

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## *Mémoire de Master*

**Domaine : Sciences de la matière**

**Filière : Chimie**

**Option : Chimie des molécules et des matériaux inorganiques**

**Par :  
DJELIKH Souad**

### THEME

**Elaboration et caractérisation des oxydes  
ternaires à base de cobalt**

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

*Mr.HAMDI Ahmed*

*M.A.A*

*Président*

*Mr.MECHRAOUI Omar*

*M.A.A*

*Examineur*

*Mme.NOUREDDINE Asma*

*M.A.A*

*Examinatrice*

*Mr.GHERIB Abedelaziz*

*M.C.A*

*Rapporteur*

**Année Universitaire 2014/2015**

# Dédicaces

*Je dédie cette humble œuvre qui est le fruit de mes longues  
nuits de travail.*

*A mes chers parents, qui m'ont toujours  
Apportés affection, soutint et encouragement et qui  
ont rempli ma vie d'amour et de bonheur.*

*A mon frère et mes sœurs.*

*A tous mes amis*

*A toute ma famille DJELIKH*

*A Tous ceux que j'aime.*

# Remerciements

*Je remercie Dieu en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la bonne santé pour accomplir ce travail.*

*Mes remerciements les plus vifs et sincères vont à mes parents pour leur soutien permanent.*

*Je remercie les ingénieurs de laboratoire de recherche pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et accepté de diriger ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mr.GHRIB.A L'encadreur de ce mémoire pour ces conseils précieux.*

*Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail, qui se sont déplacé pour cette soutenance , qui ont passé beaucoup de temps à lire la manuscrit et évaluer ce travail :*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur HAMDI Ahmed pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Mes vifs remerciements à Madame : NOUREDDINE Asma qui a bien voulu s'intéresser à ce travail. Je le remercie d'avoir acceptée de faire partie de ce jury.*

*Que Monsieur MECHRAOUI Omar, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Mme .HABOUL.Z qui m'ont facilité la tâche pour la réalisation et l'accomplissement de ce mémoire.*

*Je remercie et reste reconnaissante à l'ingénieur du laboratoire Blida de DRX et l'ingénieur du laboratoire de l'ATG/ATD de Biskra.*

*En fin je voudrais bien remercier mes amis surtout LAAGOUNE Rim et BOUDALAA Houda, HATTAB Amel, AUISSI Mohamed.*



# Sommaire

## *Introduction générale*

Introduction.....	01
-------------------	----

## *Chapitre I*

### *Etude bibliographique*

I.1.Cobalt.....	03
I.1.1.Propriétés physiques.....	03
I.1.2.Propriétés chimiques.....	03
I.1.3.Les applications de cobalt.....	03
I.1.4. Usage du cobalt par composés.....	04
I.2.Oxydes mixtes.....	05
I.3.Cristallographie des oxydes à structure pérovskite.....	06
I.3.1.Introduction.....	06
I.3.2.Les oxyde de structure pérovskite $ABO_3$ .....	07
I.4.Substitutions dans les solides. Dopage.....	08

## *Chapitre II*

### *Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses*

II.1.Les méthodes de synthèse les oxydes mixtes.....	10
II.1.1.La méthode de Co-précipitation.....	10
II.1.2.La méthode sol-gel.....	10
II.1.3.La méthode hydrothermale.....	11
II.2.Techniques de caractérisation les oxydes mixtes.....	12
II.2.1.Diffraction des rayons X (DRX).....	12
II.2.1.1.Principe.....	12

## **Sommaire**

---

II.2.2.Spectroscopie Infrarouge (IR).....	13
II.2.3.Analyse thermogravimétrique (ATG).....	15
II.2.4.Analyse thermique différentielle (ATD).....	16

### **Chapitre III**

#### **Synthèse et caractérisations des oxydes ternaires à base de cobalt**

III.1.Introduction.....	18
III.2.Préparation des oxydes $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ , $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ Par voie Co-précipitation...	18
III.2.1.Synthèse l'oxyde ternaire de $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ .....	18
III.3.Caractérisation des oxydes $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ , $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ .....	21
III.3.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D).....	21
III.3.2.Diffraction des rayons X.....	22
III.3.2.1Interprétation des spectres DRX.....	24
III.3.3.Spectroscopie Infrarouge.....	25
III.3.3.1.Interprétation des spectres IR-TF.....	27

#### **Conclusion générale**

Conclusion.....	28
-----------------	----

## Liste des symboles

<b>Co</b>	Cobalt
<b>La</b>	Lanthane
<b>Y</b>	Yttrium
<b>Cr</b>	Chrome
<b>ABO<sub>3</sub></b>	Oxydes de type pérovskite
<b>r<sub>A</sub></b>	Rayon ionique d'atome A
<b>r<sub>O</sub></b>	Rayon ionique d'atome Oxygène
<b>r<sub>B</sub></b>	Rayon ionique d'atome B
<b>t</b>	Tolérance
<b>MEB</b>	Microscope Électronique à Balayage
<b>MET</b>	Microscopie Électronique en Transmission
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>d<sub>hkl</sub> (Å)</b>	Distance interréticulaire d'un faisceau
<b>θ (°)</b>	Angle formé par les faisceaux incidents et diffractés (angle de Bragg)
<b>λ (Å)</b>	longueur d'onde du faisceau incident
<b>n</b>	Ordre de diffraction de Bragg
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>ν</b>	Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> )
<b>C</b>	Célérité de la lumière (cm.sec <sup>-1</sup> )
<b>k</b>	constante de force de la liaison (dyne.cm <sup>-1</sup> )
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>ATD</b>	Analyse thermique différentielle

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b>	Quelques composés de cobalt les plus courants et leurs usages principaux	05
<b>Tableau III.1</b>	Représente les spécifications des produits chimiques utilisés	19
<b>Tableau III.2</b>	Les données cristallographiques	25

## Liste des figures

### *Chapitre I*

<b>Figure I.1</b>	Propriétés des pérovskites $ABO_3$ en fonction des substitutions des cations A et B	06
<b>Figure I.2</b>	Maille élémentaire de la structure pérovskite $ABO_3$	07

### *Chapitre II*

<b>Figure II.1</b>	Micrographie MET d'un oxyde $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ préparé par calcination des carbonates à 880 °C (Co-précipitation).	10
<b>Figure II.2</b>	Image de MEB nanocristalline $YCoO_3$ synthétisés par le procédé sol-gel (calciné à 900°C pour 120h)	11
<b>Figure II.3</b>	$MEBCrCoO_3$ synthétisés par voie hydrothermale	11
<b>Figure II.4</b>	Principe de la loi de Wulff-Bragg	13
<b>Figure II.5</b>	Schéma du puit de potentiel	13
<b>Figure II.6</b>	Nature des vibrations	14
<b>Figure II.7</b>	Grandes régions du spectre IR	15
<b>Figure II. 8</b>	Dispositifs de mesure d'analyse thermique différentielle	17

### *Chapitre III*

<b>Figure III.1</b>	Four utilisé pour la calcination des échantillons	19
<b>Figure III.2</b>	Organigramme de synthèse des oxydes par Co-précipitation	20
<b>Figure III.3</b>	Courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ .	22
<b>Figure III.4</b>	Le diffractogramme de poudre de $Y_{0.32}La_{0.29}CoO_3$	23
<b>Figure III.5</b>	Le diffractogramme de poudre de $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$	23
<b>Figure III.6</b>	Spectrophotomètre FT-IR-4200 type A	25

<b>Figure III.7</b>	Les spectres IR-TF $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$	26
<b>Figure III.8</b>	Les spectres IR-TF $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$	26



# Introduction générale

### Introduction :

Depuis dix milliards d'années les éléments constituant la matière qui nous compose et tout ce qui nous entoure sont créés au sein de l'explosion de supernova, en 1869 le chimiste Russe Dimitri Mendeleïev est le premier constructeur de tableau périodique des éléments chimiques dans lequel ces éléments sont classés selon leur numéro atomique croissant et leur configuration électronique à laquelle se repose les propriétés physico-chimiques de chaque élément, ce tableau est reparti en quatre blocs (s,p,d,f), sept périodes, dix-huit groupes.

Les éléments de terre rare comprennent les éléments de groupe IIIB de tableau périodique scandium (Sc), yttrium (Y) et les lanthanides qui font partie de bloc (f), de lanthane (La) à lutécium (Lu). Le nom terre rare a des racines dans l'histoire de la découverte de ces éléments, ils sont jamais trouvés dans la croûte terrestre sous forme de métaux libres, ils sont trouvés sous forme d'oxydes, et le terme rare fait partie de son nom, se réfère à la difficulté d'obtenir des éléments purs et pas à leurs abondances relatives en croûte terrestre, tous les éléments de terre rare sont plus abondants que l'argent [1].

Le cobalt est le premier métal de transition du groupe VIII-B, il possède une configuration électronique externe de  $3d^74s^2$ . Il partage avec les deux autres membres du groupe VIII-B en l'occurrence, le fer et le nickel la caractéristique de pouvoir être ferromagnétique. Comme le fer, le cobalt est exclusivement présent sous deux états d'oxydation +2 et +3[2].

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 oxygènes  $O^{2-}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, 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 général de ces matériaux [3].

Les oxydes mixtes sont classés en plusieurs familles parmi lesquelles on distingue les pérovskites ( $ABO_3$ ) dont le nom provient du minéral  $CaTiO_3$ .

Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski,

## Introduction générale

---

[4]. La maille typique d'une pérovskite  $ABO_3$  possède une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constituée d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition (B) et des anions Oxygènes.

Les propriétés physico-chimique des oxydes type pérovskite,  $ABO_3$ , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [5-8]. Généralement, les ions du site A sont analytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales [9-13].

Les oxydes de cobalt de type pérovskite ont des nombreuses propriétés uniques, telles que électriques, mécaniques, magnétiques, optiques, propriétés catalytiques [14-23]. Ainsi, ils ont été largement utilisés comme matériaux d'électrode pour piles à combustible à oxyde solide [24-26], de la poudre [27,28] capteurs, membranes d'oxygène pénétrant [29-34], dispositifs thermoélectriques [35], et des catalyseurs [36-38].

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

Ce manuscrite est subdivisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous rappelons le contexte général de l'étude ainsi que les différentes bases bibliographiques nécessaires à la compréhension des travaux qui vont suivre.
- Dans le deuxième chapitre nous décrivons les techniques expérimentales employées dans ce travail comme (la diffraction des rayons X sur poudre, la spectroscopie infrarouge, l'analyse thermique), et différentes méthodes de synthèse des oxydes mixtes : Co-précipitation et sol-gel et hydrothermale.
- Dans le troisième chapitre décrit la préparation des oxydes ternaire à base de cobalt par la méthode de synthèse Co-précipitation ainsi les résultats de caractérisation que nous avons obtenus et leurs discussion.



# Chapitre I

## Etude bibliographique

## I.1.Cobalt

Le cobalt, de symbole chimique Co, est un métal de transition proche du fer. Il occupe la 27<sup>ème</sup> position dans le tableau de Mendeleïev (entre le fer et le nickel), dans la colonne 9 au-dessus du rhodium (Rh) et de l'iridium (Ir). Sous sa forme élémentaire, obtenue uniquement après raffinage, c'est un métal de couleur gris-argenté.

- Symbole : Co.
- Numéro atomique : 27.
- Masse atomique : 58,93g/mol.
- Abondance dans la croûte terrestre : 25 à 29 ppm selon les auteurs (25 à 29 g/t) [39].

### I.1.1. Propriétés physiques :

Le cobalt pur, obtenu sous forme élémentaire Co uniquement après raffinage, est un métal de couleur blanc-gris argenté. Ses principales propriétés physiques sont les suivantes :

- Densité : 8,9.
- Point de fusion : 1 495 °C.
- Point d'ébullition : 2 927 °C.

Le cobalt est un élément ferromagnétique qui possède le point de Curie le plus élevé des éléments connus, à 1 111 °C. Cette propriété explique la large utilisation de cet élément dans les aimants permanents, principalement les aimants Alnico (aluminium, nickel, cobalt), Sm-Co (samarium, cobalt) et Nd-Fe-B (néodyme, fer, bore), ainsi que dans les supports d'enregistrement magnétique [39].

### I.1.2. Propriétés chimiques :

Le cobalt est stable dans l'air et dans l'eau à température ordinaire. Il s'oxyde à chaud en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , qui se transforme en  $\text{CoO}$  au-delà de 900 °C. Il réagit avec la plupart des acides pour former des sels bivalents ( $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ , etc.). Il forme aussi des sulfures, carbonates, halogénures, hydroxydes et toute une gamme de composés organiques et inorganiques, dont beaucoup ont des applications industrielles. Ses degrés d'oxydation les plus communs sont 0 (cobalt métal), +2 et mixte +2/+3 (comme dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) [39].

### I.1.3. Les applications de cobalt :

Le cobalt est principalement utilisé dans les batteries rechargeables (Li-ion, Ni-MH et Ni-Cd) où il entre dans la composition des cathodes (38 % de la consommation mondiale de

cobalt en 2012). Il entre également dans la conception de superalliages destinés en particulier à l'aérospatiale et aux centrales électriques terrestres au gaz, ou de certains alliages pour prothèses orthopédiques. Il est utilisé comme matrice des carbures cémentés et outils diamantés utilisés entre autres pour la découpe et l'usinage. Environ 9 % de sa demande est à destination des industries chimiques et pétrochimiques où il est utilisé comme catalyseur pour diverses réactions. Son usage historique de pigment (bleu, vert, etc.) perdure dans les industries des céramiques et des émaux. Le cobalt est également utilisé dans la fabrication d'aimants permanents (AlNiCo, Sm-Co, Fe-Cr-Co), pour les supports d'enregistrement magnétique, comme agent siccatif pour les peintures et les encres, comme promoteur d'adhésion caoutchouc-acier dans les pneumatiques. Il est aussi utilisé comme complément alimentaire pour les animaux ou encore comme mordant pour l'industrie des textiles [39].

#### **I.1.4. Usage du cobalt par composés :**

Le tableau I.1 donne un récapitulatif simplifié des destinations par usage des composés de cobalt les plus courants.

Tableau I.1 : Quelques composés de cobalt les plus courants et leurs usages principaux [39] :

Composés du cobalt	Formule	Usages
<b>Co métal</b>	Co	Superaliage, aciers spéciaux (stellites) métaux durs (carbures, cermets), aimants permanents, catalyseurs.
<b>Carboxylates (« savons») de Co :</b>		
- Naphténate de Co	CoC <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Adhérence du caoutchouc, siccatif pour peintures,
- Stéarate de Co	CoC <sub>36</sub> H <sub>70</sub> O <sub>4</sub>	encres et vernis, réticulation
- Octoate de Co	CoC <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	des résines polyester
<b>Cobaltate de lithium</b>	LiCoO <sub>2</sub>	Cathode des batteries Li-ion
<b>Sulfate de cobalt</b>	CoSO <sub>4</sub>	Pigments (céramique et faïence), engrais, traitement des eaux
<b>Chlorure de cobalt</b>	CoCl <sub>2</sub>	Mordant pour la teinture des textiles, Fabrication du cobalt radioactif
Carbonate basique de cobalt	2CoCO <sub>3</sub> .3Co(OH) <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	Alimentation du bétail
<b>Sels de cobalt (nitrate, acétate...)</b>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CoC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	Catalyse (pétrochimie...), fabrication de médicaments et de produits vétérinaires
<b>Oxyde de cobalt, oxydes mixtes de cobalt et autre métal</b>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (CoMO <sub>x</sub> )	Pigments, revêtement de supports d'enregistrement magnétique, catalyse

## I.2. Oxydes mixtes :

Les oxydes de métaux sont des phases solides homogènes comportant un ou plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxygènes O<sup>2-</sup> pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, 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 conductivité électrique et la surface spécifique induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique et catalytique de ces

matériaux[40]. Les oxydes mixtes sont classés en plusieurs familles parmi lesquelles on distingue les pérovskites dont le nom provient du minéral  $\text{CaTiO}_3$ .

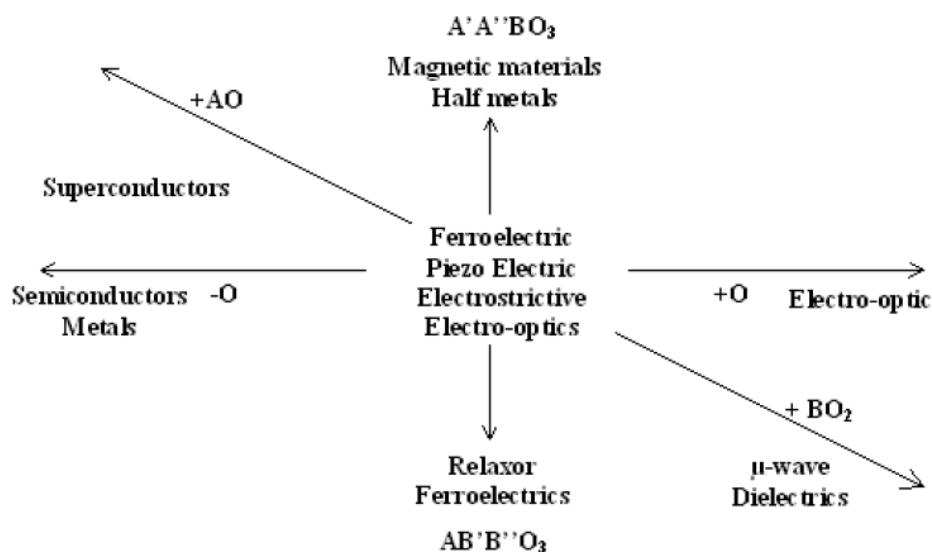
### I.3. Cristallochimie des oxydes à structure pérovskite

#### I.3.1. Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites ( $\text{ABO}_3$ ) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les capteurs chimiques.

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique  $\text{ABX}_3$ , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iode, sulfure ou hydruure.

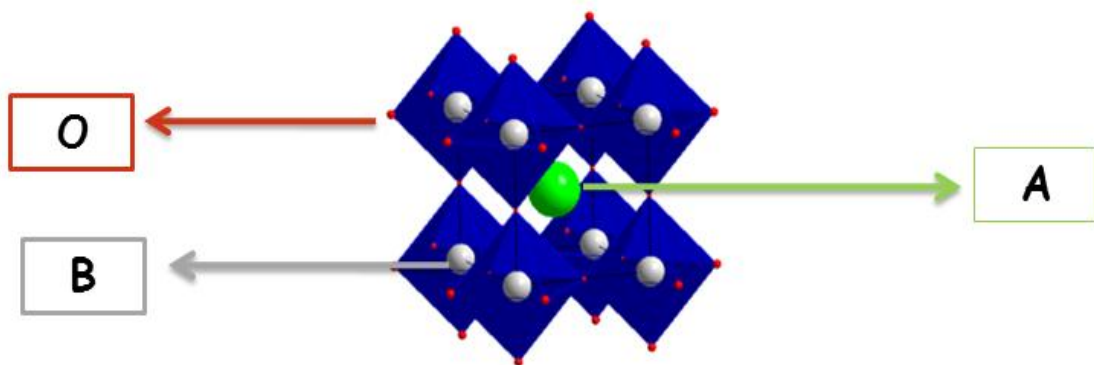
L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B (figure I.1)[41,42].



**Figure I.1:** Propriétés des pérovskites  $\text{ABO}_3$  en fonction des substitutions des cations A et B [41].

### I.3.2. Les oxyde de structure pérovskite $ABO_3$ :

La pérovskite est le titanate de calcium naturel  $CaTiO_3$ , et un très grand nombre de composés de formule  $ABO_3$  présentent cette structure (à ne pas confondre avec les structures de type  $MM'O_3$  ou les cations M et M' ont des rayons ioniques proches). La structure pérovskite est caractérisée par l'association de gros cations A, de rayon  $r_A$  (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) et de cations de métaux de transition de rayons plus petits  $r_B$ . Les cations B occupent les sommets d'un cube tandis que les cations A occupent le centre de ce cube. Les atomes d'oxygène sont placés au milieu des arêtes du cube [43].



**Figure I.2 :** Représente la maille élémentaire de la structure pérovskite  $ABO_3$ .

On distingue deux types de structures pérovskites selon les atomes qui occupent les sites A et B [44] :

- Les pérovskites simples, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes:  $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $LaCoO_3$ ,  $YCoO_3$ .....etc.
- Les pérovskites complexes, dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux types d'atomes:  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (BNT),  $PbMg_{1/3}Nb_{1/3}O_3$  (PMN),  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (KBT).  
Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément:  
( $Pb_{1-x}Ca_x$ ) ( $Zr_yTi_{1-y}$ ) $O_3$  (PCZT).

$ABO_3$  par maille, est représentée sur la figure I.3. Les coordinences relatives de chacun des cations vis-à-vis de l'oxygène sont [43]:

- ✚ pour les cations A, situés au centre de la maille, qui sont équidistants des milieux des arêtes:

$$A/O = [12]$$

- ✚ pour les cations B, places aux sommets de la maille, qui occupent des sites octaédriques :

$$B/O = [6]$$

Le simple examen de la maille élémentaire, qui ne comporte qu'un motif, permet de définir les conditions géométriques pour que cette structure soit observée :

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

C'est, en fait, une condition très stricte et Goldschmidt a introduit un facteur de tolérance  $t$  permettant d'expliquer l'existence d'une telle structure pour une large gamme de rayons ioniques :

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

Suivant les valeurs de  $t$ , on observe des structures cubiques plus ou moins distordues :

- ✚  $t > 1$  : distorsion hexagonale (ex :  $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ )
- ✚  $0.95 < t < 1$  : structure cubique (ex :  $BaZrO_3$ )
- ✚  $0.9 < t < 0.95$  : distorsion rhomboédrique (ex :  $RbTaO_3$ ,  $KNbO_3$ )
- ✚  $0.8t < 0.9$  : distorsion orthorhombique (ex :  $PbTiO_3$ ,  $GdFeO_3$ ,  $LaMnO_3$ )

#### I.4. Substitutions dans les solides. Dopage:

Les éléments étrangers au cristal parfait peuvent modifier profondément ses propriétés. Un solide n'est jamais rigoureusement pur et les teneurs en impuretés des produits commerciaux varient grandement d'un fournisseur à l'autre. De plus, certains composés sont plus faciles à purifier que d'autres ; par exemple, il est très difficile d'éliminer le tantale dans les produits à base de niobium, ces deux métaux ayant des propriétés chimiques identiques et se trouvant toujours ensemble dans les minerais. En dehors des produits de pureté « électronique » dont le taux d'impuretés est inférieur à  $10^{-8}$ , les produits dits « purs » des laboratoires spécialisés contiennent entre 1 et 10 parties par million (ppm), c'est-à-dire entre  $10^{-6}$  et  $10^{-5}$ % de substances qui ne sont pas toujours désirables [43].

En général, l'introduction d'un nouvel élément revient à élaborer une solution solide, qui peut être d'insertion ou de substitution. C'est ce deuxième cas que nous considérerons. De plus, les substitutions que nous allons décrire seront uniquement cationiques car ce sont les plus faciles à réaliser. La gamme de concentration en substituant est régie par les conditions de formation des solutions solides, évoquées au rayon atomique ou ionique voisin, électronégativité et propriétés chimiques identiques. Nous parlerons également de Dopage, qui correspond à l'adjonction volontaire et dosée d'éléments déterminés, dans le but de modifier les propriétés électroniques intrinsèques du cristal « pur », c'est-à-dire du cristal dont la teneur initiale en impuretés est largement inférieure à la concentration de l'élément dopant. Ces impuretés

peuvent être homovalentes, c'est-à-dire de même valence que les atomes du cristal qu'elles viennent remplacer, ou hétérovalentes, si elles sont de valence différente [43].

## Chapitre II

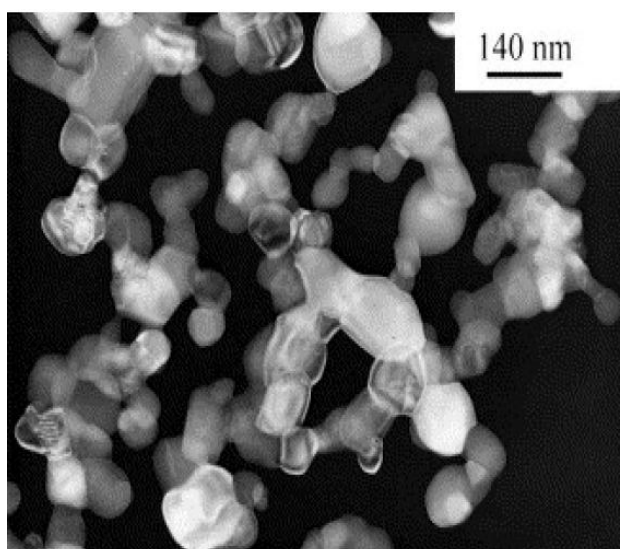
# Méthodes de synthèse et Techniques d'analyses

## II.1. Les méthodes de synthèse des oxydes mixtes :

Les méthodes de chimie douce proposent un mélange à l'échelle moléculaire des différents cations par un passage en solution des sels métalliques. Ceci permet l'obtention de phases cristallisées plus homogènes à des températures plus basses. Les méthodes les plus utilisées actuellement sont : la méthode sol-gel et la co-précipitation et hydrothermale ...etc.

### II.1.1. La méthode de Co-précipitation :

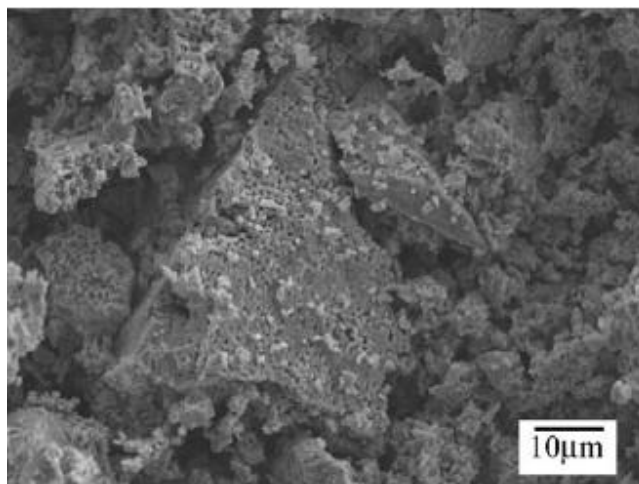
La Co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stœchiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que: un hydroxyde (NaOH, KOH) [45]. Le précipité obtenu, filtré puis lavé. Ce dernier, soumis à une calcination.



**Figure II.1 :** Micrographie MET d'un oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  préparé par calcination des carbonates à  $880\text{ }^\circ\text{C}$  (Co-précipitation) [47].

### II.1.2. La méthode solution-gel

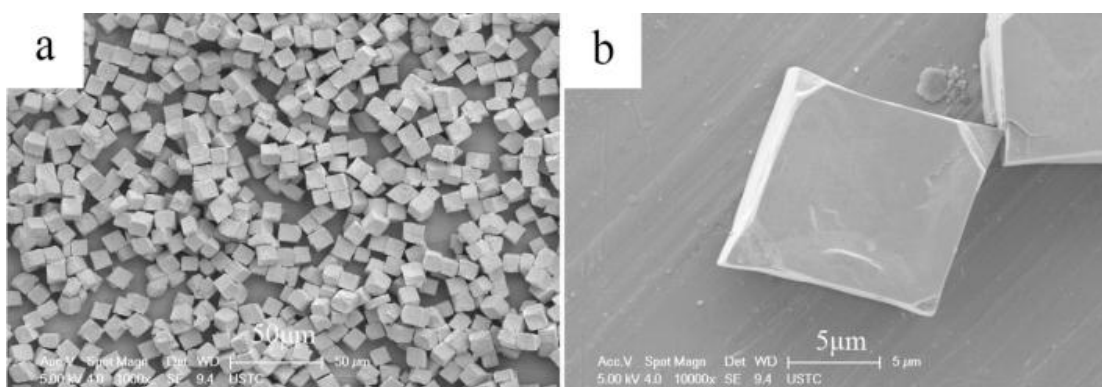
Le principe de la méthode sol-gel consiste à préparer un gel (solide riche en liquide retenu dans sa masse) où la phase solide est constituée par un réseau polymérique tridimensionnel. Ce réseau résulte de l'hydrolyse contrôlée suivie de la condensation de précurseurs organiques d'éléments métalliques dissous dans un solvant. Les réactifs sont généralement des alcoxydes ou des carboxylates dissous dans le solvant organique correspondant. Le gel obtenu peut être directement calciné ou séché lentement pour former un solide [48-52].



**Figure II.2 :** Image de MEB nanocristalline  $YCoO_3$  synthétisés par le procédé sol-gel (calciné à  $900^\circ C$  pour 120h) [53].

### II.1.3. La méthode hydrothermale :

La synthèse hydrothermale est un processus de cristallisation des substances en solution aqueuse à haute pression et température élevée, cette méthode peut être considérée comme une méthode de synthèse des monocristaux, la croissance cristalline s'effectue dans un appareil dit autoclave, l'avantage possible de la méthode hydrothermale par rapport aux autres méthodes de croissance cristalline est que la capacité de créer une phase cristalline sans besoin de calcination[54], la méthode hydrothermale utilise l'eau sous pression et température au-dessus de son point d'ébullition normal pour le but d'accélérer la réaction entre les solides, l'eau liquide ou vapeur sert comme un milieu de transmission de pression[55].



**Figure II.3 :**  $MEBCrCoO_3$  synthétisés par voie hydrothermale [56].

## II.2. Techniques de caractérisation des oxydes mixtes :

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. On a les méthodes suivantes :

### II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX):

#### II.2.1.1. Principe

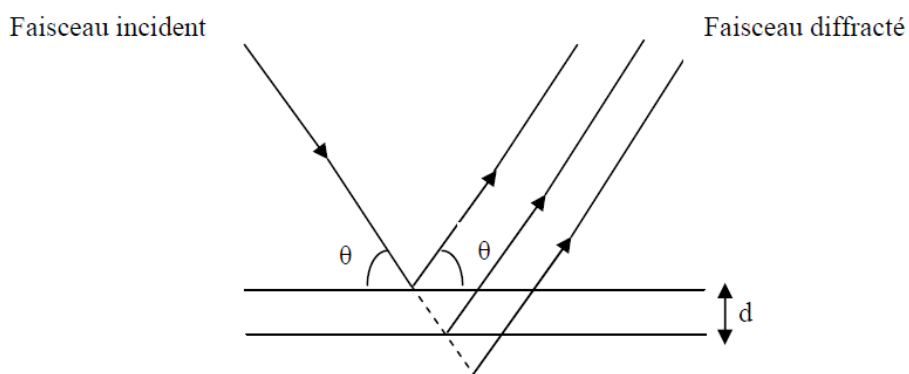
Cette technique analytique permet de mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans un échantillon par comparaison aux fiches internationales de diffraction JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) [57].

Un rayonnement X est produit par un bombardement électronique sur une cible au cuivre appelée anticathode. Le faisceau de rayons X, après avoir subi divers traitements, converge vers l'échantillon plat où il est alors diffracté par les plans cristallographiques formant un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident. Un compteur enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon [57].

Donc la DRX est basée sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin ( $d_{hkl}$  = distance interréticulaire de la famille de plan hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde  $\lambda$ ) par la loi de Bragg [19]:

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

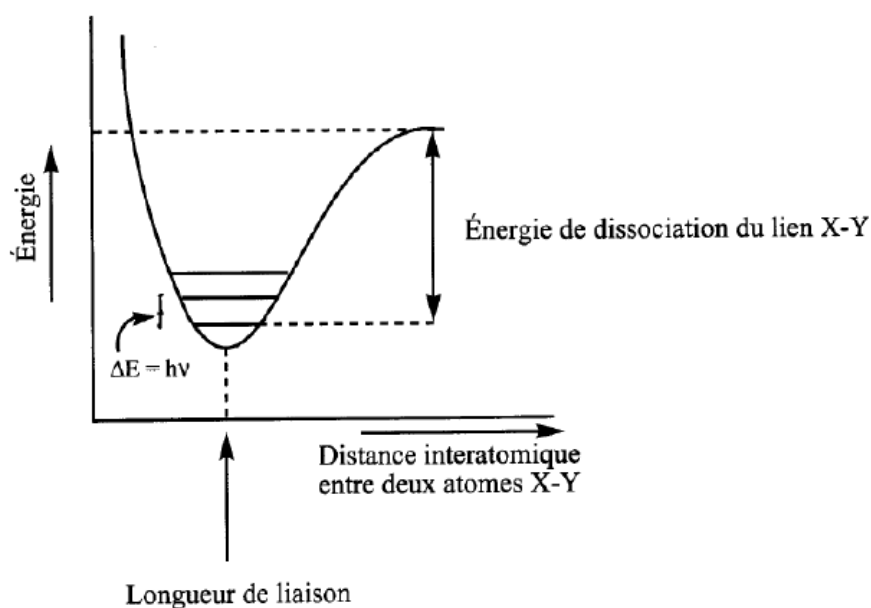
- ✚  $d_{hkl}$  (Å) : la distance interréticulaire d'un faisceau,
- ✚  $\theta$  (°) : l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés (angle de Bragg),
- ✚  $\lambda$  (Å) : la longueur d'onde du faisceau incident,
- ✚  $n$  : Ordre de diffraction de Bragg.



**Figure II.4 :** Principe de la loi de Wulff-Bragg.

### II.2.2.Spectroscopie Infrarouge (IR):

L'infrarouge (IR) est une méthode simple de mise en œuvre qui nécessite une faible quantité de produit, mais une grande minutie dans sa préparation. Le dépouillement de ses spectres peut être complexe en l'absence de références fiables. Le principe de cette mesure est l'absorption des radiations infrarouges (fréquences comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ ) par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire (Figure II-1) [58].



**Figure II.5 :** Schéma du puit de potentiel

Ces absorptions sont quantifiées, la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force du lien. La loi de Hooke (Équation I-1) quantifie ces absorptions :

$$v = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot C} \cdot \sqrt{\frac{k(M_X + M_Y)}{M_X \cdot M_Y}}$$

**Équation I-1** : Loi de Hooke

Avec :

$v$  = fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )

$C$  = célérité de la lumière ( $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ )

$k$  = constante de force de la liaison ( $\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$M_X$  et  $M_Y$  = masse (g) des atomes X et Y.

Une liaison simple sera moins forte qu'un double liaison, elle-même moins forte qu'une triple liaison.

Seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule sera visible en Infrarouge. Ces vibrations peuvent être de deux types simples : l'élongation et la déformation angulaire (Figure I-2) [58].



**Figure II.6** : Nature des vibrations.

Les groupes d'atomes où au moins deux atomes sont identiques ont deux modes d'élongation et deux modes de déformation angulaire : symétrique et asymétrique. Enfin, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan.

Les élongations requièrent généralement de plus hautes énergies (c'est-à-dire de plus hautes fréquences) que les déformations angulaires. Lors des analyses Infrarouge, il est utile de savoir sur quelle zone se concentrer (Figure I-3) [58].

Généralement, on peut diviser le spectre en deux parties. La partie de gauche ( $> 1500$   $\text{cm}^{-1}$ ) comporte la plupart des bandes caractéristiques des groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes pour les liens C-H, C=O, O-H, N-H, C=C, C=C, C=N et NO<sub>2</sub> est généralement évidente et procure des informations structurales importantes [58].

La partie de droite ( $< 1500$   $\text{cm}^{-1}$ ) est appelée "empreinte digitale" parce qu'elle comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées. Si toutes les bandes de cette région se retrouvent dans deux spectres IR (aux mêmes positions et intensité relatives), alors il s'agit du même composé. Cependant, le nombre important de bandes rend l'analyse de cette section passablement ardue [58].

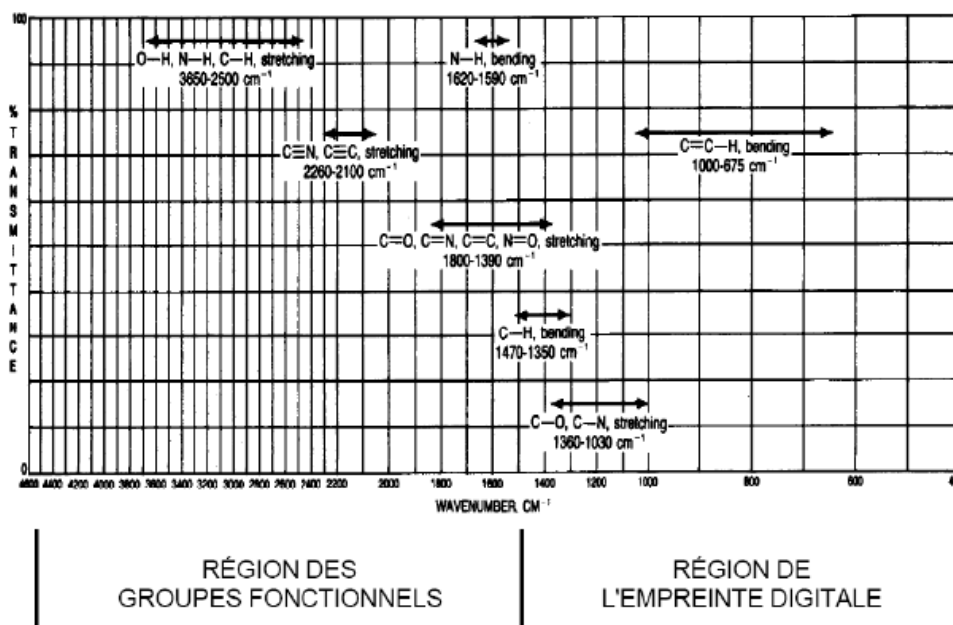


Figure II.7 : Grandes régions du spectre IR.

### II.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG):

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps [59].

Cette technique de mesure globale des propriétés d'un échantillon de matière peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément. Les techniques complémentaires les plus souvent utilisées sont [59] :

- la calorimétrie (DSC) ;
- l'analyse thermique différentielle (ATD) ;

- des techniques dites de séparation : spectrométrie de masse (MS), chromatographie.

#### 🚦 Applications de la TG:

La thermogravimétrie peut donc être appliquée à tout type d'échantillon qui subira une variation de masse au cours du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée. L'évaporation, la sublimation, l'oxydation font partie des transformations qui seront détectées par la thermogravimétrie [59].

Les transformations qui n'engendrent pas de variation de masse (comme une fusion ou une cristallisation par exemple) ne pourront pas être détectée par la TG et il faudra se tourner vers des méthodes d'analyse complémentaires (ATD ou DSC pour ne citer que les plus courantes) [59].

#### II.2.4. Analyse thermique différentielle (ATD):

Le principe de cette méthode est basé sur l'enregistrement de la différence des températures d'un échantillon du composé étudié et d'un matériau de référence (figure II.8). Ce dernier doit être inerte dans le domaine de température considéré. De la poudre d'alumine est généralement utilisée [60].

L'ATD fournit des données très intéressantes sur la stabilité des polymères car elle permet de détecter des phénomènes tels que changement de phase, transition vitreuse, cristallisation, fusion. Les effets thermiques associés à ces phénomènes ne s'accompagnent pas d'un changement de la masse de l'échantillon. Dans le domaine de la sécurité incendie, on s'intéresse aux processus qui produisent une phase gazeuse et, par conséquent, une diminution de la masse du composé étudié. L'ATD renseigne alors sur les effets thermiques des diverses réactions qui contribuent à la dégradation : un signal négatif est mesuré si la réaction est endothermique tandis que les réactions exothermiques donnent un signal positif. Au plan quantitatif, l'exploitation des signaux d'ATD ne pose pas de problème pour les phénomènes sans variation de masse. Pour les réactions de dégradation qui provoquent une perte de masse du matériau, le calcul de la chaleur de réaction à partir du signal  $\Delta T_{ATD}$  doit prendre en compte les variations de la masse et de la capacité thermique du composé. La variation de masse peut être connue : c'est en particulier le cas lorsque l'appareil utilisé possède les deux fonctions ATG et ATD. Par contre, les variations de la capacité thermique ne sont généralement pas connues. Dans l'étude du comportement au feu des matériaux, l'exploitation de l'ATD est donc le plus souvent limitée à son aspect qualitatif [60].

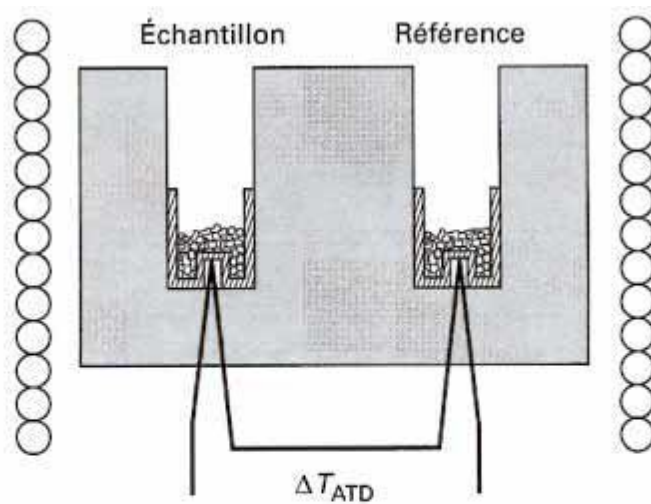


Figure II. 8 : Dispositifs de mesure d'analyse thermique différentielle [60].

# Chapitre III

Synthèse et caractérisations des  
oxydes ternaires à base de cobalt

### III.1.Introduction :

La synthèse a un rôle central dans la chimie ce qui laisse cette discipline au cœur de la science, les chimistes n'ont pas seulement découvert et synthétisé un grand nombre de substances qui existent dans la nature mais ils ont aussi créé de nouveaux composés, nouvelles molécules. Leur compétence de réarranger les atomes ce qui laisse la chimie dominer le monde synthétique de la matière que d'autres sciences n'ont pas la chance.

Le chimiste français Jacques Livage introduit la chimie douce comme une nouvelle notion à la synthèse chimique pour le bute d'élaborer des verres et des céramique dans des conditions proches de l'ambiante réduisant ainsi considérablement les coûts énergétiques comparés aux méthodes céramiques nécessitant de très hautes températures.

### III.2. Préparation des oxydes $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ , $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ Par voie Co-précipitation :

#### III.2.1.Synthèse l'oxyde ternaire de $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ :

Les nitrates de cobalt et yttrium et les chlorures de lanthane pris en proportions stœchiométriques sont dissouts dans 50 ml d'eau distillée sous vive agitation, la solution aqueuse de ces sels métalliques est laissée sous une agitation vive pendant 30 min. Le milieu basique de précipitation est constitué d'une solution aqueuse de soude (10%). Les précurseurs sont ensuite précipités goutte à goutte dans le milieu réactionnel sous vive agitation (1h30 min) jusqu'à le pH  $\approx$ 12- 13 unités où le précipité est apparu. La solution est ensuite lavée trois fois par l'eau distillée puis placée à l'étuve pendant une nuit à  $T=110^\circ C$ . Après une étape de broyage, une dernière étape de calcination à  $700^\circ C/6h$  pour éliminer les traces de nitrates sera nécessaire à l'obtention des particules. Pour  $La_{0.5}Cr_{0.5}CoO_3$  est synthétisé par la même chose. L'équation de précipitation est donnée par [61]:

- $LaCl_3 + Y(NO_3)_3 + Co(NO_3)_2 + 8OH^- \rightarrow La(OH)_3 + Y(OH)_3 + Co(OH)_2 + 5NO_3^- + 3Cl^-$
- $Cr(NO_3)_3 + LaCl_3 + Co(NO_3)_2 + 8OH^- \rightarrow Cr(OH)_3 + La(OH)_3 + Co(OH)_2 + 5NO_3^- + 3Cl^-$

Les spécifications des produits chimiques utilisés pour la préparation de nos échantillons sont données dans le tableau III.1 ci-dessous :

**Tableau III.1** : Représente les spécifications des produits chimiques utilisés.

Nom	Structure	couleur	Masse molaire (g/mol)	Masse(g)	Quantité (mol)
Nitrate de cobalt(II)hexahydraté	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Rose	291.03	1.45515	0.005
Nitrate de yttrium(III)hexahydraté	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Blanc	383.01	0.957525	0.0025
Nitrate de chrome(III)nonahydraté	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Noire brune	400.15	1.000375	0.0025
Chlorure de lantane(III)heptahydraté	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Blanc	371.37	0.928425	0.0025



**Figure III.1** : Four utilisé pour la calcination des échantillons.

L'organigramme de la synthèse par Co-précipitation est reproduit sur la figure III.2 :

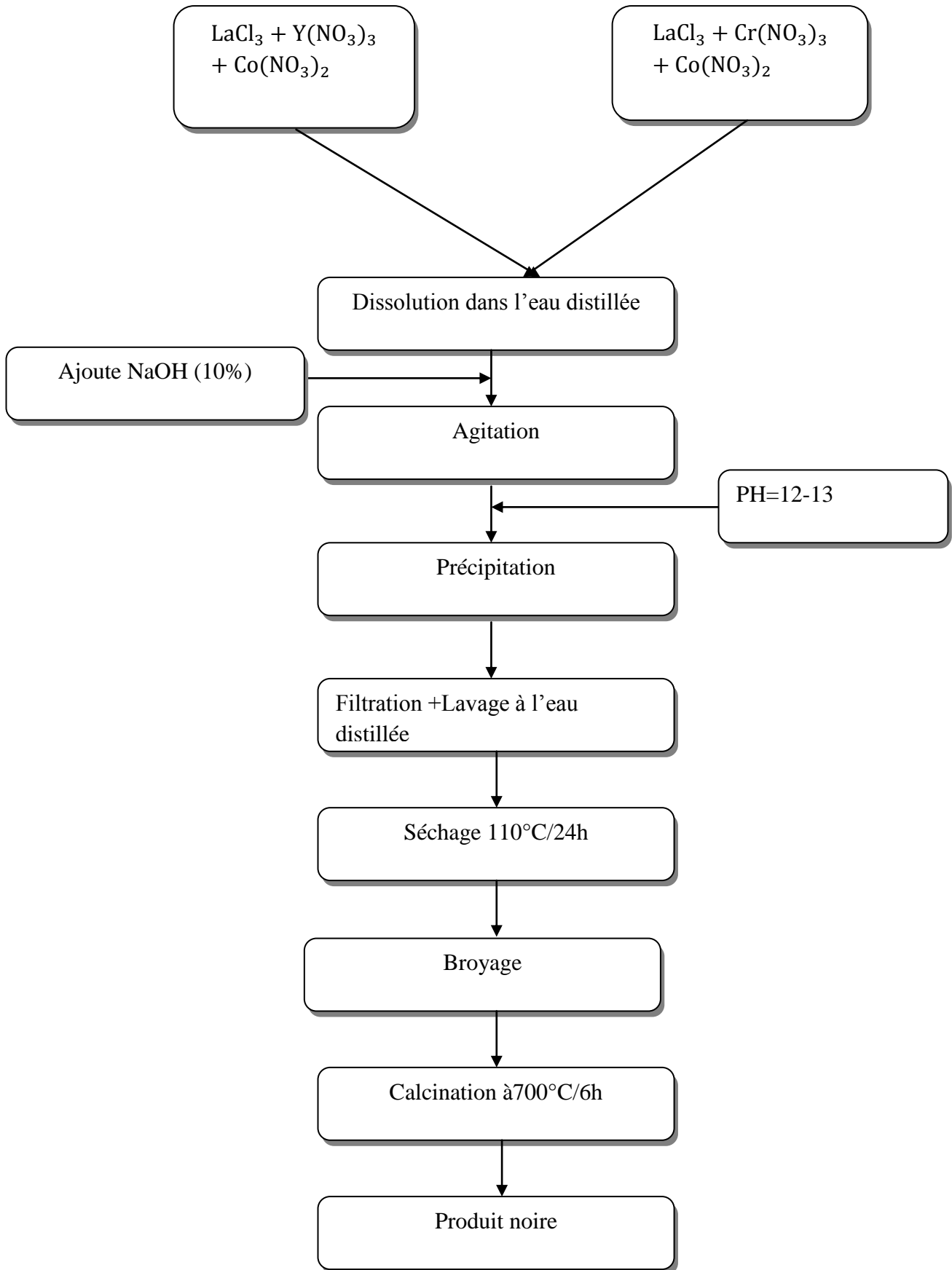


Figure III.2: Organigramme de synthèse des oxydes par Co-précipitation.

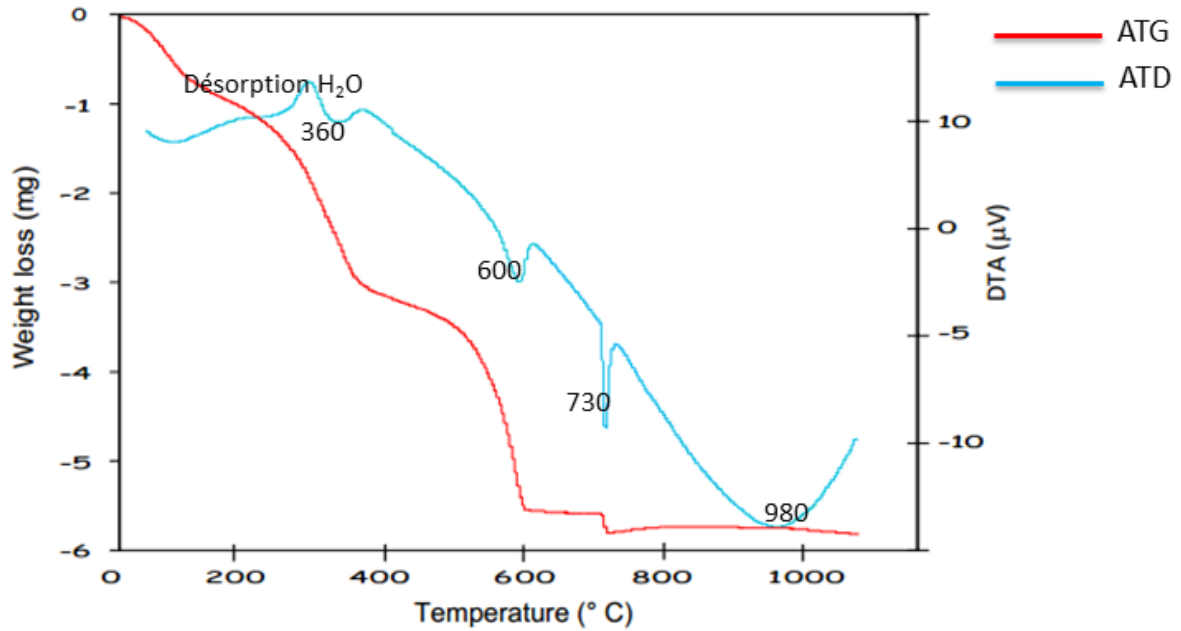
### III.3. Caractérisation des oxydes $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ et $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ :

La caractérisation de la matière est un domaine rapidement développé pour aider les physiciens, les chimistes, les biologistes, à mieux comprendre leurs sciences, les informations qui sont tirées par les outils d'analyse sont l'identification des espèces, la concentration, la structure, la morphologie, la porosité, le choix de l'outil ou la méthode d'analyse dépend de la nature du problème.

#### III.3.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D):

Dans le but d'estimer, préalablement, la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, les courbes obtenues en analyse thermogravimétrique et différentielle de la poudre  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  obtenu après séchage à l'étuve à  $110^\circ\text{C}$ , durant une nuit sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de  $1200^\circ\text{C}$  et une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Pour une masse initiale de 50 mg, le résultat obtenu pour le composé précurseur est représenté sur la figure III.3.

Quel que soit le précurseur on observe des signaux mieux résolus, beaucoup plus accentués sous flux d'air. Le signal endothermique observé en dessus de  $200^\circ\text{C}$  sur le thermogramme, coïncide avec une perte de masse correspondant à une perte d'eau par déshydratation. Le thermogramme (courbe ATD) est caractérisé par 4 signaux endothermiques supplémentaires à  $360^\circ\text{C}$  (avec un épaulement à  $330^\circ\text{C}$ ), à  $600^\circ\text{C}$ ,  $730^\circ\text{C}$  et  $980^\circ\text{C}$ . On observe corrélativement 4 domaines de perte de masse (courbe ATG) associés à chacun de ces signaux. L'apparition de signaux endothermiques à  $360^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ , correspondant à des pertes de masse importantes. La présence de deux signaux à  $600^\circ\text{C}$  et  $360^\circ\text{C}$  avec un épaulement vers  $330^\circ\text{C}$  correspondent à la formation d'oxyde. Le signal observé à  $730^\circ\text{C}$  semble correspondre à la formation de la pérovskite. Enfin, le dernier signal à  $980^\circ\text{C}$  est attribué à la transformation ou de la réduction d'oxyde formé.

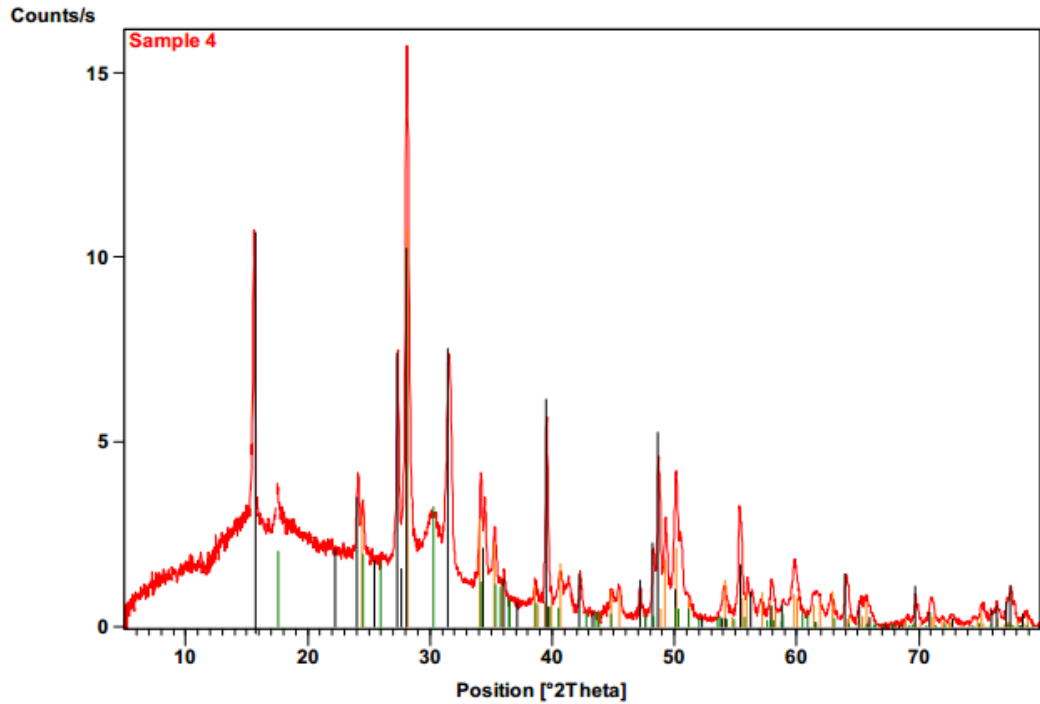


**Figure III.3 :** Courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ .

### III.3.2. Diffraction des rayons X :

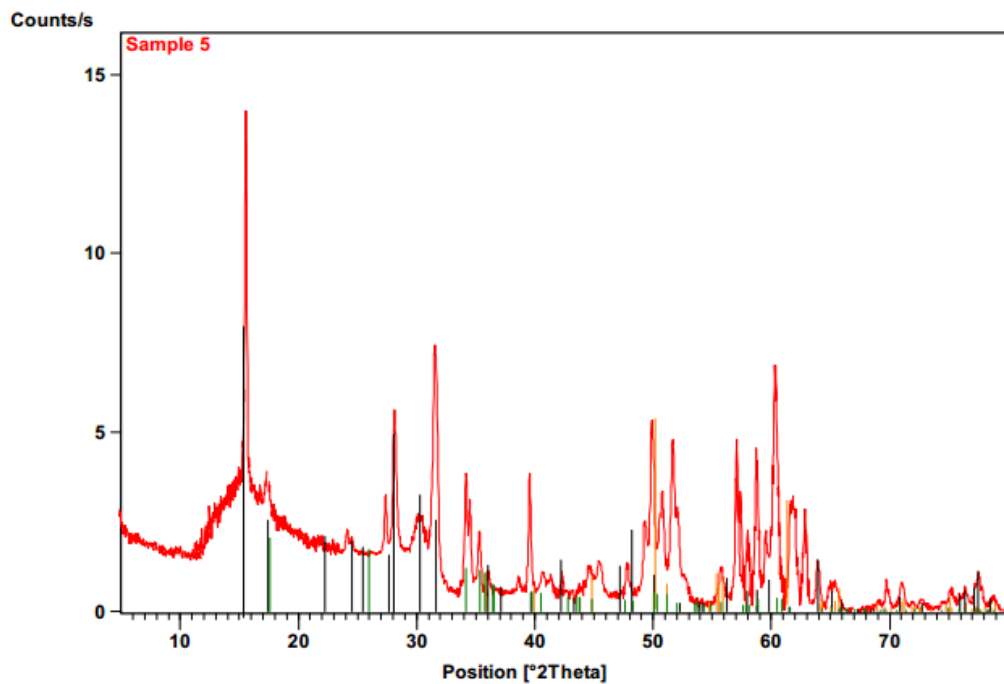
Les oxydes  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  et  $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  synthétisés par la méthode de Co-précipitation ont été analysés par diffraction des rayons X, les diffractogrammes obtenus ont été enregistrés dans un large domaine angulaire ( $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ).

Les différents spectres présentés sur la figure III.4 permettent d'identifier la structure d'oxydes élaboré par voie de Co-précipitation de formule  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ .



**Figure III.4 :** Le diffractogramme RX de  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  (calciné à  $T=700^{\circ}C$  pour 6h).

Les différents spectres présentés sur la figure III.5 permettent d'identifier la structure d'oxydes élaboré par voie de Co-précipitation de formule  $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  .



**Figure III.5 :** Le diffractogramme RX de  $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  (calciné à  $T=700^{\circ}C$  pour 6h).

### III.3.2.1. Interprétation des spectres DRX:

L'ensemble des diffractogrammes relatifs aux composés  $Y_xLa_yCoO_3$  et  $Cr_xLa_yCoO_3$  a été effectué sur un diffractomètre en poudre en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1,54056 Å. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.026^\circ$  pendant un temps de deux secondes sur un domaine angulaire compris entre  $5-80^\circ$  ( $2\theta$ ). L'affinement des paramètres de maille est obtenu.

Les paramètres de maille de la structure pérovskite ont été déterminés à partir de la distance entre les plans réticulaires  $d(hkl)$  principaux pour cela, on utilisant la relation

$$\text{suivante [62]: } d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

La taille des cristallites ( $d_{hkl}$ ) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Scherrer [63].

Les différents spectres présentés sur la figure III.3 et la figure III.4 permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par voie de Co-précipitation.

On voit bien que tous les spectres de diffraction X sont similaires quel que soit le composé imprégné. Ces composés cristallisent dans une phase pérovskite de structure orthorhombique. L'unité dimensions de la cellule «a» et «c», estimées en supposant que  $a \neq b \neq c$ . Les paramètres de maille des composés  $Y_xLa_yCoO_3$  et  $Cr_xLa_yCoO_3$  sont calculés dans la plage  $2\theta$  correspondant à des pics de diffraction de  $\{110\}$  et  $\{010\}$ .

Sur le diffractogramme du solide préparé à partir de sels de nitrates, l'affinement des raies montre la présence majoritaire des oxydes simples  $La_2O_3$ ,  $Co_3O_4$  et  $Y_2O_3$ . Deux raies supplémentaires très peu intenses aux valeurs  $2\theta$  égales à  $32,8^\circ$ ,  $34^\circ$  caractérisent la présence de la phase pérovskite  $LaYCoO_3$  orthorhombique.

Le diffractogramme du solide préparé par la méthode conventionnelle à partir des sels est caractérisé par les raies de la pérovskite  $LaCoO_3$  rhomboédrique et des raies moins intenses caractérisant la présence des phases  $La_2O_3$  et  $Co_3O_4$ . Ces résultats montrent que la méthode par Co-précipitation des sels ne permet pas l'obtention de la structure pérovskite seule après calcination. Les oxydes simples,  $La_2O_3$ ,  $Co_3O_4$  et  $Y_2O_3$  coexistent également, cependant, leur stabilisation est plus importante lors de l'emploi de précurseurs à base de nitrates.

En outre, quelle que soit la nature du sel précurseur, on observe sur chacun des diffractogrammes les raies aux valeurs d'angle  $2\theta = 23^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $41^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $58,7^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $70^\circ$  caractéristiques de la pérovskite  $La_xY_zCo_yO_3$  orthorhombique. Même remarque observée pour l'autre composé préparé par la même méthode.

Tableau III.2 : Les données cristallographiques.

Formule chimique	$Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$	$Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe spatial	Pnma	Pnma
Z	4	4
a (Å°)	5.47907	5.7912
b (Å°)	7.7603	7.7928
c (Å°)	5.51539	5.5521
V (Å° <sup>3</sup> )	234.511	229.801

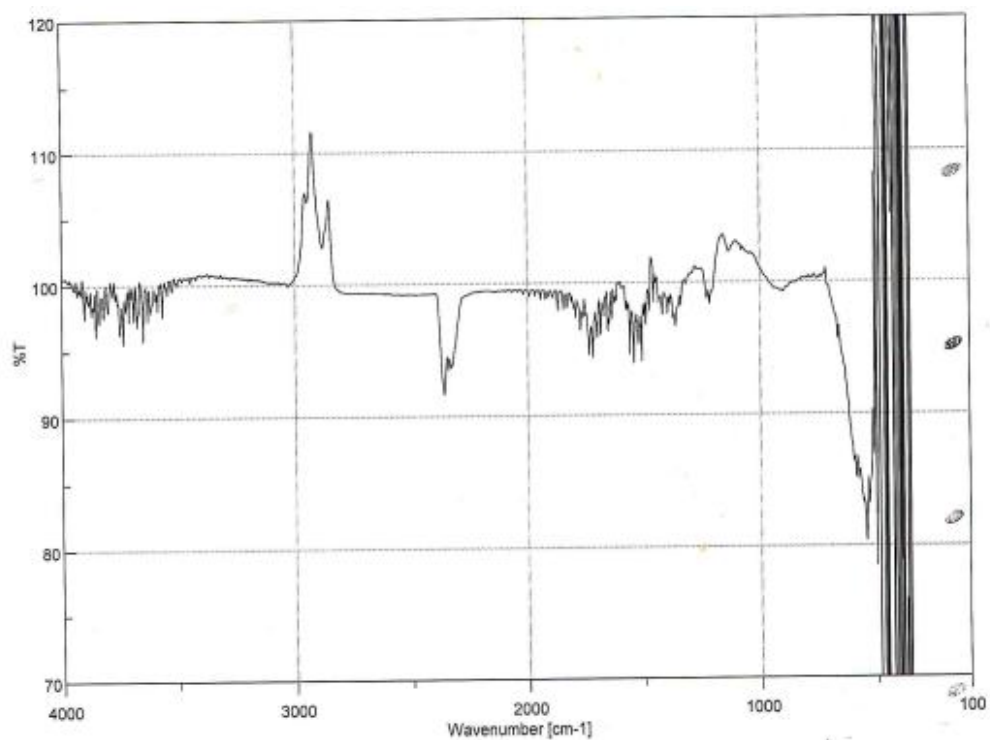
### III.3.3.Spectroscopie Infrarouge :

Les spectres infrarouge en transmission s'étendent dans un intervalle optique entre 350-4000  $cm^{-1}$  ont été réalisés par un spectrophotomètre à transmission de fourrier FT.IR-4200.



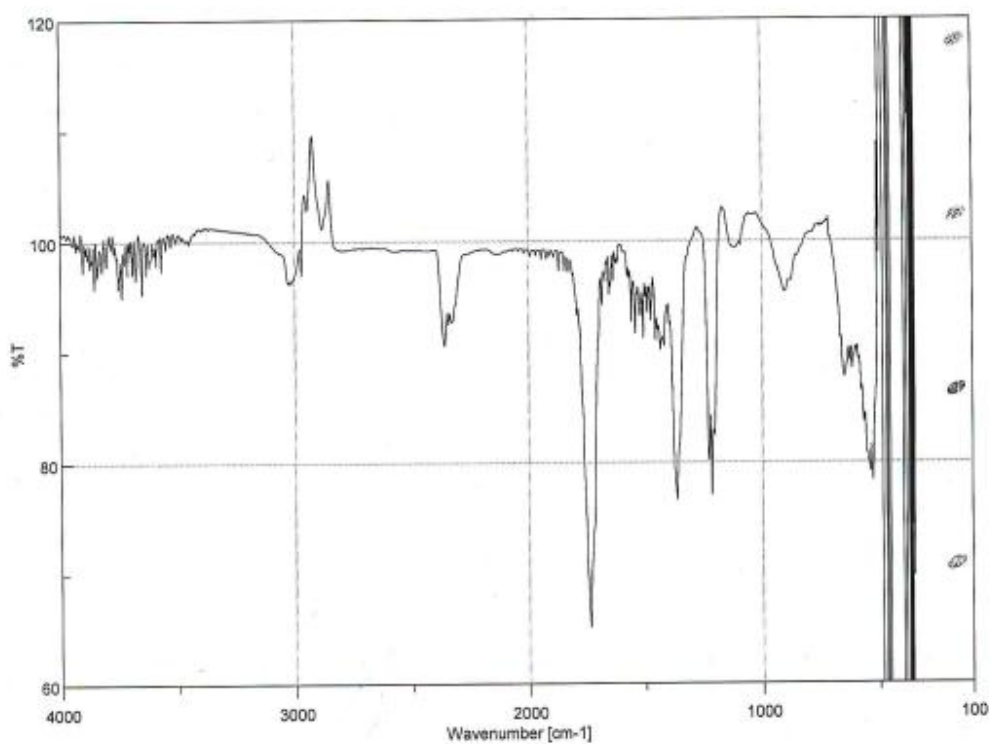
Figure III.6 : Spectrophotomètre FT.IR-4200.

La figure III.7 ci-dessous montre les spectres IR-TF correspondant l'échantillon  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  qui est issu de synthèse Co-précipitation



**Figure III.7 :** Les spectres IR-TF<sub>Y<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub></sub>.

La figure III.8 ci-dessous montre les spectres IR-TF correspondant l'échantillon Cr<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> qui est issu de synthèse Co-précipitation



**Figure III.8:** Les spectres IR-TF Cr<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> .

**III.3.3.1. Interprétation des spectres IR-TF :**

Les spectres des pérovskites substituées les deux échantillons préparés sont similaires. A partir des spectres, deux bandes sont observées autour de  $418\text{cm}^{-1}$  et  $594\text{cm}^{-1}$  qui sont caractérisées au vibration de la liaison entre métal-oxygène (O-Co-O), elles sont affectées aux octaèdres de l'oxyde  $\text{CoO}_6$  [64, 65]. Un pic s'apparait à  $1330\text{cm}^{-1}$  correspond au nitrate (traces des nitrates des précurseurs) [66], une trace de pic moins intense à  $3200\text{cm}^{-1}$  lié au vibration de la liaison (O-H) [67].



# Conclusion générale

### Conclusion :

Dans ce travail, nous avons synthétisé les oxydes ternaires à base de cobalt :  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  et  $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  par voie Co-précipitation, et caractérisés par les techniques (DRX, sur poudre, (ATG/ATD) IR) qui nous donnent plusieurs résultats significatifs sur les propriétés physico-chimiques de ces oxydes.

- Les analyses thermiques (ATG/ATD) nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours de déterminer la température de calcination correspondante au passage de la forme hydroxyde des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de  $730^{\circ}C$ , et de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.
- L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase pérovskite de  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  et  $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  à une température de calcination  $700^{\circ}C$ , et montre que tous les oxydes issus par voie Co-précipitation cristallisent dans une structure orthorhombique.
- Deux bandes sont observées autour de  $594\text{ cm}^{-1}$  et  $418\text{ cm}^{-1}$  par la spectroscopie IR, qui sont caractérisées à la vibration de la liaison métal-oxygène (O-Co-O), Elles sont attribuées aux octaèdres de l'oxyde  $CoO_6$ . Un pic s'apparait à  $1330\text{ cm}^{-1}$  correspond au nitrate (traces des nitrates des précurseurs), une trace de pic moins intense à  $3200\text{ cm}^{-1}$  lié à la vibration de la liaison (O-H).



# Références

## *Références*

---

- [1]: G.Adachin, N.Imanaka, Z.C.Kang, Binary Rare Earth Oxide, Kluwer Academic Publisher 2004.
- [2]: Thèse de Magister, M elle BENBELKACEM Nora ; Synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylène diamine une série d'acides aminés et des bases azotées, Université de TIZI-OUZOU 04 Janvier 2012.Page03.
- [3] : A.Kahoul, thèse de doctorat, université de sétif, 2002.
- [4]: A. F. Wells: "Structural Inorganic Chemistry", 3rd ed., Oxford, 1962.
- [5]: S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B 24 (2000) 193.
- [6]:R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, Appl. Catal. B28 (2000) 55.
- [7]: N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, J. Catal. B 229 (2005)459.
- [8]: M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.
- [9]: G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, Appl. Catal. B 8 (1996) 229.
- [10]: K.Hilpert, R.W.Steinbrech, F.Borromand, O.Teller, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 3009.
- [11]: F-C. Buciuman, F. Patcs, J.C. Menezo, T. Hahn, H-G. Lintz, Appl. Catal. B 35(2002)175.
- [12]: M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, Appl. Catal. A 245 (2003) 231.
- [13]: K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, Catal. Today 47 (1999) 155.
- [14]: W.W. Wu, J.C. Cai, X.H. Wu, S. Liao, K.T. Wang, L. Tao, Nanocrystalline LaMnO<sub>3</sub> preparation and kinetics of crystallization process, Adv.Powder Technol. 24 (2013) 154–159.
- [15]: K.W. Zhou, X.H. Wu, W.W. Wu, J. Xie, S.Q. Tang, S. Liao, Nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub> preparation and thermal process of precursor, Adv. Powder Technol. 24 (2013) 359–363
- [16]: S. Farhadi, S. Sepahvand, Microwave-assisted solid-state decomposition of La[Co(CN)<sub>6</sub>].5H<sub>2</sub>O precursor: a simple and fast route for the synthesis of single-phase perovskite-type LaCoO<sub>3</sub>nanoparticles, J. Alloys Compd. 489 (2010) 586–591
- [17]: D.K. Lim, H.N. Im, J. Kim, S.J. Song, Electrochemical properties of LaMO<sub>3</sub>(M=Co or Fe) as the negative electrode in a hydrogen battery, J. Phys. Chem. Solids 74 (2013) 115–120.

## *Références*

---

- [18]: A.D. Adhav, A.B. Gaikwad, V. Samuel, V. Ravi, A low temperature route to prepare LaFeO<sub>3</sub> and LaCoO<sub>3</sub>, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2030–2032.
- [19]: R.J. Radwański, Z. Ropka, Magnetism and electronic structure of LaMnO<sub>3</sub> and LaCoO<sub>3</sub>, *Physica B* 281–282 (2000) 507–509.
- [20]: M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, Characterization of LaMeO<sub>3</sub> (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method, *Solid State Ionics* 154–155 (2002) 135–141.
- [21]: L. Huang, M. Bassir, S. Kaliaguine, Characters of perovskite-type LaCoO<sub>3</sub> prepared by reactive grinding, *Mater. Chem. Phys.* 101 (2007) 259–263.
- [22]: F. Teng, S.H. Liang, B. Gaugeu, R.L. Zong, W.Q. Yao, Y.F. Zhu, Carbon nanotubes-templated assembly of LaCoO<sub>3</sub> nanowires at low temperatures and its excellent catalytic properties for CO oxidation, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1748–1754.
- [23]: L. Predoana, B. Malic, M. Kosec, M. Carata, M. Caldararu, M. Zaharescu, Characterization of LaCoO<sub>3</sub> powders obtained by waterbased sol–gel method with citric acid, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 4407–4411.
- [24]: M.B. Phillipps, N.M. Sammes, O. Yamamoto, The structure and conductivity of LaMn<sub>1-z</sub>Cr<sub>z</sub>O<sub>3</sub> and (La, A)<sub>1-y</sub>Mn<sub>1-z</sub>Cr<sub>z</sub>O<sub>3</sub> (A=Sr, Ca) as air cathodes in solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1689–1692.
- [25]: S.P. Jiang, L. Liu, K.P. Ong, P. Wu, J. Li, J. Pu, Electrical conductivity and performance of doped LaCrO<sub>3</sub> perovskite oxides for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources* 176 (2008) 82–89.
- [26]: X.F. Ding, Y.J. Liu, L. Gao, L.C. Guo, Effects of cation substitution on thermal expansion and electrical properties of lanthanum chromites, *J. Alloys Compd.* 425 (2006) 318–322.
- [28]: F. Morin, G. Trudel, Y. Denos, The phase stability of La<sub>0.5</sub> Sr<sub>0.5</sub> CoO<sub>3-δ</sub>, *Solid State Ionics* 96 (1997) 129–139.
- [29]: X. Liu, B. Cheng, J.F. Hu, H.W. Qin, M.H. Jiang, Semiconducting gas sensor for ethanol based on LaMg<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals, *Sens. Actuators B* 129 (2008) 53–58.

## Références

---

- [30]: H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester, R.H.E.v. Doorn, A.J. Burggraaf, Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides, *Solid State Ionics* 63–65 (1993) 816–822.
- [31]: Y.Y. Wei, H.F. Liu, J. Xue, Z. Li, H.H. Wang, Preparation and oxygen permeation of U-shaped perovskite hollow-fiber membranes, *AIChE J.* 57 (2011) 975–984.
- [32]: H.X. Luo, H.Q. Jiang, K. Efimov, J. Caro, H.H. Wang, Influence of the preparation methods on the microstructure and oxygen permeability of a CO<sub>2</sub>-stable dual phase membrane, *AIChE J.* 57 (2011) 2738–2745.
- [33]: Y.F. He, X.F. Zhu, Q.M. Li, W.S. Yang, Perovskite oxide absorbents for oxygen separation, *AIChE J.* 55 (2009) 3125–3133.
- [34]: S.G. Li, W.Q. Jin, P. Huang, N.P. Xu, J. Shi, Y.S. Lin, M.Z.C. Hu, E. A. Payzant, Comparison of oxygen permeability and stability of perovskite type La<sub>0.2</sub> A<sub>0.8</sub> Co<sub>0.2</sub> Fe<sub>0.8</sub> O<sub>3-δ</sub> (A=Sr, Ba, Ca) membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2963–2972.
- [35]: A. Weidenkaff, R. Robert, M. Aguirre, L. Bocher, T. Lippert, S. Canulescu, Development of thermoelectric oxides for renewable energy conversion technologies, *Renew. Energy* 33 (2008) 342–347.
- [36]: S.S. Fu, H.L. Niu, Z.Y. Tao, J.M. Song, C.J. Mao, S.Y. Zhang, C. L. Chen, D. Wang, Low temperature synthesis and photocatalytic property of perovskite type LaCoO<sub>3</sub> hollow spheres, *J. Alloys Compd.* 576 (2013) 5–12.
- [37]: F. Gaillard, X.G. Li, M. Uray, P. Vernoux, Electrochemical promotion of propene combustion in air excess on perovskite catalyst, *Catal. Lett.* 96(2004) 177–183.
- [38]: V. Szabo, M. Bassir, A. Van Neste, S. Kaliaguine, Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding: Part II: catalytic properties of LaCo<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> in VOC oxidation, *Appl. Catal. B* 37 (2002) 175–180.
- [39]: Audion A.S., Hocquard C., Labbé J.F., avec la collaboration de Dupuy J.J. (2014) -Panorama mondial 2013 du marché du cobalt. Rapport public. BRGM/RP-63626-FR, 155 p., 45 fig., 33 tabl.

## Références

---

- [40] : Thèse doctorat de Mme Tchenar Yasmina Nesrine Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes  $M_xO_y-Al_2O_3$  ( $M = Cr, Cu, V$ ) et de 5%  $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ . Application à l'oxydation du cyclohexane .Université de Tlemcen,2013.Page 07.
- [41] : D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. Annu. Rev. Mater. Sci., 15, p. 329, (1985).
- [42] : N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. Electronic conduction un oxides. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [43] : Livre chimie des solides de Jean –Francis Marucco, p 84.
- [44] : Thèse doctorat de Hamzioui Louanes Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  effet du dopage. Université de Biskra 2013.p 49.
- [45] : P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, G. K. Wertheim et F. J. Schnetter, J. Catal., 21(1977)277.
- [46]: J. P. Jolivet, « De la solution à l'oxyde », InterEd. et CNRS Ed., (1994)34.
- [47] : SophieGuillemet-Fritsch, PierreAlphonse, ChristopheCalmet, HervéCoradin, Philippe TailhadesandAbelRousset. Université Paul-Sabatier, bât. 2R1, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex, France. Page 5.
- [48] : E. F. Vansant, P. Van Der Voort et K. C. Vrancken,Stud. Surf. Sci. et Catal., 93(1995) Chap. 1,3.
- [49] : J. Livage, Verres et Céramiques, 6-7(1994)23.
- [50]: D. C. Bradley, Chem. Rev., 89(1989)1317.
- [51]: L. C. Klein, « Sol-gel Technologie for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes », Noyes Publications, Park Ridge(1988).
- [52]: J. C. Bernier, Powd. Met. Int., 18(1986)164.
- [53]: Synthesis of crystalline  $YCoO_3$ perovskite via sol–gel method .O.S. Buassi-Monroy, C.C. Luhrs, A. Cha´vez-Cha´vez, C.R. Michel. Departamento de , C.U.C Fí´sica.E.I.,

## *Références*

---

Universidade de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1421,44430 Guadalajara, Jalisco, Mexico. Received 21 March 2003. Page 03.

[54]: K. Ariga, Manipulation of Nanoscale Materials, The Royal Society Chemistry 2012.

[55]: A.R. West, Solid State Chemistry and Its Applications, John Wiley Sons Ltd 1984.

[56]: Youjin Zhang\*, Chengpeng Yao, Yun Fan, Maozhong Zhou. One-step hydrothermal synthesis, characterization and magnetic properties of orthorhombic PrCrO<sub>3</sub> cubic particles. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, 96 Jinzhai Road, Hefei 230026, PR China. Materials Research Bulletin .P 389.

[57]: J. P. Eberhart, "Analyse structural et chimique des Matériaux", Ed. Dunod, 1989 .

[58] : Thèse doctorat de Fabrice Aymonino Contribution à l'étude du comportement des systèmes d'isolation des machines tournantes à courant alternatif fonctionnant sous très hautes températures (200-400°C). Université de Toulouse 03 Décembre 2008.

[59] : Article du Technicien de l'ingénieur p2645 thermogravimétrie. Mail infos.clients@teching.com ou au téléphone 00 33 (0) 1 53 35 20 20.

[60] : Techniques de l'ingénieur p2645 Combustion des plastiques.

[61] : Thèse doctorat de Malika Diafi Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium. Université de Biskra 03/07/2013. P57,58.

[62] : René DIDIER, Pierre GRECIAS, exercices et problèmes de chimie générale spé 2<sup>e</sup> édition 1997.

[63] : B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions", Addison Wesley, Reading, MA, 1978.

[64] : K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry, sixth ed., Wiley, New York, 2009, pp.110–120.

[65]: G.V.S. Rao, C.N.R. Rao, J.R. Ferraro, Appl. Spectrosc. 24 (1970) 436–445.

[66]: H. Yang, C. Huang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang, Materials Research Bulletin 40

## *Références*

---

(2005) 1690 -1695.

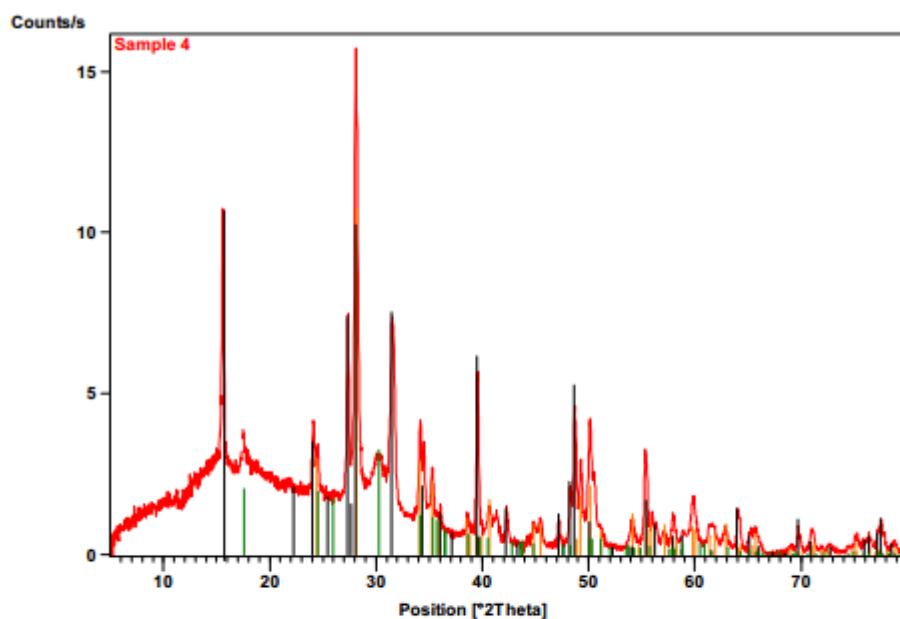
[67]: 3 Y. Xu, G. Huang, H. Long, “Synthesis of lanthanum aluminate via the ethylenediaminetetraaceticacid gel route”, *Ceram. Int.*, 29 837–840 (2003).

## Annexe A :

XRD □ Panalytical X'Pert Pro MPD

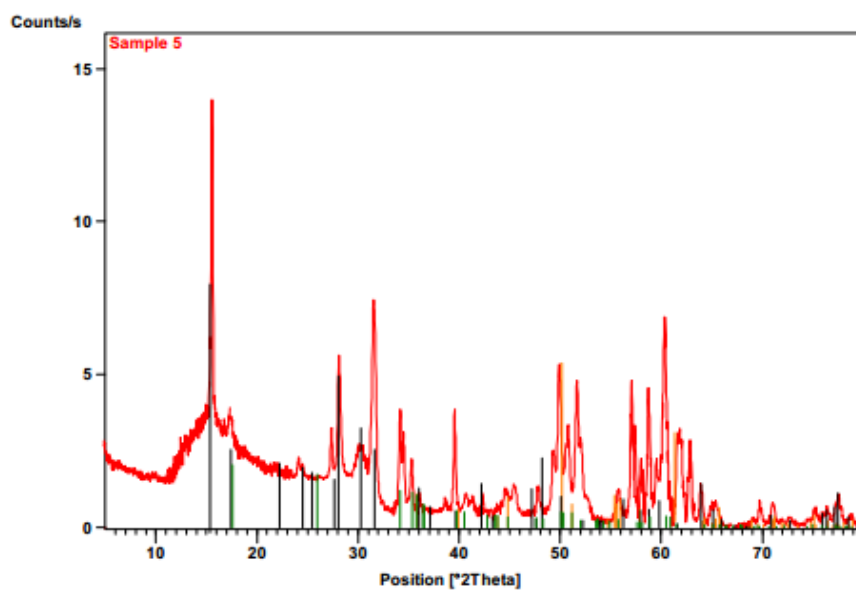
<b>Operator</b>		FETTAKA Mohamed	
<b>Date</b>		2015-Mai	
<b>Test mode</b>		Classical reflection	
<b>Radiation</b>		Cu K $\alpha$ (1.54 angstrom)	
<b>Voltage</b>		45 kV	
<b>Current</b>		40 mA	
<b>Temperature/humidity</b>		25°C / room humidity	
<b>Incident beam optics</b>		<b>Diffracted beam optics</b>	
<b>Programmable divergent slit (PDS)</b>		<b>Pixel detector + PASS/PRS</b>	
Divergent slit	Automatic mode, irradiated length on sample L = 10 mm	Receiving slit	Programmable slit Height (mm): 0.1
Ant scatter slit	1/2°	Ant scatter slit	1/2°
Mask	10 mm	Mask	-
Filter	-	Filter	Ni
Soller slit	0.04 rad	Soller slit	Large 0.04 rad
Other	-	Other	-
<b>2theta angle range</b>		5-90°	
<b>Phi angle</b>		-	
<b>Sample phi rotation</b>		-	
<b>Omega angle</b>		-	
<b>Diffractometer mode</b>		Gonio	
<b>Sample stage</b>		IR	
<b>Acquisition mode</b>		Continuous	
<b>Step</b>		0.026°	
<b>Time/step</b>		195.84 s	
<b>Scan speed</b>		0.0336 °/s	
<b>Time total</b>		43'46"	
<b>Program name</b>	Reflection classique		
<b>File name</b>	Powder		
<b>Post-treatment</b>	Software X'Pert HighScore Plus from Panalytical Database PDF 4+ from ICDD Irradiated length correction to get a constant irradiated volume		

## Annexe B :



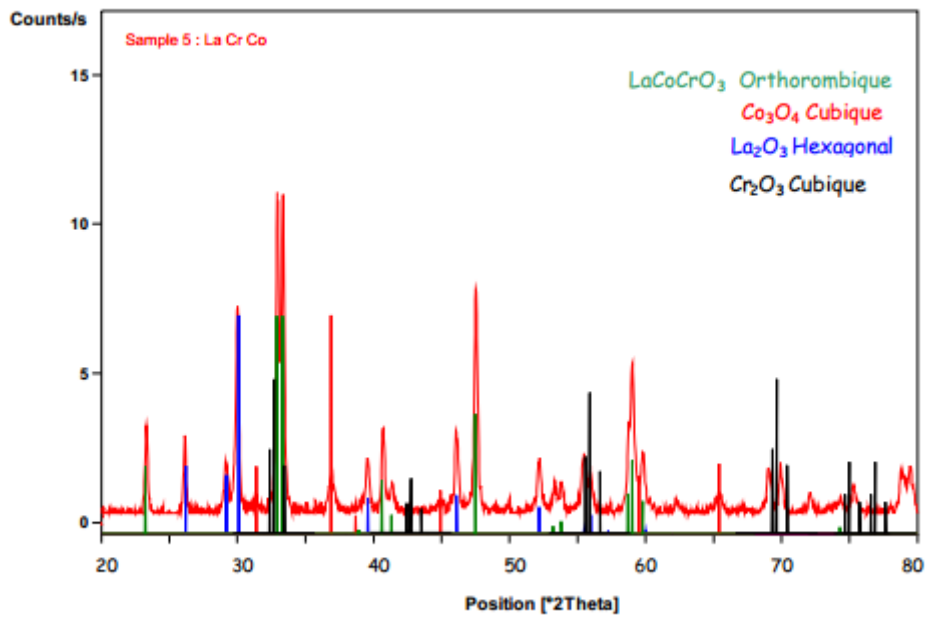
Visible	Score	Compound Name	Chemical Formula
Black lines	68	La Y Co	$Y_{0.32}La_{0.29}CoO_3$
Orange line	62	Lanthanum hydroxide	$La(OH)_3$

## Annexe C :

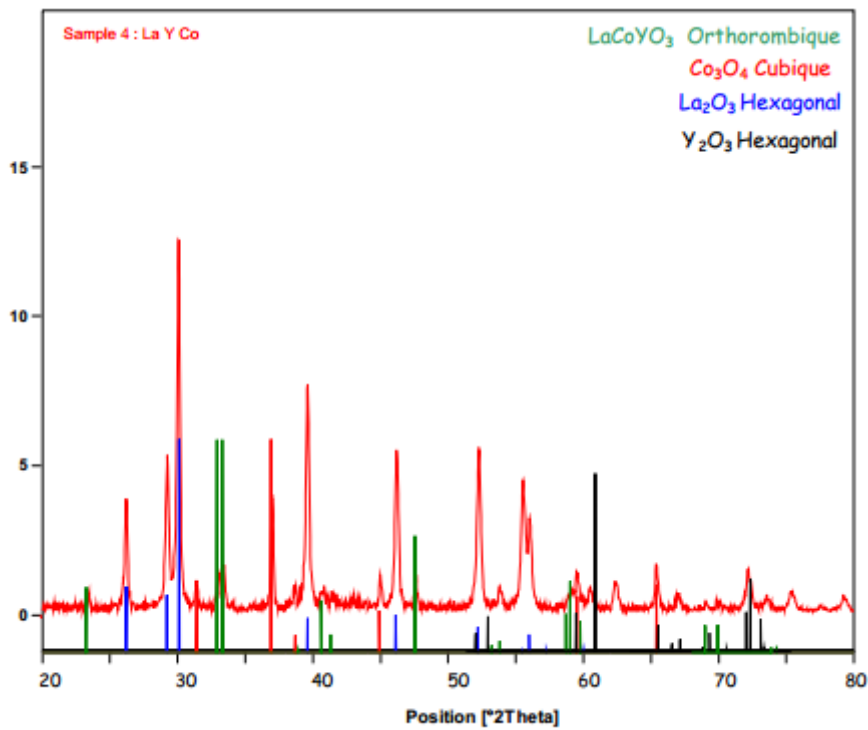


Visible	Score	Compound Name	Chemical Formula
Black lines	72	La Cr Co	$Cr_{0.32}La_{0.38}CoO_3$
Orange lines	58	Lanthanum hydroxide	$La(OH)_3$

## Annexe D :



## Annexe E :



## الملخص

الهدف من هذا البحث تحضير أكسيد الكوبالت الثلاثي من بيروفيسكيت ( $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ ,  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ ) عن طريق عملية الترسيب المشترك باستخدام أملاح النترات للمعادن و محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) كمرسب. يشير التحليل الحراري (ATG/ATD) أن الأكسيد ( $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ ) يتشكل عند درجة حرارة  $730^{\circ}C$  وأما أطياف الأشعة السينية أكدت تشكل الأكسيد عند طور البيروفيسكيت.

التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بينت ان جميع العينات تظهر عند نوعين من الذبذبات النشطة عند  $418cm^{-1}$ ,  $594cm^{-1}$  التي تنسب الى ثمانية الأوجه الأكسيد  $CoO_6$ .

**الكلمات المفتاحية:** الكوبالت، الأكسيد الثلاثي، الأشعة السينية.

## Résumé

L'objectif de ce travail a été axé sur la préparation des oxydes ternaires de type pérovskite à base de cobalt  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  et  $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  par la méthode Co-précipitation en utilisant des sels de métal en tant que cations précurseurs et une solution NaOH comme agent de précipitation. Ces oxydes ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse : DRX et IR et ATG et ATD. L'étude de comportement thermique (TG/ATD) indique que l'oxyde  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  est formé à  $730^{\circ}C$ . Les résultats de diffraction des rayons X sur poudre confirme la formation de la phase pérovskite. L'analyse par spectroscopie IR montre que les échantillons présentent deux modes de vibration actifs à  $418 cm^{-1}$  et  $594 cm^{-1}$  qui sont attribués aux octaèdres  $CoO_6$  de la matrice d'oxyde.

**Mots clés :** Cobalt/ Oxyde ternaire /Pérovskite/Co-précipitation/DRX/(ATG/ATD)/TF-IR.

## Abstract

The objective of this work was centered on the preparation of ternary oxides cobalt perovskite-type  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  and  $Cr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  by co-precipitation method using metal nitrate salts as cation precursors and NaOH solution as the precipitating agent. These oxides were characterized by various analytical techniques XRD and IR and (TG/DTA). The thermal behavior study (TG / DTA) indicates that the oxide  $Y_{0.5}La_{0.5}CoO_3$  is formed at  $730^{\circ}C$ . Powder X-ray diffraction (XRD) patterns confirm the formation of the perovskite phase. Show two IR analysis active vibrational modes at  $450 cm^{-1}$  and  $670 cm^{-1}$  which are assigned to  $CoO_6$  octahedra of the oxide matrix.

**Keywords:** Cobalt/Ternary oxide/Perovskite/Co-precipitation/XRD/(TG/DTA)/IR.