nitrate de Magnésium	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	256.41	Solide blanc	88.9	Irritant
Nitrate de Calcium	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	236.091	Solide blanc	46	Irritant
Nitrate de strontium	Sr(NO ₃) ₂	211.630	Solide blanc	570	Irritant
Nitrate de nickel	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	290.81	Solide vert	56	Irritant

IV.2. Préparation des pérovskites MgNiO₃, CaNiO₃ et SrNiO₃

IV.2.1. Calcul de la masse des sels précurseurs

A titre d'exemple, nous avons détaillé ci-dessous les calculs des masses des sels précurseurs nécessaires pour obtenir 15 g de la pérovskite MgNiO₃ :

❖ Pérovskite MgNiO₃



$$M_{\text{MgNiO}_3} = M(\text{Mg}) + M(\text{Ni}) + 3M(\text{O})$$

$$M_{\text{MgNiO}_3} = 24.305 + 58.693 + 48$$

$$M_{\text{MgNiO}_3} = 130.998 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{MgNiO}_3} = \frac{m}{M} = \frac{15}{130.998} = 0.1145 \text{ mol}$$

$$n_{\text{MgNiO}_3} = 0.1145 \text{ mol}$$

• Nitrate de Magnesium Mg(NO₃)₂.6H₂O

$$M_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = M(\text{Mg}) + 2M(\text{N}) + 6M(\text{O}) + 6M(\text{H}_2\text{O})$$

$$M_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 24.305 + 28 + 96 + 108$$

$$M_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 256.305 \text{ g/mol}$$

$$m = M \times n = 256.305 \times 0.1145$$

$$m = 29.347 \text{ g}$$

- Nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = M(\text{Ni}) + 2M(\text{N}) + 6M(\text{O}) + 6M(\text{H}_2\text{O})$$

$$M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 58.69 + 28 + 96 + 108$$

$$M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 290.69 \text{ g/mol}$$

$$m = M \times n = 290.69 \times 0.1145$$

$$m = 33.284 \text{ g}$$

Le tableau suivant récapitule les masses des sels précurseurs nécessaires pour obtenir 15 g de pérovskites MgNiO_3 , CaNiO_3 et SrNiO_3 .

Tableau 2 : Masses des précurseurs nécessaires dans la préparation des pérovskites.

Pérovskite	Sel précurseur	Masse nécessaire (g)
Mg NiO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29.35
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	33.28
CaNiO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24.11
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29.69
SrNiO_3	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	16.33
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22.45

IV.2.2. Description des étapes de préparation

❖ Pérovskite MgNiO_3

Des quantités adéquates de sels précurseurs $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été préalablement séchés à l'étuve thermostatée pendant une nuit puis dissous séparément dans un volume d'acide propionique et mis sous une agitation vigoureuse. Après dissolution totale, les solutions obtenues de nitrates de nickel et de magnésium ont été mélangées. Le mélange obtenu est appelé « sol ». Afin d'assurer une évaporation totale du solvant, nous avons augmenté la température de chauffage tout en maintenant l'agitation. Afin d'accélérer le processus d'évaporation, le sol a été réparti dans deux béciers et maintenus toujours sous évaporation. Un dégagement de vapeurs rousses relatives au départ des composés NO_x est alors observé. Une résine verte se forme appelée « gel ». Un volume d'azote liquide est ajouté pour solidifier le gel et faciliter sa récupération et minimiser ainsi la perte de masse.

Les cristaux obtenus de couleur verdâtre sont transvasés dans des creusets en porcelaine puis calcinés dans un four à moufle à $T=750^{\circ}\text{C}$ avec une montée en température de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ suivie d'un pallier de quatre heures (4h). Afin d'assurer une bonne homogénéité du matériau final, nous avons procédé à un re-broyage pendant une heure avant de subir un traitement thermique à 850°C puis 900°C avec une rampe de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ suivie d'un pallier de 4h puis 8h.

❖ Pérovskite CaNiO_3

Pour la préparation de la pérovskite CaNiO_3 , nous avons utilisé les mêmes étapes que celles citées précédemment. Les sels précurseurs $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été séchés à l'étuve pendant une nuit. Comme première étape, ces sels préalablement pesés avec des quantités de masse dans des proportions stœchiométriques ont été dissous dans un volume d'acide propionique et mis sous une agitation vigoureuse.

Après dissolution complète, les solutions des sels obtenues ont été mélangées. Après agitation vigoureuse, un mélange homogène de couleur verdâtre appelé «sol » est obtenu. De même, nous avons augmenté la température sous une agitation, pour accélérer le processus d'évaporation de l'acide propionique. Après évaporation totale du solvant, un gel de couleur verdâtre se forme. Le gel obtenu est calciné à $T=900^{\circ}\text{C}$ avec une rampe de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ suivie d'un pallier de quatre heures 4h puis 8h.

❖ Pérovskite SrNiO_3

Pour la préparation de cet oxyde et vu que les nitrates de strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ne sont pas solubles dans l'acide propionique même après 72h de chauffage, nous avons remplacé ce dernier par l'acide citrique. Les sels précurseurs $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été séchés à l'étuve thermostatée pendant une nuit. Pour cela, 16.33 g de nitrate de strontium et 22.45 g de nitrate de nickel ont été dissous séparément à l'ambiante dans un petit volume d'eau bidistillée. Les solutions ainsi obtenues sont ensuite mélangées avec une solution d'acide citrique 22.33g. Après homogénéisation, la solution finale est mise sous agitation jusqu'à évaporation totale du solvant et obtention d'un gel vert.

Le gel ainsi obtenu est solidifié en rajoutant de l'azote liquide puis calciné dans un four à moufle à 750°C et 900°C avec une montée en température de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ suivie d'un pallier de quatre heures de 4h puis 8h.

Les figures suivantes représentent les protocoles opératoires de préparation des pérovskites.

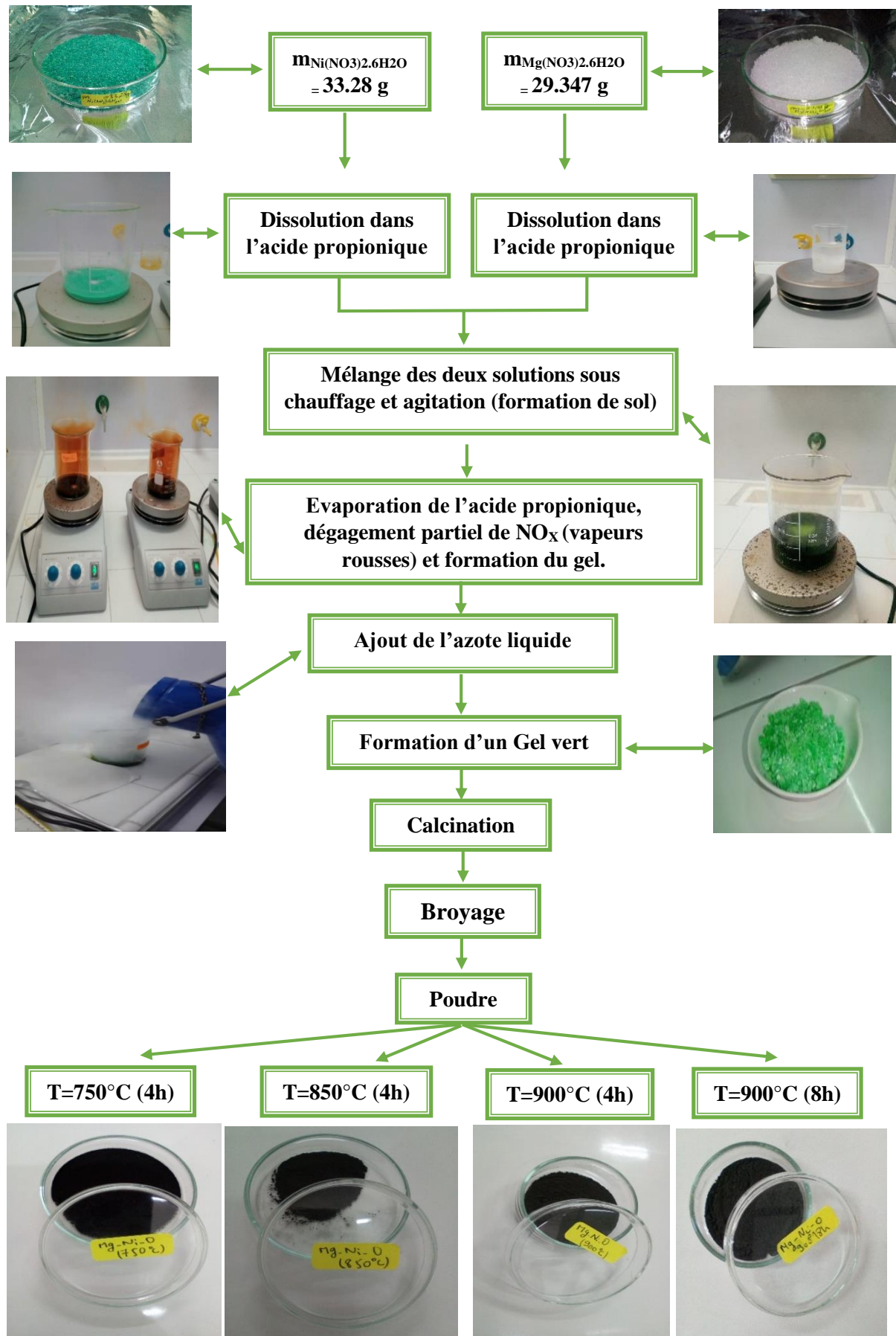


Figure 3 : Protocole opératoire de synthèse de la pérovskite MgNiO₃.

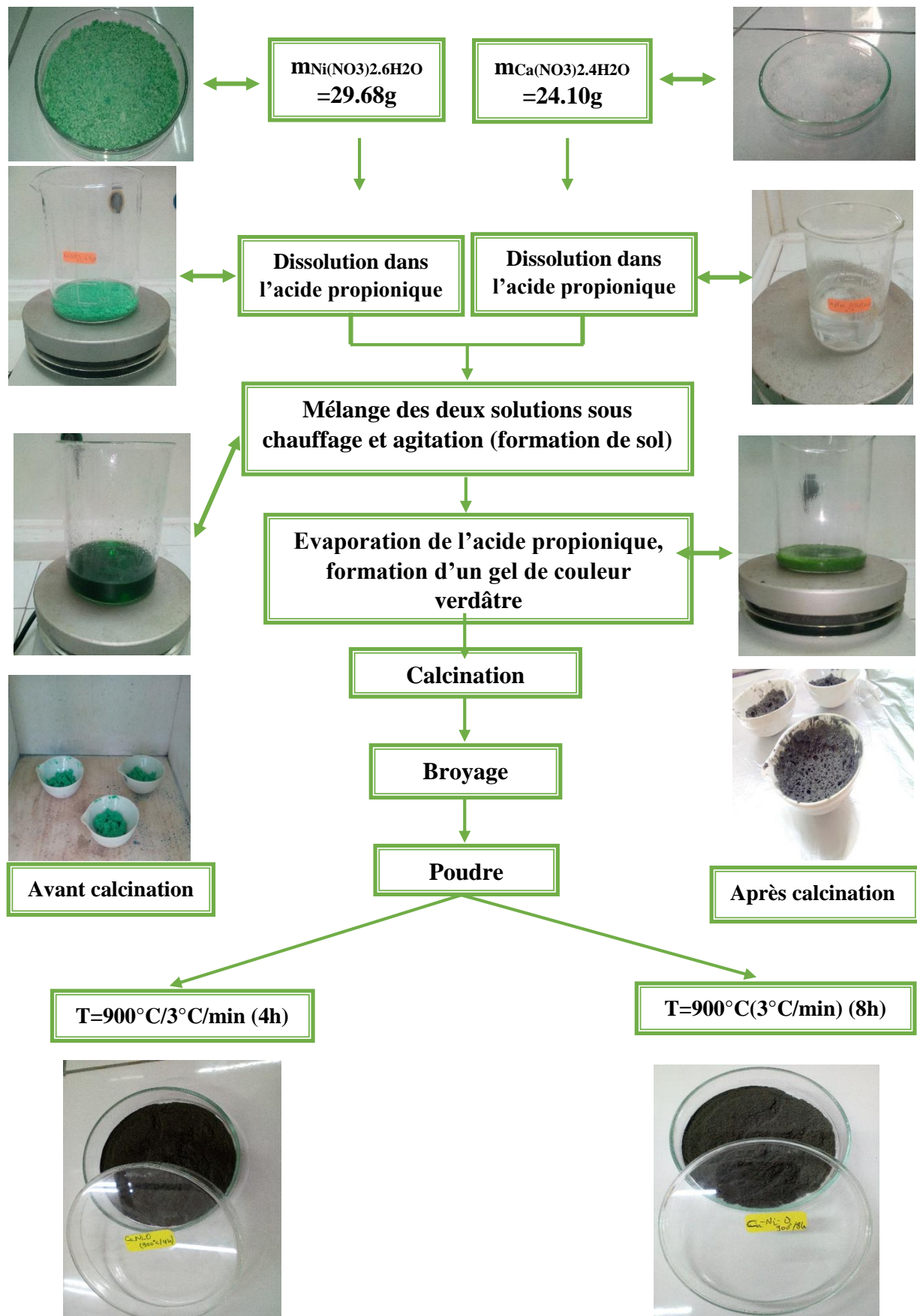


Figure 4 : Protocole opératoire de synthèse de la pérovskite CaNiO_3 .

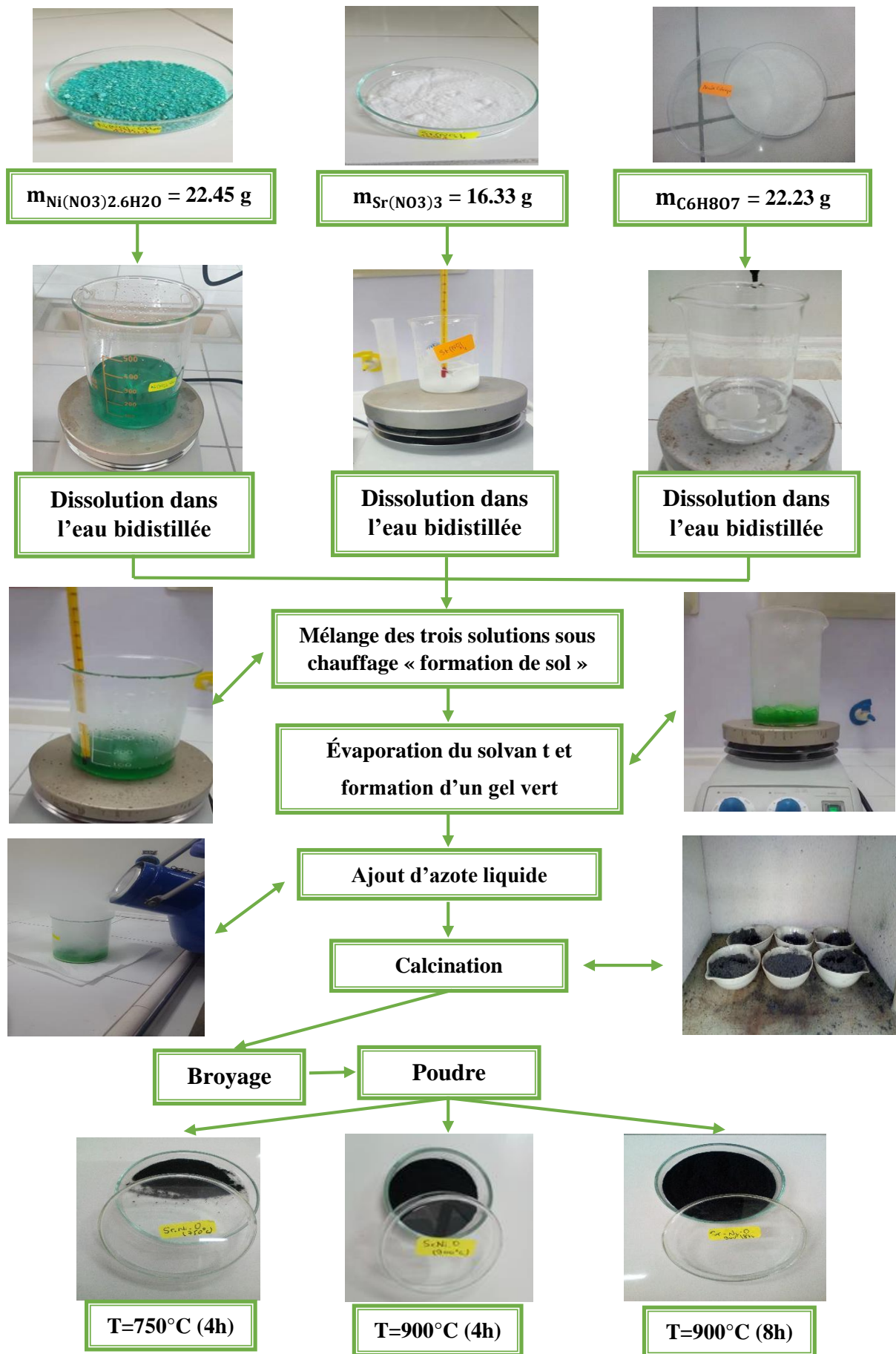


Figure 5 : Protocole opératoire de synthèse de la pérovskite SrNiO_3

- [1] R. Benaïcha. Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Thèse de doctorat en Science (2018) Université Mohamed Khider-Biskra.
- [2] D.Sellam. Conversion du méthane sur des catalyseurs à base de pérovskite. Thèse de Doctorat en Science (2012) Université de Tizi Ouzou.
- [3] M.Abba. Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y [\text{Zr}_x \text{Ti}_z (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} \text{O}_3$. Thèse de doctorat en science (2013) Université Mohamed Khider-Biskra.
- [4] A.A. Aziz. Perovskite Oxid-Based Photocatalysts for Excellent Visible Light–Driven Photocatalysis and Energy Conversion. Chapitre dans *Plant Nanobionics, Nanotechnology in the Life Sciences*, Springer Nature Switzerland (2019)35-54 .
- [5] Q. Nghi Pham. Elaboration et caractérisation d’oxydes pérovskites pour capteurs de pH- Etude du mécanisme de fonctionnement de ces capteurs. Thèse de doctorat en Science (2006) Université de Maine (France).
- [6] R.E.G. Van Hal et al. A general model to describe the electrostatic at electrolyte oxide interfaces potential. *Advances in Colloid and Interface Science* (1996) 31-62.
- [7] H.Schmidt. Considérations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies.*J Sol-Gel Sci Technol* (2006).
- [8] X.Guo , Q. Zhang. Synthesis and application of several sol–gel- derived Materials via sol–gel process combining with other technologies: a review. *J Sol-Gel Sci Technol* (2016) 328–358.
- [9] E. Berrier. Elaboration par voie sol-gel et étude structurale de verres de silice destinés à la fabrication de fibres microstructurées. Thèse de doctorat en Science (2005), Université de Lille (France).
- [10] **Site web :** <http://www.icmpe.cnrs.fr/>.
- [11] M. Kakihana Sol - Gel Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. *J of Sol-Gel Science and Technology* (1996)7-55.
- [12] D. Lončarević , Ž. Čupić. The perspective of using nanocatalysts in the environmental requirements and energy needs of industry.Chapitre dans *Industrial Applications of Nanomaterials*. Elsevier (2019) 91-122.
- [13] H. Medjdoul, Z. Ouali. Préparations et caractérisations physico- chimiques de Matériaux à structure définie spinelle. Mémoire de Master en Chimie Appliquée (2019), Université de Saad Dahlab Blida 1.

Chapitre III

*Caractérisations
physiques des
pérovskites*

I. Caractérisations des pérovskites

Cette partie englobe les résultats des différentes analyses physique utilisées dans le but de caractériser les oxydes mixtes obtenus via la méthode sol-gel. Dans le présent travail, nous avons utilisé les techniques d'analyses suivantes :

1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
2. La diffraction de rayons X (DRX).

I.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie à transformée de Fourier est une technique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Elle est utilisée pour identifier et caractériser certains groupements fonctionnels existant dans un matériau à analyser. Les spectres IR des différents matériaux ont été effectués dans un domaine 400-4000 cm^{-1} .

Les pastilles des poudres à analyser sont constitué de 1% en masse du produit broyé et dispersé dans du KBr anhydre.

❖ Pérovskite MgNiO_3

Les spectres IR de la pérovskite MgNiO_3 calcinée à différentes températures sont illustrés dans la figure suivante.

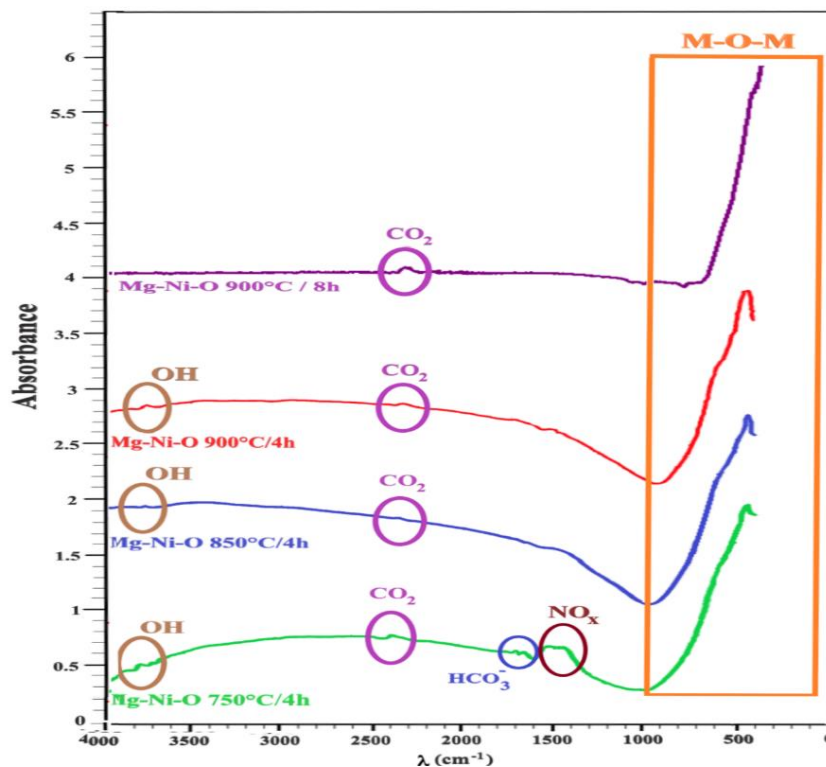


Figure 1 : Spectre IRTF de la pérovskite Mg-Ni-O.

Le spectres IR de la pérovskite Mg-Ni-O présente les bandes de vibrations suivantes :

- ✓ A $T=750^{\circ}\text{C}$, on observe une bande de vibration faible située dans le domaine $3700\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$. Elle est caractéristique des groupements hydroxyles **OH**.
- ✓ Une petite bande de vibration apparaît à 2400 cm^{-1} , elle correspondrait au dioxyde de carbone (**CO₂**) de l'air.
- ✓ D'après le spectre Mg-Ni-O 750°C , l'apparition d'une faible bande située vers 1650 cm^{-1} montre l'existence des espèces hydrogencarbonates **HCO₃⁻** résultant du **CO₂** de l'air.
- ✓ Une bande de vibration localisée dans le domaine $1400\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux groupements **NO_x**. Ces derniers se décomposent sous l'effet de la température.

Quelle que soit la température de calcination, des bandes larges de vibrations d'élongations apparaissent à $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$; elles correspondent aux liaisons Métal-Oxygène **M-O-M** (Mg-O, Ni-O, Mg-Ni-O).

❖ Pérovskite CaNiO₃

Les spectres IR illustrés dans la figure 2 sont donnés après calcination de la pérovskite à $T=900^{\circ}\text{C}$ suivie d'un pallier de 4h puis 8h.

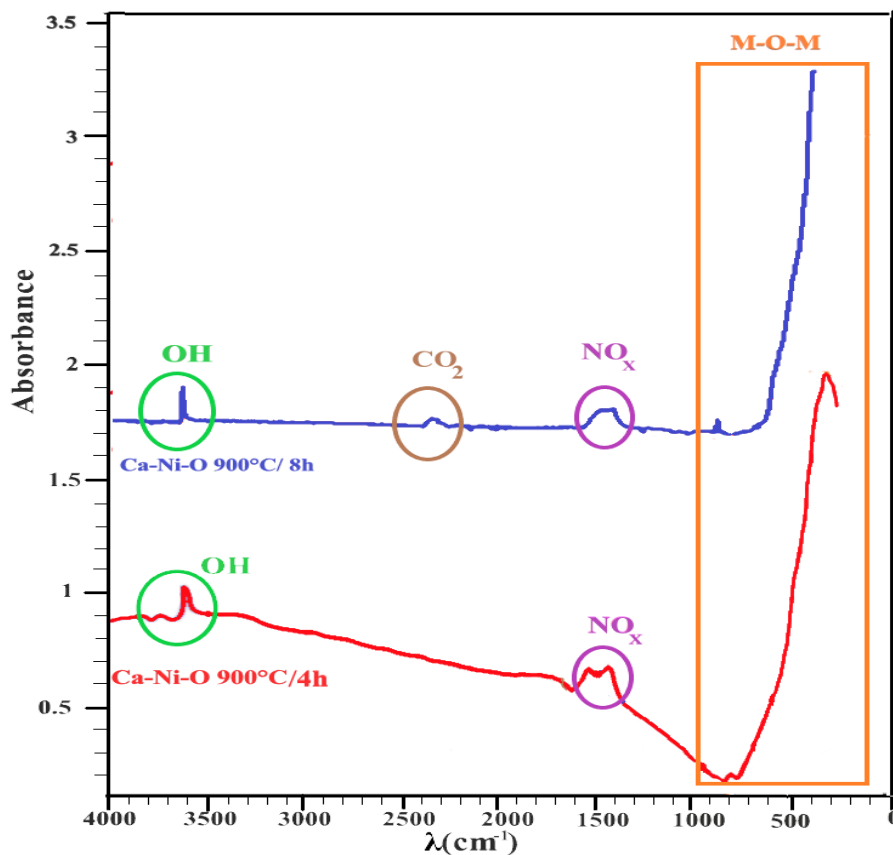


Figure 2 : Spectre IRTF de la pérovskite Ca-Ni-O.

Dans le spectre de Ca-Ni-O 900°C/4h, nous observons l'apparitions des bandes de vibrations suivantes :

- ✓ Une bande apparaissant à 3600cm⁻¹ correspond aux groupement hydroxyle **OH**.
- ✓ L'apparition d'une bande dans le domaine 1400-1570cm⁻¹ indique la présence des groupements **NO_x**.
- ✓ Des bandes caractéristiques d'élongation apparaissant dans le domaine 400-1000cm⁻¹ indiquent la présence des liaisons Métal-Oxygène **M-O-M** (Ni-O, Ni-O-Ni et Ca-Ni-O).

Pour un temps de calcination de 8h, nous observons l'apparition d'une bande supplémentaire à 2400cm⁻¹ relative au dioxyde de carbone de l'air (**CO₂**).

❖ Pérovskite SrNiO₃

La figure 3 illustre les spectres IR de la pérovskite SrNiO₃ calcinée à différentes températures (Sr-Ni-O 750°C/4h, Sr-Ni-O 900°C/4h et Sr-Ni-O 900°C/8h).

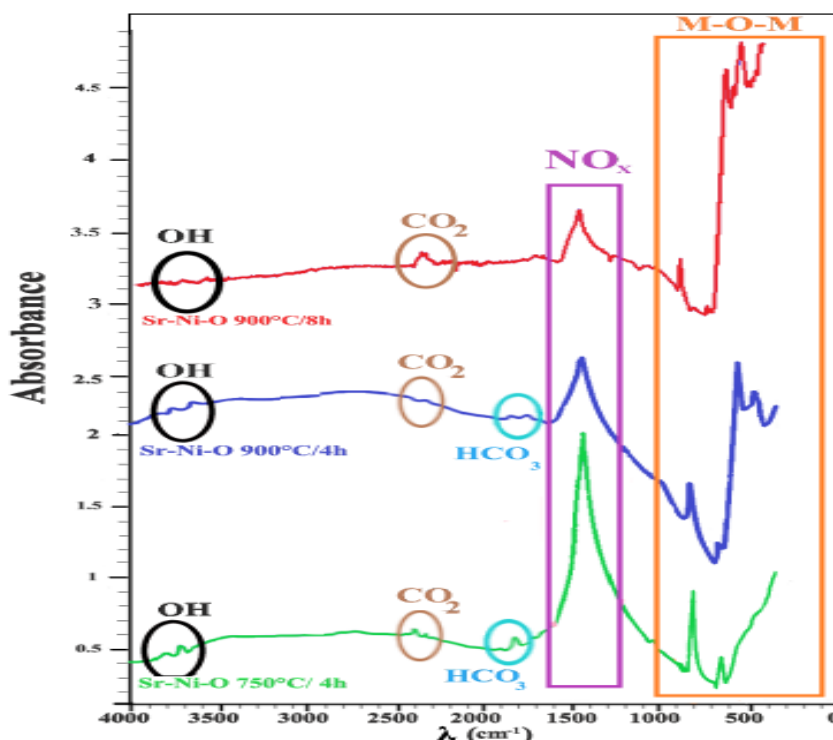


Figure 3 : Spectres IRTF de la pérovskite Sr-Ni-O.

L'allure des spectres IR est similaire quelle que soit la température de calcination.

- ✓ Des bandes faibles de vibrations situées dans le domaine 3700-3800 cm⁻¹ représentent les groupements hydroxyles **OH**.
- ✓ Une petite bande de vibration apparaissant à 2400cm⁻¹ serait attribuable au dioxyde de carbone (**CO₂**) de l'air.

- ✓ Une bande de vibration d'intensité négligeable située dans le domaine $1600-1850\text{cm}^{-1}$, montre l'existence des espèces hydrogencarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air.
- ✓ Une bande de vibration localisée vers 1400cm^{-1} est attribuée aux groupements NO_x .
- ✓ Des bandes larges de vibrations d'élongations situées dans l'intervalle $400-1000\text{cm}^{-1}$ correspondent aux liaisons Métal-Oxygène **M-O-M** (Sr-O, Ni-O, Sr-Ni-O). L'intensité de ces dernières augmente avec la température de calcination indiquant ainsi la formation de structures oxydes.

I.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse utilisée dans le but d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau solide. Chaque structure cristalline possède des raies de diffraction spécifiques. Cette technique permet aussi de déterminer la taille moyenne des cristallites [1]. L'analyse DRX est réalisée avec un appareil de type D2 PHASER-BRÜKER.

I.2.1. Interprétation des spectres

❖ Pérovskite MgNiO_3

Les résultats de l'analyse radiocristallographie des oxydes obtenus sont représentés sur la figure 4. Rappelons que les phases présentes ont été identifiées à l'aide de fiches JCPDS et les taux de cristallinités des phases sont regroupés dans les tableaux 1 et 2 respectivement.

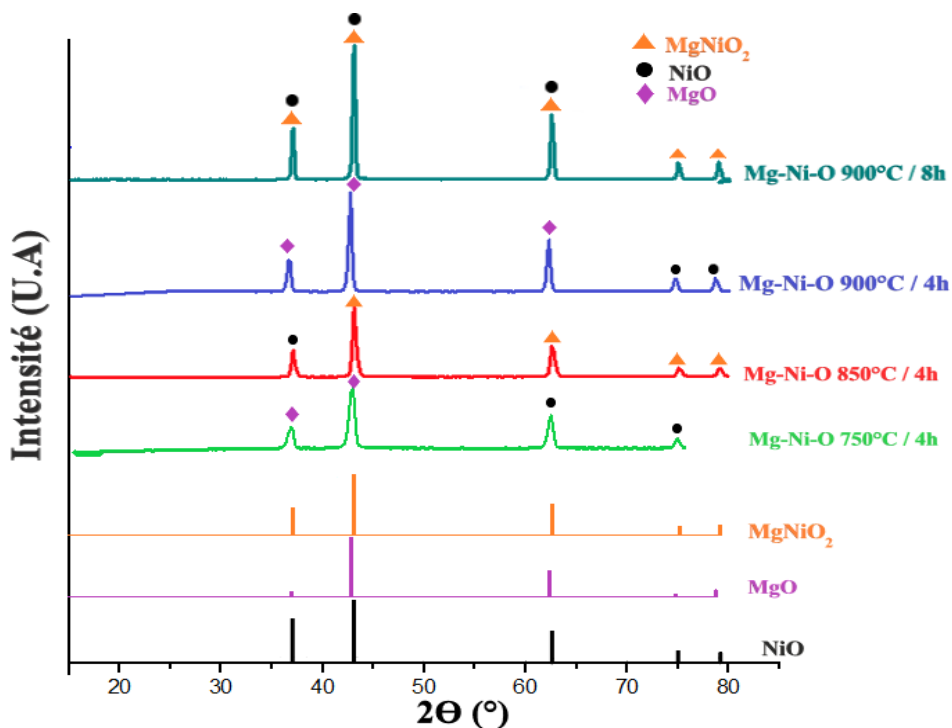


Figure 4 : Spectres DRX de Mg-Ni-O.

Tableau 1 : Valeurs de 2θ des phases NiO, MgO et MgNiO₂.

Phases	2θ (°)	N° JCPDS
NiO	37,09 - 43,09- 62,59 - 75,04 - 79,01	01-089-7130
MgO	36,89 - 42,86 - 62,23	01-078-0430
MgNiO ₂	37,10 - 43,10 - 62,60 - 75,09- 79,05	024-0712

Tableau 2 : Taux de cristallinité des phases NiO, MgO et MgNiO₂.

Pérovskites	Phases	Taux de cristallinité (%)
Mg-Ni-O 750°C/4h	MgO	55,2
	NiO	44,8
Mg-Ni-O 850°C/4h	MgNiO ₂	88,2
	NiO	11,8
Mg-Ni-O 900°C/4h	MgO	57,1
	NiO	42,9
Mg-Ni-O 900°C/8h	MgNiO ₂	89,4
	NiO	10,6

Selon les spectres DRX, il apparaît clairement une meilleure cristallinité des phases avec la température et le temps de calcination. Ce résultat est traduit par des pics qui s'affinent. Contrairement à ce qui était attendu, seules les raies indiquant l'existence des phases NiO, MgO et MgNiO₂ ont été détectées par DRX.

Les spectres DRX laissent apparaître la phase pérovskite lacunaire MgNiO₂ seulement à 850°C/4h et 900°C/8h au profit de la disparition totale de l'oxyde de MgO. A 900°C/8h, les pics de MgNiO₂ et NiO apparaissant aux valeurs de 2θ respectivement à 37° et 62.59° se chevauchent.

Les taux de cristallinité des oxydes obtenus montrent que le MgNiO₂ est la phase prédominante à 850°C/4h et 900°C/8h avec un taux de cristallinité de 88,2 % et 89,4 % respectivement.

A 750°C/4h et 900°C/4h, l'oxyde de magnésium MgO est prépondérant par rapport à l'oxyde de nickel NiO avec un pourcentage de cristallinité respectivement de 55,2 % et 57,1 %.

Conclusion

La phase MgNiO_2 est une pérovskite lacunaire. Cette dernière est obtenue d'une façon majoritaire dans nos conditions opératoires.

❖ Pérovskite CaNiO_3

La figure 5 montre les résultats des analyses DRX lors de la tentative de synthèse de la pérovskite CaNiO_3 calcinée à 900°C pendant 4h et 8h. les tableaux 3 et 4 regroupent les valeurs de 2θ et les taux de cristallinité, respectivement.

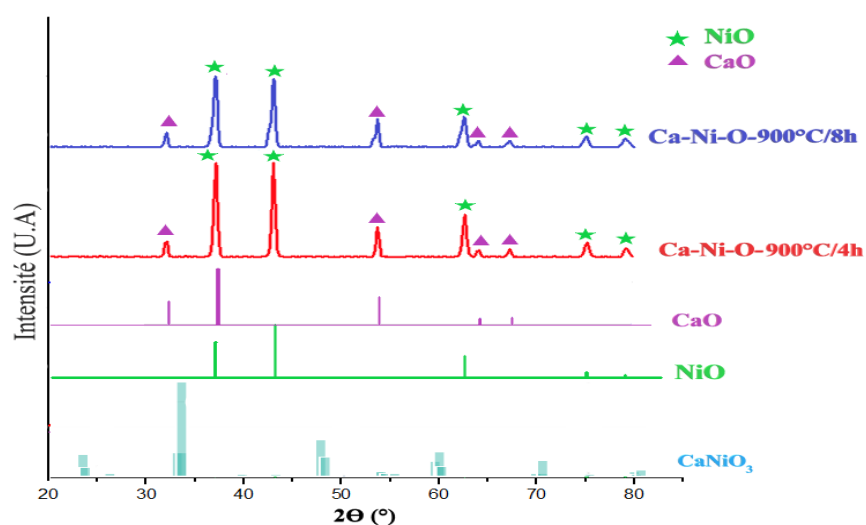


Figure 5 : Spectres DRX de Ca-Ni-O.

Tableau 3 : Valeurs de 2θ des phases NiO, CaO et CaNiO_3 .

Phases	2θ (°)	JCPDS/Ref
NiO	37,09 - 43,03 - 62,6 - 75,14 - 79,16	01-089-7130
CaO	32,06 - 53,84 - 64,05 - 67,33	01-077-2010
CaNiO_3	-	[2]

Tableau 4 : Taux de cristallinité des phases NiO, CaO.

Pérovskites	Phases	Taux de cristallinité
Ca-Ni-O $900^\circ\text{C}/4\text{h}$	NiO	88,6
	CaO	11,4
Ca-Ni-O $900^\circ\text{C}/8\text{h}$	NiO	89,9
	CaO	10,1

Il apparait clairement la présence des phases oxydes NiO ($2\theta = 37,09-43,03-62,6-75,14$ et $79,16$), CaO ($2\theta = 32,06-53,7-64,05$ et $67,33$) et l'absence de la pérovskite normale CaNiO_3 . A $T=900^\circ\text{C}$, les taux de cristallinité montrent que l'oxyde de nickel est la phase prédominante avec un taux de 88,6% et 89,9 % à $t=4\text{h}$ et $t=8\text{h}$ respectivement

Conclusion

La pérovskite normale CaNiO_3 n'a pas été détectée dans nos conditions opératoires. Un mélange d'oxydes CaO et NiO est obtenu.

❖ Pérovskite SrNiO_3

La figure suivante illustre les résultats des analyses DRX obtenues de la pérovskite SrNiO_3 calcinée à différentes températures et le tableau 5 regroupe les différentes valeurs de 2θ caractéristiques des phases SrNiO_3 , SrNiO_2 , SrO et NiO. Le tableau 6 regroupe les valeurs des taux de cristallinité des phases. Les méthodes de synthèse de la pérovskite SrNiO_3 rapportées par différents auteurs sont regroupées dans le tableau 7.

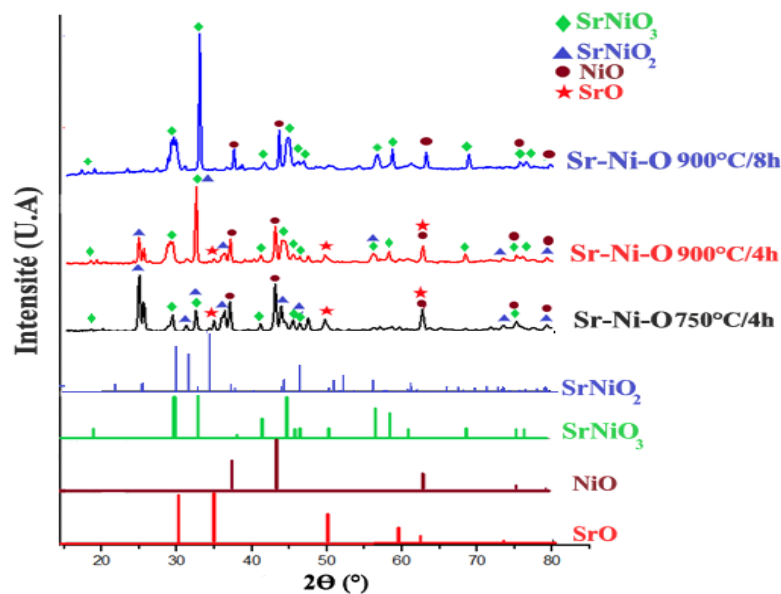


Figure 6 : Spectres DRX de Sr-Ni-O.

Tableau 5 : Valeurs de 2θ des phases SrNiO_3 , SrNiO_2 , SrO et NiO.

Phases	2θ (°)	JCPDS N°
SrNiO_3	29,55 - 32,75 - 41,34 - 45,71 - 46,35 - 75,37	00-033-1347
SrNiO_2	25,19 - 32,81 - 34,35 - 37,19 - 44,01 - 46,34 47,73 - 79,24	01-076-1700
SrO	34.88 - 50.16 - 62.55	01-075-0263
NiO	37,25 - 43,28 - 62,87 - 75,40 - 79,39	01-071-1179

Tableau 6 : Taux de cristallinité des phases SrNiO₃, SrNiO₂, SrO et NiO.

Pérovskites	Phases	Taux de cristallinité (%)
Sr-Ni-O 750°C/4h	SrNiO ₂	85,6
	SrNiO ₃ - SrO- NiO	14,4
Sr-Ni-O 900°C/4h	SrNiO ₃	85,7
	SrNiO ₂ - SrO -NiO	14,3
Sr-Ni-O 900°C/8h	SrNiO ₃	63,4
	NiO	36,6

Tableau 7 : Méthodes de synthèse de la pérovskite SrNiO₃.

Méthode de synthèse	T(°C) de calcination	Temps de calcination (h)	Refs
Sol-gel citrate	900°C	-	[3]
Sol-gel citrate	750°C	2h	[4]

Les diffractogrammes indiquent l'existence des phases SrNiO₃, SrNiO₂, SrO et NiO qui sont confirmées par les fiches « JCPDS » illustrées dans le tableau ci-dessus. Il est bien noté que la cristallinité de SrNiO₃ augmente avec la température et le temps de calcination avec affinement des pics correspondants.

Le spectre DRX à T= 750°C met en évidence que l'oxyde mixte SrNiO₂ est prédominant, avec un pic intense à $2\theta = 25,1^\circ$. Comme attendu les pics de cette phase secondaire et les pics de la phase SrO diminuent jusqu'à disparition totale avec l'augmentation de température et le temps de calcination au profit de la formation d'une phase pérovskite lacunaire SrNiO₃. Ce résultat est en parfait accord avec les données des auteurs Sudhakaran et al [3] puis par Zhang et al [4].

Selon les résultats expérimentaux obtenus dans les conditions opératoires choisis, il serait intéressant d'effectuer les calcinations entre 700 et 900°C sous une atmosphère plus riche en oxygène comme il a été rapporté dans la littérature pour certains matériaux similaires, pour atteindre la structure pérovskite SrNiO₃ ou d'autres structures similaires [5].

L'intensité des pics de la phase oxyde de nickel NiO présents à $2\theta = 37,25 - 43,28 - 62,87 - 75,40$ et $79,39^\circ$ diminue sous l'effet de la température de calcination. Cette phase devrait complètement disparaître au profit de la formation d'une phase pérovskite pure.

Les taux de cristallinité des phases (tableau 6) confirment que l'oxyde mixte SrNiO_2 est une phase prépondérante à $T=750^\circ\text{C}$ avec un taux de cristallinité 85,6%. Tandis qu'à $T=900^\circ\text{C}$ et $t=4$ et 8h la pérovskite lacunaire SrNiO_3 est prépondérante avec un taux de cristallinité 85,7% et 63,4% respectivement.

Conclusion

En conclusion, la phase prépondérante en analyse par DRX est une pérovskite lacunaire SrNiO_3 avec une phase secondaire correspondant à l'oxyde de nickel NiO .

I.2.2. Tailles des particules

La taille moyenne D des cristallites a été calculée selon la formule empirique de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites en nm.

K : constante. ($K=0,94$).

λ : longueur d'onde monochromatique du cuivre ($1,54178\text{\AA}$).

β : largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction le plus intense (rad).

θ : position du pic de diffraction le plus intense (rad).

❖ Exemple de calcul de la taille des cristallites de l'oxyde de magnésium MgO

Dans le spectre de pérovskite Mg-Ni-O $750^\circ\text{C}/4\text{h}$ on a :

$$\beta = 0,15 \text{ cm}$$

$$\text{On a:} \quad 2,4 \text{ cm} \rightarrow 10^\circ$$

$$0,15 \text{ cm} \rightarrow 0,63^\circ$$

$$\beta = 0,011 \text{ rad}$$

$$2\Theta = 42,89^\circ \rightarrow \Theta = 21,44^\circ \rightarrow \Theta = 0,374 \text{ rad}$$

$$D = \frac{0,94 \times 1,54178}{0,011 \times \cos 0,374} = \frac{1,45}{0,0109} = 133$$

$$D = 133 \text{ \AA} = 13,3 \text{ nm}$$

Les tableaux 8, 9 et 10 regroupent les valeurs des tailles moyennes des cristallites des oxydes obtenus calculés par la formule empirique de Debye-Scherrer et estimées par le logiciel **High Score Plus**.

❖ Pérovskite MgNiO_3

Tableau 8 : Tailles des cristallites de MgNiO_2 , NiO, MgO.

Pérovskites	Phases	D/empirique nm	D/Logiciel nm	($\Delta\%$)
Mg-Ni-O 750°C/ 4h	MgO	13,3	13,3	0
	NiO	11	14,5	3,5
Mg-Ni-O 850°C/ 4h	MgNiO ₂	17	18	1
	NiO	18	18	0
Mg-Ni-O 900°C/ 4h	MgO	17	18	1
	NiO	18	19,6	1,6
Mg-Ni-O 900°C/ 8h	MgNiO ₂	-	-	-
	NiO	-	-	-

(-) Les tailles des particules de MgNiO_2 et NiO n'ont pu être estimées à cause du chevauchement des raies.

A partir des résultats regroupés dans le tableau 8, les oxydes présentent une taille moyenne des cristallites à l'échelle nanométrique variant de 13 et 19 nm, ce qui indique entre autres paramètres la contribution effective de la méthode sol-gel sur la taille des cristallites.

La taille des cristallites de NiO, MgO et MgNiO_2 calculée par la méthode de Debye-Scherrer s'écarte de 0 à 3,5 % par rapport à celle obtenue à l'aide de logiciel **High Score plus**. Cette différence $\Delta\%$, souvent relativement faible, est liée évidemment aux erreurs de calculs.

Il existe une relation proportionnelle entre la taille des cristallites et la largeur des pics. Il est évident que la finesse des pics s'améliore sous l'effet de la température et le temps de calcination ; ce qui conduit à la diminution de la largeur à mi-hauteur du pic et par conséquent l'augmentation de la taille des cristallites.

Les tailles des cristallites de MgO et NiO augmentent et passent respectivement de 13,3 à 17 nm pour l'oxyde de magnésium et de 11 à 18 nm pour l'oxyde de nickel lorsque la température de calcination augmente de 750°C/4h à 900°C/4h.

❖ Pérovskite CaNiO_3 **Tableau 9 :** Tailles des cristallites NiO et CaO.

Pérovskite	Phase	D/empirique nm	D/Logiciel nm	$\Delta(\%)$
Ca-Ni-O 900°C/4h	NiO	16,6	13,9	2,7
	CaO	16,7	14,5	2,2
Ca-Ni-O 900°C/8h	NiO	18	18,2	2
	CaO	18	19,4	1,4

La taille des cristallites de NiO et CaO calculée par la méthode empirique s'écarte peu de celle estimée par le logiciel **High Score plus**, avec une différence variant de 1,4 à 2,7 %.

Il ressort également du tableau 9 que la taille moyennes des cristallites augmente avec le temps de calcination. Ce dernier semble un paramètre favorable pour améliorer de façon globale la taille des cristallites.

❖ Pérovskite SrNiO_3 **Tableau 10 :** Tailles des cristallites de SrNiO_3 , SrNiO_2 , NiO et SrO.

Pérovskites	Phases	D/empirique (nm)	D/Logiciel (nm)	$(\Delta\%)$
Sr-Ni-O 750°C/ 4h	SrNiO₃	24	24,5	0,5
	SrNiO₂	16,7	16	0,7
	NiO	15	16,7	1,7
	SrO	18	18,2	0,2
Sr-Ni-O 900°C/ 4h	SrNiO₃	18	17,5	0,5
	SrNiO₂	18	17,2	1,2
	NiO	26	27	1
	SrO	20	19,6	0,6
Sr-Ni-O 900°C/ 8h	SrNiO₃	24	24,5	0,5
	NiO	25,3	19,3	6

Comme il est rapporté précédemment, la taille des cristallites augmente avec l'augmentation du temps et de la température de calcination. La différence $\Delta\%$ de la taille de ces oxydes SrNiO_3 , SrNiO_2 , NiO et SrO varie de 0,5 à 6%.

Il ressort des résultat du tableau 10 que la taille moyenne des cristallites SrNiO₂, NiO et SrO augmente avec la température de calcination de 750°C à 900°C. En revanche, celle des cristallites SrNiO₃ diminue entre 750°C/4h et 900°C/4h avec une augmentation quantitative des phases SrNiO₂, SrO et NiO. D'après les résultats du A 900°C/8h, la taille moyenne de SrNiO₃ augmente à nouveau, avec disparition sensible des phases SrNiO₂ et SrO (Figure 6). Cet équilibre entre la taille moyenne des cristallites à 750°C et 900°C en fonction du temps de calcination est dû à l'existence de plusieurs phases.

- [1] T. Bibienne. Alliages cubiques centrés Ti-V-X (X=Cr ou Mn) pour le stockage de l'hydrogène. Thèse de doctorat en Science (2015), Université du Québec, Canada.
- [2] Site web <https://materialsproject.org/materials/mvc-3998>
- [3] M. Sudhakaran et al. Dry Reforming of Propane over Al₂O₃ and Nickel Foam supported Novel SrNiO₃ Perovskite Catalyst. J. Catalysts (2019) 2-18.
- [4] Y. Zhang. SrFe_xNi_{1-x}O₃ Perovskites Coated on Ti Anodes and Their Electrocatalytic Properties for Cleaning Nitrogenous Wastewater. Materials (2019) 2-18.
- [5] M. Arjomand, David J. Machin. Oxide chemistry. Part I. Ternary oxides containing nickel in oxidation states II, III, and IV. J. Chem. Soc. Dalton Trans (1975) 1055-1061.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes fixées un objectif : la préparation et caractérisation de systèmes à structure définie type pérovskite à base de nickel et d'alcalino-terreux (Mg, Ca et Sr) pour une application catalytique dans la réaction de photo-électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène.

Les propriétés structurales ont été étudiées par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX).

Les principaux résultats obtenus sont :

- L'analyse par spectroscopie IR a mis clairement l'existence de bandes larges dans l'intervalle $400-1000\text{cm}^{-1}$ caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons Métal-Oxygène M-O-M (Ni-O, Sr-O, Ni-O-Sr, Ca-O) traduisant ainsi la formation des différents phases oxydes et/ou mixtes.
- Les phases identifiées par analyse radiocristallographique à l'aide des fiches JCPDS a montré les résultats suivants :

-Pérovskite MgNiO_3 : Contrairement à ce qui était attendu, la pérovskite normale MgNiO_3 n'a pas été obtenue. Seule la présence des phases oxyde NiO et MgO et d'une structure pérovskite lacunaire MgNiO_2 majoritaire avec un taux de cristallinité avoisinant 88% aux températures de calcinations respectivement de $850^\circ\text{C}/4\text{h}$ et $900^\circ\text{C}/8\text{h}$ ont été identifiées.

- Pérovskite CaNiO_3 : Dans nos conditions opératoires, la phase CaNiO_3 n'a pas été obtenue. Un mélange d'oxydes CaO et NiO est obtenu avec des taux de cristallinité quasi identiques respectivement de 10 et 89% à $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ et $900^\circ\text{C}/8\text{h}$.

- Pérovskite SrNiO_3 : Un mélange de phases est obtenu : SrNiO_3 , SrNiO_2 , SrO et NiO. Au-delà de 750°C , l'oxyde mixte SrNiO_2 disparaît au profit de la pérovskite lacunaire SrNiO_3 . A $900^\circ\text{C}/8\text{h}$, deux phases coexistent ; la phase SrNiO_3 prépondérante avec un taux de cristallinité de 63,4% et l'oxyde de nickel NiO comme phase secondaire au taux de cristallinité de 36,6%.

- La méthode de préparation sol-gel génère des tailles de particules inférieures à 28 nm proche de l'échelle nanométrique.

PRESPECTIVES

Les objectifs initialement visés dans le cadre de ce projet de mémoire de master n'ont malheureusement pas été atteints à cause la pandémie de la COVID-19.

Il serait donc souhaitable et même nécessaire de compléter l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus par des analyses plus approfondies d'une part, et d'examiner ces matériaux dans la réaction de la photo-électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène afin d'évaluer leurs propriétés notamment semi-conductrices, d'autre part.