

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي 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 inorganique*

Par:

Bouderra azza

THEME

Elaboration et caractérisation des oxydes binaires à base de cobalt

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. BOUCHOUKA EL Mouloud	M. A. A	Président
M^{me}. AMI Yasmina	M. A .A	Examinatrice
M^{lle}. BATANA F. Zohra	M. A. A	Examinatrice
Mr. GHERIB Abdelaziz	M. C. A	Encadreur

Année Universitaire 2014/2015

Remerciement

*Nous remercions avant tout **ALLAH** tout puissant, de nous avoir guidés durant toutes les années d'études et de nous avoir donné la volonté, la patience et le courage pour terminer ce travail.*

Nous voudrions exprimer toute notre gratitude à nos parents pour leur sacrifice, leur patience et leurs encouragements.

*Nos plus vifs remerciements à notre **Mr. GHERIB Abdelaziz** professeur en chimie à l'université de Laghouat pour qui a accepté de nous guider dans ce travail, nous ont soutenus et pour l'aide précieux es conseils judicieux que nous a prodigués durant la réalisation de ce mémoire avec une patience sans égale.*

*Je remercie également les membres du jury de ce mémoire, **Mr. BOUCHOUKA EL Mouloud** et **M^{me}. AMI Yasmina**, **M^{elle}.BATANA F .Zohra** d'avoir rapportés ce travail, et de l'avoir examinés.*

Enfin, nous tenons à exprimer notre très reconnaissance et ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail

Merci infiniment

AZZA



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents

Mon frères et mes sœurs

A tous mes proches

A toute la famille

Tous mes enseignants

A toute la promotion de chimie2015

A mes amis et tous ceux qui me sont chers.

Azza

ABREVIATIONS

Sol-gel: *Solution gel*

DRX : *Diffraction de rayon X*

IR : *Infrarouge*

ATD : *L'analyse thermique différentielle*

ATG : *L'analyse thermogravimétrique*

LaCoO₃: *Lanthanide oxyde de cobalt*

YCoO₃: *Yttrium oxyde de cobalt*

Liste des figures

Figure I.1: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	4
Figure II.1: La synthèse en condition hydrothermale.....	13
Figure II.2: Principe de la loi de Bragg.....	15
Figure II.3 : Schéma de principe du diffractomètre.....	16
Figure II.4: L'appareille de spectromètre infrarouge.....	17
Figure II.5: Spectre infrarouge.....	18
Figure II.6: Principe de fonctionnement du système ATD.....	19
Figure III.1 : Précipitation goutte à goutte des précurseurs.....	22
Figure III.2 : L'organigramme de la synthèse par Co-précipitation est reproduit	22
Figure III.5 Les spectres IR-TF de LaCoO	23
Figure III.6 : Les spectres IR-TF d' YCoO_3	24
Figure III.7: Couplage des spectres IR-TF d' YCoO_3 et LaCoO_3	25
Figure III.8 : Les diffractogramme RX des échantillons LaCoO_3 synthétisés par Co-précipitation.....	26
Figure III.9 : Les diffractogramme RX des échantillons YCoO_3 synthétisés par Co-précipitation.....	27
Figure III.10 : Courbe thermique de LaCoO_3 synthétisé par Co-précipitation.....	29

Liste des tableaux

Tableau I.1 Propriétés physiques de base de métal Co.....	7
Tableau III.1: Produits chimiques	21
Tableau III.2: Données cristallographiques.....	28

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1.Introduction.....	3
I.2.Définition des oxydes mixtes.....	3
1. Le spinale	3
2.Les Pyrochlores	3
3. Les Pyrochlores	4
3.1. Pérovskite ABO_3	4
3.2. Propriétés des pérovskites	5
I.3. Cobalt.....	6
I.3.1. Définition de cobalt.....	6
I.3.2. Propriétés de cobalt	6
a) Physiques.....	6
b) Chimique.....	7
I.3.3. Utilisation de Cobalt.....	8
I.3.4. L' oxydes de cobalt	8

Chapitre II: Méthode de synthèse et techniques d'analyses

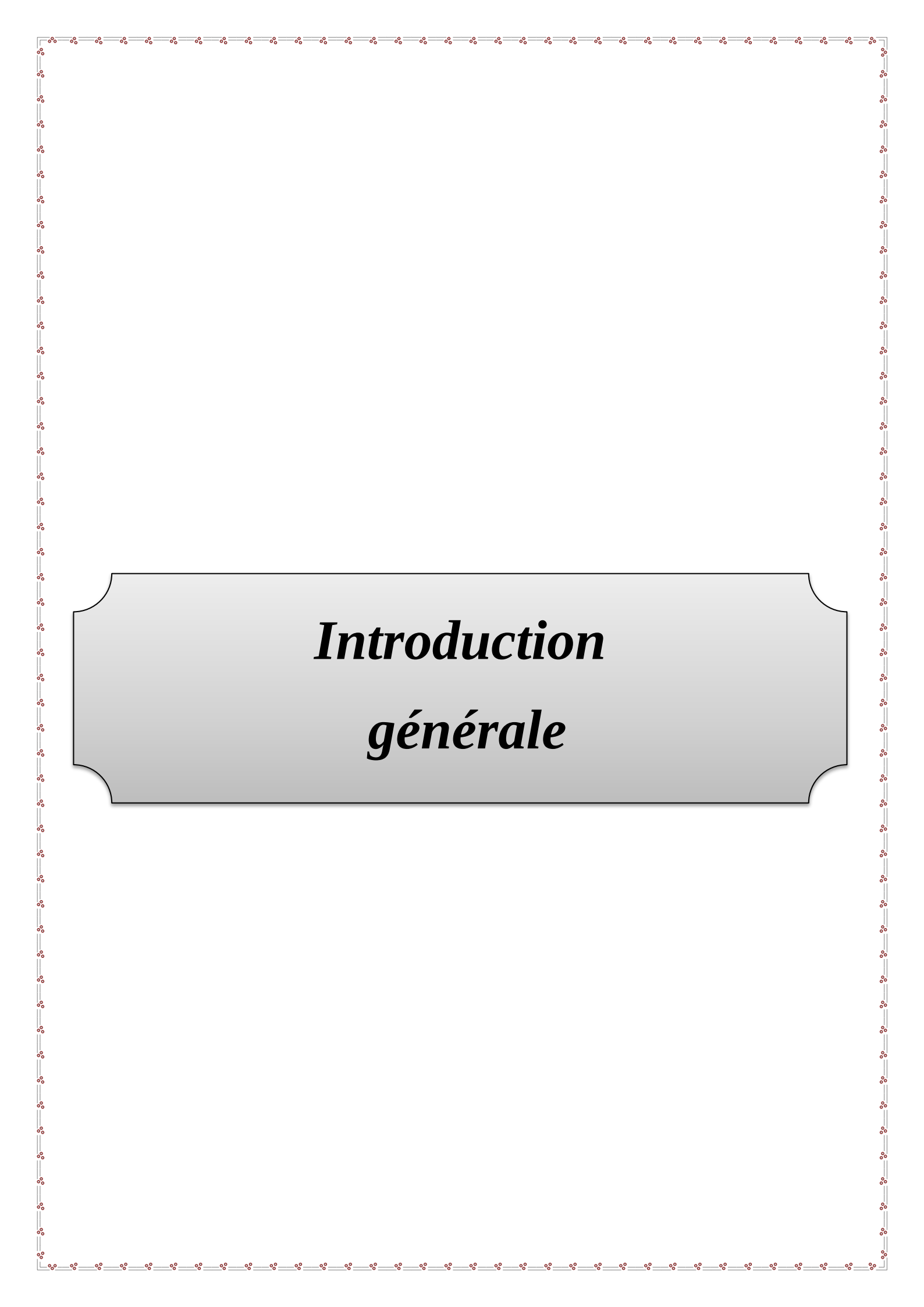
II.1.Introduction	10
II.2. Méthode de synthèse	10
1.Procédé Sol-gel	10
1.1 Historique et définitions.....	10
1.2. Principe	10
1.3.Avantages et les inconvenients.....	11
2.Co-précipitation	11
3.Hydrothermal.....	12

3.1.Définition	12
3.2.Principe.....	13
3.3. Avantages de la méthode	13
II.3.Techniques d'analyses	14
II.3.1. Diffraction de rayon X	14
1.Principe de la diffraction X	14
2. L'appareillage	16
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)	16
1.Principe de la spectroscopie Infrarouge (IR)	17
2.Spectre infrarouge	17
3. Application de technique	19
II.3.3 Analyse thermique.....	19
1.L'analyse thermique différentielle (ATD)	19
2. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	19

Chapitre III: Synthèse et caractérisation des oxydes

III.1 Introduction.....	20
III.2. Condition expérimentales.....	20
1.Produits chimiques.....	20
2.Matières.....	20
III.3. Procédure expérimentales.....	21
III.3.1.Préparation la synthèse le LaCoO_3	21
1. Préparation de la solution.....	21
2. Synthèse	21
III.4.Résultats et Discussions.....	23
III.4.1. Caractérisations de différents échantillons élaborés	23
1. Spectre infrarouge	23

2. Diffraction des rayons X	25
3. Analyse thermique (TG/ATD).....	28
Conclusion générale.....	31
Résumé	
Références bibliographique	



Introduction générale

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, nouveaux catalyseurs, nouvelles molécules.

Le cobalt est un métal de transition et qui se trouve entre le fer et le nickel dans la classification périodique des éléments et il se produit naturellement dans la croûte de la terre.

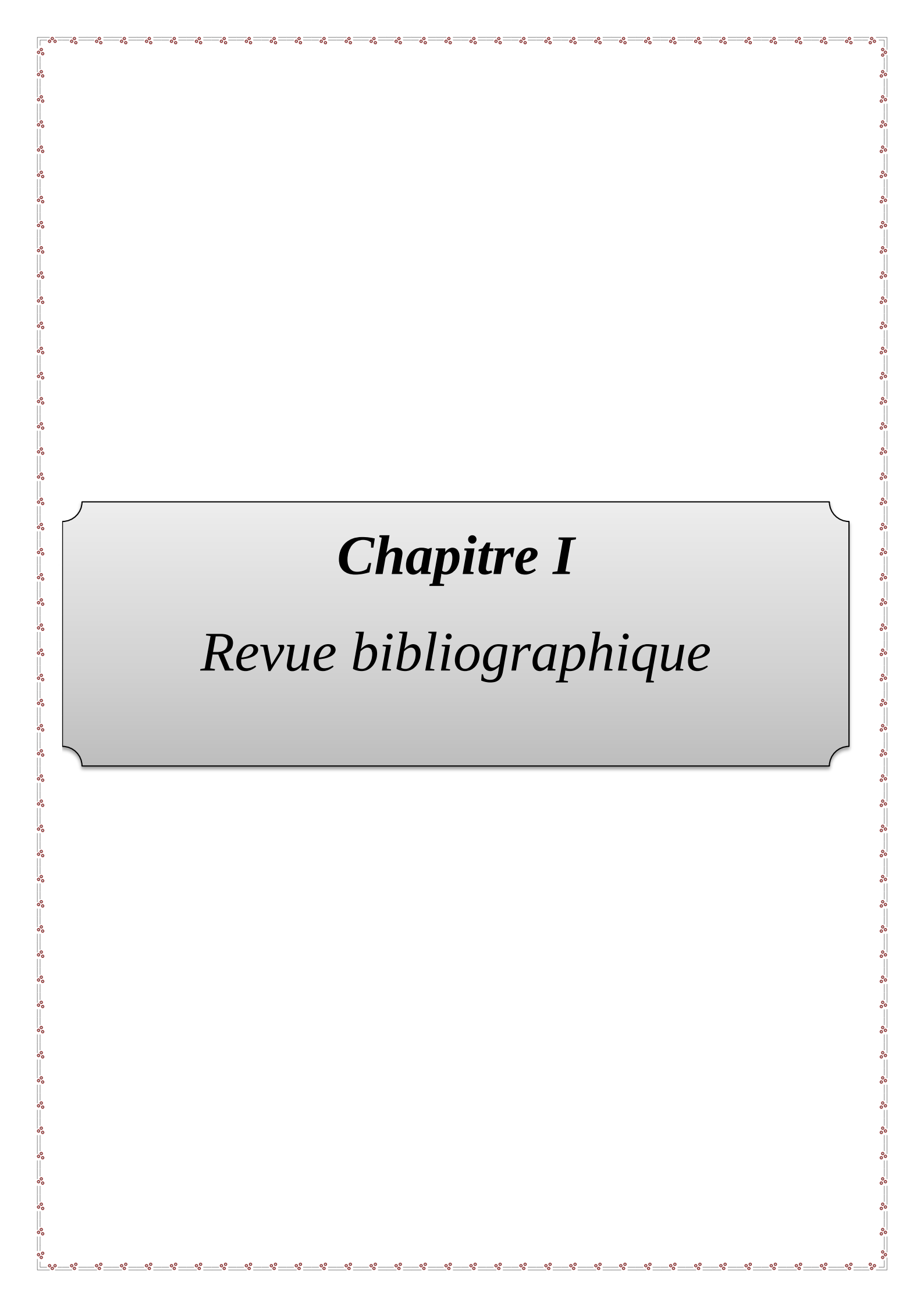
Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [1]. Généralement, les ions du site A sont analytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.)[2-3]

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthode Comprenant la réaction à l'état solide, la Co-précipitation, le séchage par atomisation, la méthode cryochimique et le sol-gel. Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne.

Notre travail, intitulé «élaboration et caractérisation des oxydes binaire à base de cobalt » est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant les connaissances relatives aux Cobalt et oxydes mixtes de type pérovskite,
- Le deuxième chapitre présentera la description les méthodes de synthèses (Procédé Sol-gel, Co-précipitation, hydrothermal) et les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail comme (la diffraction des rayons X sur poudre, la spectroscopie infra-rouge,).
- Le troisième chapitre décrit la préparation de cet oxyde par la méthode de synthèse utilisée (la méthode de Co-précipitation) ainsi les résultats de caractérisation que nous avons obtenus et leurs discussions.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion et nous en dégagerons des perspectives.



Chapitre I

Revue bibliographique

I.1. Introduction

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de développer des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes simples et mixtes. Les oxydes de métaux de transition et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel.

Dans ce chapitre présent une étude bibliographique portant sur les connaissances relatives au élément de cobalt et oxydes mixtes de type pérovskite ABO_3 .

I.2. Définition des oxydes mixtes

Les oxydes mixtes présentent une acidité de Brönsted plus forte que celle des oxydes simples [4]. Les oxydes mixtes des éléments p et d sont préparés le plus souvent par des réactions de précipitation en phase aqueuse. Ces procédés sont peu coûteux en terme de réactifs et de techniques utilisées, mais ne permettent pas un contrôle fin des cinétiques réactionnelles et donc du matériau obtenu. D'autres méthodes sont aussi utilisées pour préparer ces oxydes mixtes : technique sol-gel, Co-précipitation, imprégnation et synthèse hydrothermale. Les matériaux préparés par les méthodes sol-gel et imprégnation, présentent une meilleure dispersion et une meilleure homogénéité par comparaison avec les matériaux obtenus à partir des autres méthodes [5].

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles : les pyrochlores $A_2B_2O_7$ et le spinal AB_2O_4 et Pérovskite ABO_3 [6].

1. Le spinal

Des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, A étant un cation divalent et B un cation trivalent. La structure cristallographique appartient au groupe $Fd3m$ (cubique) [7].

2. Les pyrochlores

Sont la formule générique $A_2B_2O_7$. Dans cette formule, A est un cation métallique trivalent et B cation métallique tétravalent [8].

3. Pérovskites

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites (ABO_3) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques. [9]

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 CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure [10].

3.1. Pérovskite ABO_3 :

Elle constitue une des structures de base pour la chimie du solide. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ où les atomes **B** occupent les sommets, les atomes **A** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces :

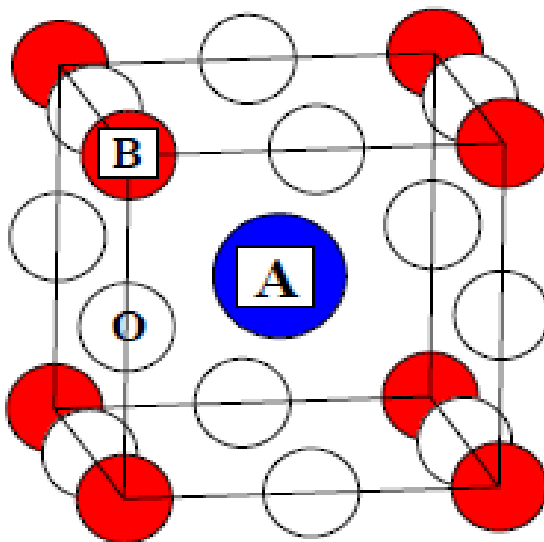


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 [11].

La figure I.1 la maille élémentaire pérovskite idéale ABO_3 de groupe d'espace $Pm3m$ peut être décrite par un cube dont les huit sommets sont occupés par un cation B(0,0,0) position 1a). Ces cation sont en coordination octaédrique, les ions oxygènes occupant le milieu des arêtes ($1/2,0,0$, position 3c), le gros cation, A($1/2,1/2,1/2$, position 1b), se situant au centre du cube en coordination 12.

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitution sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de taille des ions occupant les sites A ; B et O, [12].

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

- ✓ Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$,...
- ✓ Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$, [13].

3.2. Propriétés des pérovskites

La substitution chimique sur le site A et/ou B d'une pérovskite donnée ou l'existence d'une sous-stœchiométrie en un des éléments constituant le composé, notamment l'oxygène dans le cas d'oxydes, peut modifier de façon importante les propriétés physiques et structural les ou plus,... etc [14].

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes les manomètres et l'électronique ultrarapide...etc.

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression ou la chaleur en électricité, accélèrent les réactions chimique et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans la céramique transparente, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible.

Les Pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés ,pour cette raison A. Reller et Williams les ont appelé caméléons chimiques. [15]

I.3. Cobalt

I.3.1. Définition de cobalt

Le cobalt est un métal gris, brillant et ferromagnétique. C'est un élément chimique, de symbole Co, de numéro atomique 27 et de masse atomique 59,est le premier métal de transition du groupe VIII-B, 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,[16] .

Les principaux isotopes radioactifs du cobalt sont le ^{59}Co , le ^{58}Co , et le ^{60}Co .Le ^{60}Co présente la période radioactive la plus longue, Le cobalt stable ^{59}Co est présent dans l'environnement, a une concentration moyenne de 23 ppm dans l'écorce terrestre. Sa concentration moyenne dans les eaux douces est de 1 ppb . Le cobalt est biologiquement essentiel, il est identifié comme un constituant de nombreuses enzymes. Par ailleurs le cobalt (III) constitue l'atome central de la vitamine B12.

I.3.2. Propriétés de cobalt

a) physiques

Le cobalt ne se produit pas naturellement sous forme de métal pur, mais est un élément, y compris divers sulfures, hydrates et oxydes d'origine naturelle. Le cobalt est un élément métallique de transition, et sa position dans le tableau I.1 périodique est caractérisée: [17]

Tableau I.1 : Propriétés physiques de base de métal Co, [17].

Nombre atomique	27
Masse atomique	58,93320
La structure cristalline	hexagonal compact
Densité	8,9 g / cm ³
Point de fusion	1495 ° C
Important États oxydation	2, 3
Couleur	gris argent
La densité du liquide au point de fusion température	7.75g / cm ³
Point de fusion	1768K, 1495°C, 2723°F
Point d'ébullition	3200K, 2927°C, 5301°F
La chaleur de fusion	16.06kJ / mol
Chaleur de vaporisation	377kJ / mol
Capacité thermique molaire	24.81J / (mol · K)

b) Chimiques :

Le cobalt est stable dans l'air et dans l'eau à température ordinaire. Il s'oxyde à chaud en Co₃O₄, qui se transforme en CoO au-delà de 900 °C. Il réagit avec la plupart des acides pour former des sels bivalents (CoSO₄, Co(NO₃)₂, CoCl₂, 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

Co₃O₄). Il a une valence de +1 dans quelques composés complexes, et on lui connaît aussi des valences de -3 à +4.

Le Co pur ne se dissout pas dans l'eau et dans le sol, et peut rester pendant des années à la température ambiante, et est également dissout rapidement par HCl, H₂SO₄ et une solution d'acide HNO₃, et est lentement érodée par la solution de HF, NH₄ OH, Na-OH [18]

I.3.3. Utilisation de Cobalt

Le cobalt et ses composés minéraux ont diverses applications industrielles : fabrication de nombreux alliages (aéronautique, électronique, aimants, prothèse ...etc.) pigments dans l'industrie du verre et des céramiques ;

- ✓ émaillage du fer et de l'acier;
- ✓ galvanoplastie ;
- ✓ Le cobalt est utilisé comme catalyseur pour diverses réactions dans les industries chimiques et pétrochimiques ;
- ✓ fertilisants, additifs, alimentaires pour animaux ;
- ✓ Comme matière première pour la production par fermentation bactérienne de vitamine B12 destinée à servir d'additif alimentaire pour animaux d'élevage ou pour l'alimentation humaine [19].

I.3.4. L'oxyde de cobalt :

Les oxydes peuvent exister soit comme des structures cristallines poly-ou simples qui auront une incidence sur leurs propriétés. Poly-cristaux peuvent être utilisés dans des catalyseurs ou en tant que réacteurs à l'échelle nanométrique que les joints de grains permettent une voie possible pour la diffusivité de petites particules[20].

Le cobalt est un métal de transition et qui se trouve entre le fer et le nickel dans la classification périodique des éléments et il se produit naturellement dans la croûte de la terre. Cobalt métallique a trois structures possibles de cristal, l'hexagonale fermée-empilée, phase cubique à faces centrées (CFC) [21,22].

L'oxyde de cobalt il existe trois structures sont : «CoO, Co₃O₄, Co₂O₃».

1. L'oxyde de cobalt «CoO»

La structure la plus simple est le cobalt (II) oxyde (CoO), qui présente une structure de sel gemme, ce qui signifie une Co²⁺ est coordinence octaédrique aux atomes d'oxygène dans le réseau, avec une arête (a) = 0,425 nm. La structure est stable au-dessus de 900 °C et est antiferromagnétique à des températures normales. CoO a une masse volumique de 6,44 g / cm³ à 20°C.

2. L'oxyde de cobalt «Co₃O₄»

La seconde structure principal est le cobalt (II, III) oxyde (Co₃O₄), il est divalent et a une structure de spinelle avec Co²⁺ à coordination tétraédrique et octaédrique coordonnée Co⁺³, avec a = 0,807 nm. Il est la forme thermodynamiquement stable de l'oxyde de cobalt à température et pression ambiante. La plus grande séparation entre les franges de réseau signifie que Co₃O₄ a une densité inférieure à celle de CoO avec une valeur de 6.11g / cm³ à 20°C.

3. L'oxyde de cobalt «Co₂O₃»

L'oxyde de cobalt existe dans une troisième composition et la structure de cobalt (III) (Co₂O₃), mais elle est instable formes impures ont été préparés. Il n'y a jamais de transition Co₃O₄ dans Co₂O₃, mais la chimie de Co (III) est dominée par la place de la formation d'autres complexes chimiques.

Chapitre II
Méthode de synthèse et
techniques d'analyses

II.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de synthèse dont l'objectif est d'optimiser les conditions conduisant à la formation de matériaux de bonne qualité.

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux a entraîné le développement d'une grande variété de méthode pour leur préparation. La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé. A l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisant les méthodes ne nécessitant pas de haute température .

II.2. Méthode de synthèse

1. Procédé Sol-gel

1.1. Historique et définitions

Historiquement, la première description de la synthèse « sol-gel » remonte à 1845 lors de la découverte de la « conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » par le chimiste français J. J. Ebelmen [23].

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo - minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications [19].

1.2. Le principe :

Du procède sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation a température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traites thermiquement. [19]

1.3. Les avantages et les inconvénient du procédé Sol-gel :

- ❖ Les avantages du procédé sol-gel sont les suivants
 - Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles,
 - Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
 - Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
 - Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
 - Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération [24].
- ❖ Les inconvénient du procédé sol gel
 - Coût des précurseurs al oxydés élevé.
 - Manipulation d'une quantité importante de solvants.
 - L'inconvénient le plus important est l'épaisseur de la couche basse, donc cela doit être fait dans plusieurs étapes de dépôt et de séchage pour obtenir l'épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui augmente le risque de fissuration parce que la première expérience de toutes les couches déposées séchage, respectivement, ce qui augmente le risque d'un court-circuit dans les tests électriques [25]

2. Co-précipitation

Cette méthode se fait en solution liquide. Elle est fondée sur la précipitation simultanée de deux sels précurseurs. L'objectif de cette méthode de préparation est d'obtenir un Co précipité homogène, dans une solution sous une agitation moyenne en se basant sur la préparation des deux précurseurs dans le précipité. L'étape de recuit est nécessaire permettant l'élaboration des matériaux purs désirés. Le contrôle du pH est parfois obligatoire [22].

Le précipité obtenu est lavé, filtré, séché et calciné pour obtenir les oxydes mixtes. Les précipités sont très différents au niveau morphologique ainsi que textural et structural. Mais ils donnent lieu à deux cas extrêmes:

- Précipité cristallisé qui est plus ou moins hydrophobe. Ce précipité a souvent une stœchiométrie définie.
- Précipité amorphe avec caractère hydrophile. Il a une composition variable et il est souvent instable ou métastable selon les conditions de préparation.

La méthode de Co-précipitation est une méthode largement utilisée, car elle ne demande pas de dispositifs compliqués. En plus, cette méthode a d'autres avantages comme la diffusion facile des réactifs, la bonne homogénéité...Cependant, elle présente aussi des inconvénients comme la difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilité différents des réactifs.

En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs. En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont toujours à faible concentration et ajoutés goutte à goutte au milieu basique agité par un agitateur magnétique.

3. Hydrothermal

3.1. Définition

La synthèse hydrothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériaux dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température.

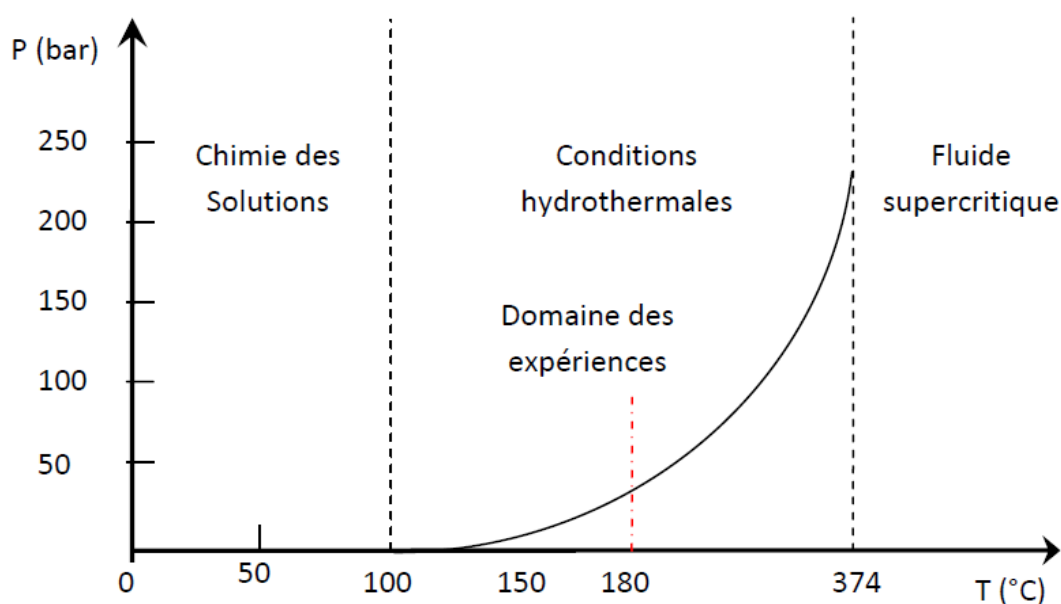


Figure II.1 : La synthèse en condition hydrothermale [26].

3.2. Principe

Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant et ensuite chauffer pour augmenter la pression dans l'enceinte.

La méthode hydrothermale est utilisée depuis trente ans environ pour déposer des matériaux très divers. Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant dans une bombe de digestion. La bombe est ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte [27].

3.3. Les avantages de la méthode

La méthode hydrothermale présente potentiellement, plusieurs avantages, telles que :

- est considérée comme une méthode potentielle pour la synthèse des oxydes mixtes à bas Coûts de production.
- employée pour des faibles températures de dépôt.
- Elle permet l'obtention de monocristaux [28].

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes, et de caractériser les catalyseurs synthétisés en déterminant leurs propriétés physico-chimiques, afin de les différencier et trouver des corrélations entre leurs performances et leurs caractéristiques:

II.3. Techniques d'analyses

II.3.1. Diffraction de rayon X

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer d'une part la nature et l'organisation des phases cristallines présentes au sein d'un matériau, d'autre part, d'obtenir des informations sur sa microstructure. [29]

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent:

- de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données.
- de détecter la présence d'impuretés.
- de tester la cristallinité du matériau.

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier:

- les paramètres de la maille cristalline a , b , c , α , β , γ .
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace.
- des mélanges de poudres, des solutions solides.
- la présence d'un éventuel désordre structural.
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon
- La mesure des contraintes locales[30].

1. Principe de la diffraction X

Le principe de la diffraction des rayons X est la transmission d'un rayonnement électromagnétique sur un échantillon. Si la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (plusieurs angströms) de l'échantillon, l'interférence des rayons diffusés alternativement être constructive ou destructive, puis diffraction se produit lorsque la diffusion est accompagnée d'interférences constructives ou la condition de Bragg

- **Loi de Bragg :**

La relation entre les distances inter-réticulaires d de la famille des plans $\{hkl\}$, l'angle de diffraction (θ) et la longueur d'onde (λ) du faisceau incident peut être exprimée par la relation

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{éqII.1}$$

Où d est la distance inter réticulaire entre deux plans de la même famille $\{hkl\}$, d_{hkl} , θ : est l'angle de diffraction, n : est un entier positif qui représente l'ordre de la diffraction (généralement égal à 1).

Le diagramme de diffraction de rayons X, présente un pic de diffraction chaque fois que la relation de Bragg est vérifiée. Ceci permet de déterminer la distance inter-réticulaire, d_{hkl} , pour toutes les familles des plans réticulaires $\{hkl\}$. Réflexion d'un faisceau de rayons X par une famille de plans réticulaires $\{hkl\}$.

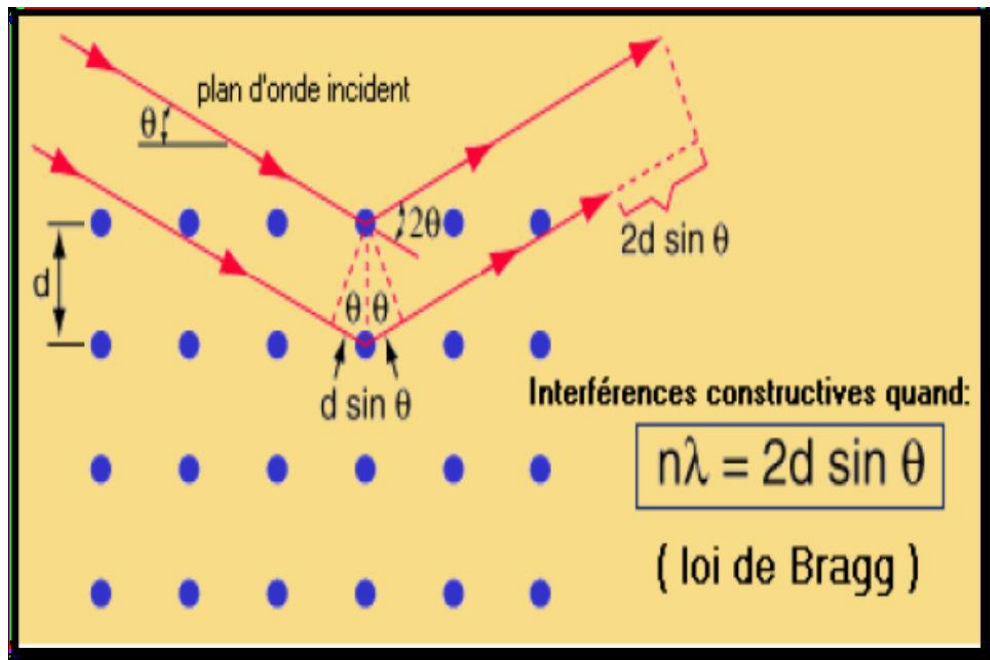


Figure II.2 Principe de la loi de Bragg [31].

- **La loi de Debye-Scherrer :**

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les bandes d'absorption à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation.

$$D_{hkl} = K \lambda / (b \cos \theta) \quad \text{éqII.2}$$

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

K : constante égale à 0.9.

b : largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

θ : angle de Bragg.

λ : longueur d'onde du rayonnement en Å [32].

2. L'appareillage

Le diffractomètre utilisé pour nos caractérisations est un système type Bragg Brentano (θ , 2θ) (figure II.3) utilisant la radiation du cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1.54056$ Å). Quand l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident et qu'un de ces plans est parallèle à sa surface, il vérifie la loi de Bragg (II.1) et la diffraction va s'opérer dans la direction 2θ . L'exploration d'une gamme d'angles incidents $\Delta\theta$ par rapport au substrat nous donne l'ensemble des plans qui ont diffracté sous l'angle $2\Delta\theta$. Le détecteur placé en 2θ permet

de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi (II.1). Le résultat est représenté sous la forme d'un spectre où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.

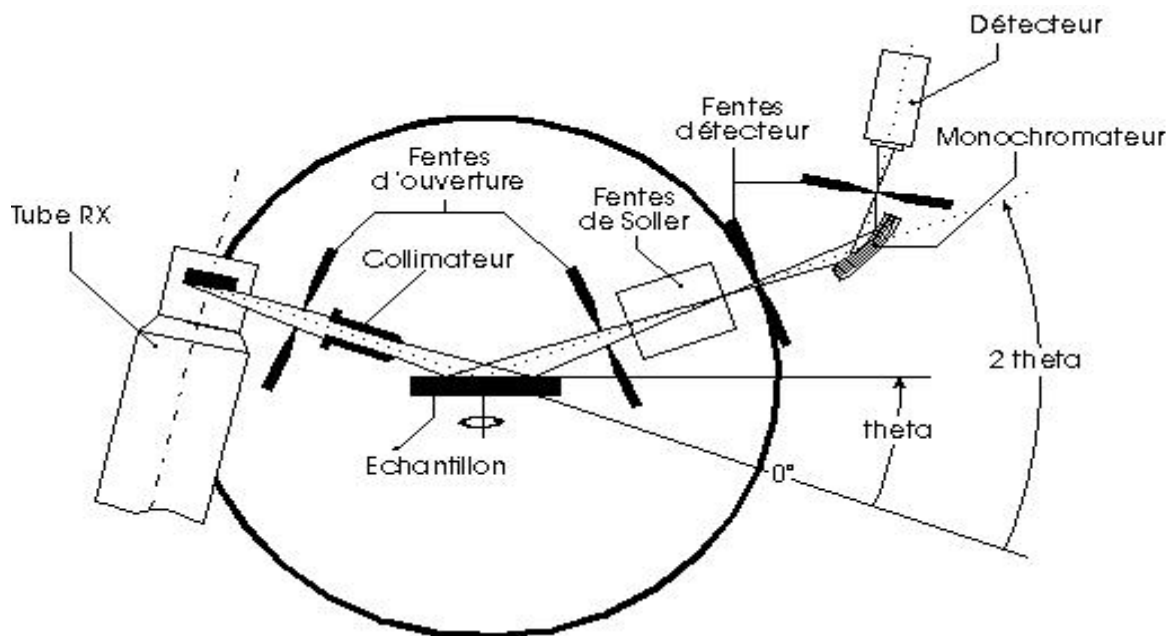


Figure II.3 : Schéma de principe du diffractomètre [33].

II.3.2. La spectroscopie Infrarouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge est l'une des spectroscopies les plus utilisées en catalyse. Son application la plus usuelle en catalyse consiste en la détermination des espèces adsorbées et l'étude de la chimisorption de ces espèces à la surface du catalyseur. Qui permet de repérer les bandes d'absorption caractéristique et attribuer ces bandes à des liaisons chimiques [25]

L'étude infrarouge de poudres solides pures et des espèces adsorbées sur les solides, remonte aux années 1960, mais vers 1980 la spectroscopie a été profondément renouvelée par l'introduction de la transformée de Fourier, qui a augmenté considérablement la sensibilité de la technique et la qualité des spectres, et a donné naissance à la spectrométrie infrarouge par transformation de Fourier (FTIR).

1. Principe de la spectroscopie Infrarouge (IR) :

Utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques

des liaisons chimiques, l'identification des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Le domaine infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ correspond au domaine de vibration des molécules.



Figure II.4: L'appareille de Spectromètre Infrarouge.

2. Spectre infrarouge :

Le spectre d'adsorption se présente sous forme d'un graphique portant la a transition T en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en m ou du nombre d'onde $1/\lambda$ noté γ et exprimé en cm⁻¹. la transmission est fréquemment exprimée en pourcentage, elle est donnée par le rapport: $T=I/I_0$ elle est liée à l'absorbance A (densité optique) par la relation suivante

$$A = \text{Log} (1/T) = \epsilon \cdot I \cdot c$$

I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après absorption.

ϵ : coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire).

l : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm.

C : concentration de la substance analysée en mol.dm⁻¹

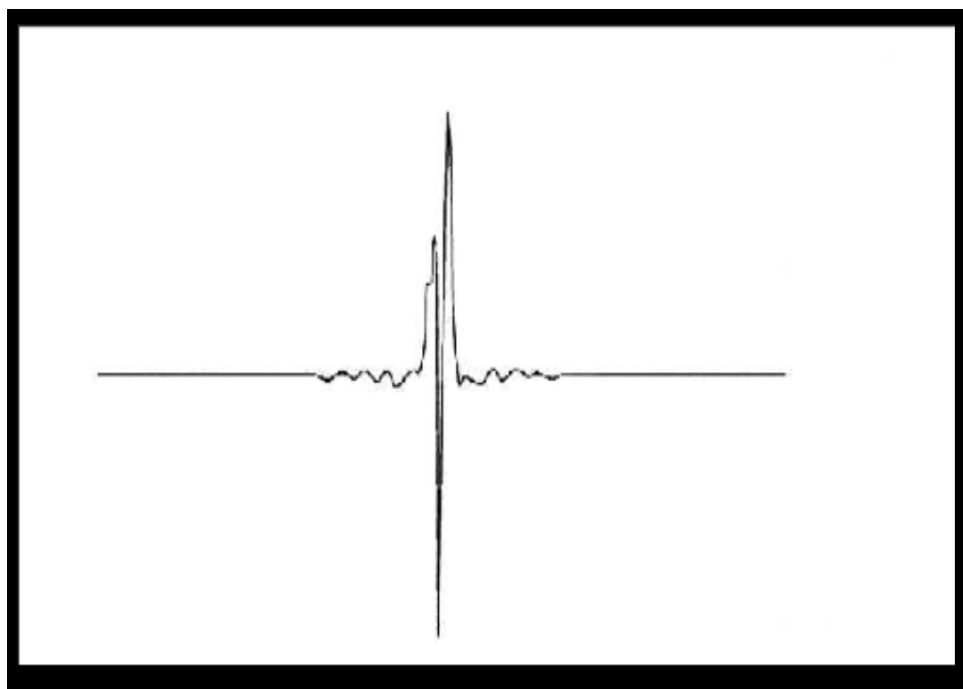


Figure II.5: Spectre infrarouge [33]

3. Application de technique

- C'est la technique la plus utilisée pour caractériser les vibrations moléculaires de valence ou d'élongation (*stretching*), et les vibrations de déformation (*bending*).
- Ses applications aux lubrifiants sont nombreuses, notamment pour l'analyse des huiles de base ou pour l'identification et le dosage des additifs.

Permet de déterminer la constitution de produits légers comme les essences, et de distinguer les hydrocarbures aromatiques [34].

II. 3.3 Analyse thermique

Cette analyse permet de déterminer l'évolution thermique d'un matériau ; on peut suivre les transformations qui ont lieu aux différentes températures et essayer de déterminer les phénomènes chimiques qui sont responsables des effets observés. Cette méthode permet aussi de donner une idée sur la stabilité thermique des échantillons par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température et par la détermination de la température maximale de chauffage[35].

Les différentes techniques d'analyse thermique sont la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle et la calorimétrie :

1. L'analyse thermique différentielle (ATD)

Est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée. D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques.[36]

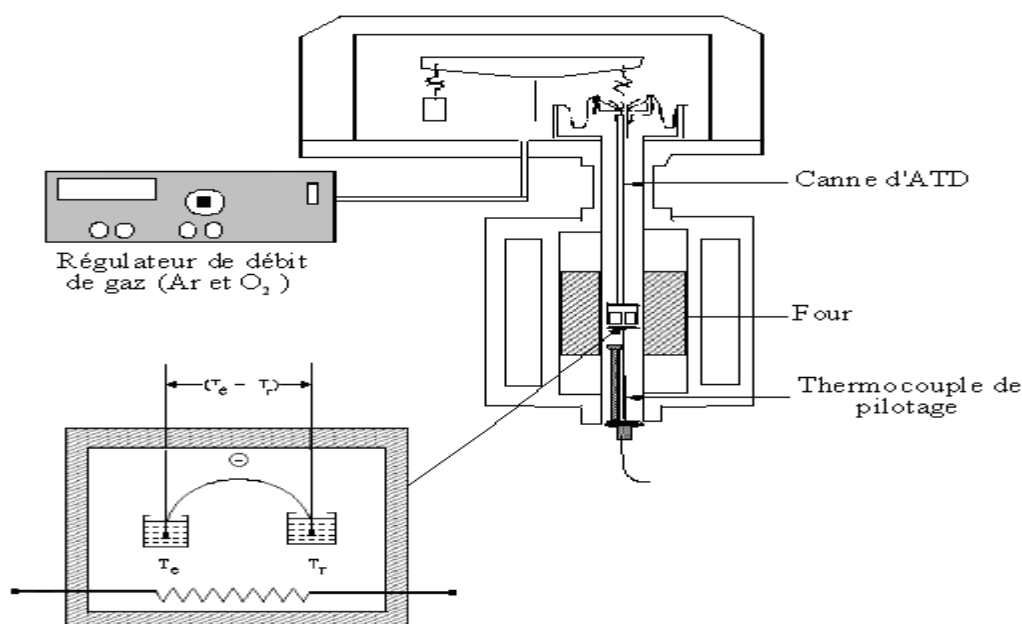


Figure II.6: Principe de fonctionnement du système ATD.

2. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

permet de déterminer les variations de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une vitesse constante d'augmentation de la température. On sait ainsi que, à chaque perte de masse il y a eu une réaction au sein de l'échantillon. On a donc un suivi précis de la masse de l'échantillon en fonction de la température. L'appareil utilisé est de type Appareil L'Inesis STA PT1600[35] .

Chapitre III

**Synthèse et caractérisation
des oxydes binaires de base
cobalt**

III.1. Introduction :

Synthèse des oxydes pérovskites ABO_3 a un rôle important dans la chimie qui laisse cette discipline au cœur de la science, les chimistes ont pas été découvert et synthétisé un grand nombre de substances que l'on trouve dans la nature seulement, mais aussi parce qu'elles créent des composés et catalyseurs et de nouvelles molécules. L'intérêt porté aux propriétés des matériaux a entraîné le développement d'une grande variété de méthode pour leur préparation.

Dans cette partie de notre travail nous présenterons les résultats des différentes analyses pour tous les échantillons, Nous présenterons aussi les différents calculs et les méthodes de calcul avec des interprétations possibles.

III.2. Condition expérimentales

1. Produits chimiques

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

Tableau III.1 : produits chimiques

Nom	Structure	Masse molaire (g/mol)
Nitrate de cobalt(II)hexahydraté	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291.03
Nitrate de yttrium(III)hexahydraté	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	383.01
Chlorure de lantane(III)heptahydraté	$LaCl_3 \cdot 7H_2O$	371.37
Hydroxyde de sodium	NaOH	40

2. Matériel

Appareillage

- Balance de précision, de marque« **OHAUS**» ;
- Agitateur magnétique, de marque« **HANNA, instruments**» ;
- Etuve
- PH-Mètre.

III.3. Procédure expérimentales

III.3.1. Préparation la synthèse LaCoO_3

1. Préparation de la solution : Nous avons préparé la solution suivante :

✓ $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mol} & \longrightarrow & 371,37 \text{ g} \\ 0,005 \text{ mol} & \longrightarrow & X \end{array}$$

$$X = \frac{371,37 \times 0,005}{1} = 1,85685 \text{ g}$$

✓ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mol} & \longrightarrow & 291,03 \text{ g} \\ 0,005 \text{ mol} & \longrightarrow & X \end{array}$$

$$X = \frac{291,03 \times 0,005}{1} = 1,4551 \text{ g}$$

2. Synthèse

Les nitrates de cobalt 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 20 min. Le milieu basique de précipitation est constitué d'une solution aqueuse de soude (10%). Les précurseurs sont goutte à goutte dans le milieu réactionnel sous vive agitation jusqu'à le $\text{pH} \approx 11-12$ unités où le précipité est apparu. La solution est ensuite lavée trois fois par l'eau distillée puis ensuite précipités placée à l'étuve pendant une nuit à $T=100^\circ\text{C}$. Après une étape de broyage, une dernière étape de calcination à 600°C /5h pour éliminer les traces de nitrates sera nécessaire à l'obtention des particules.

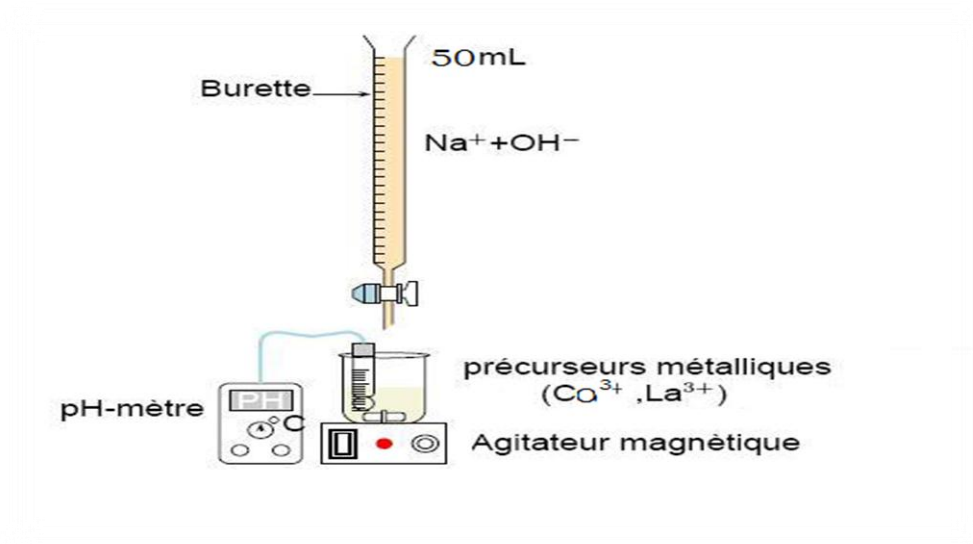


Figure III.1 : Précipitation goutte à goutte des précurseurs

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

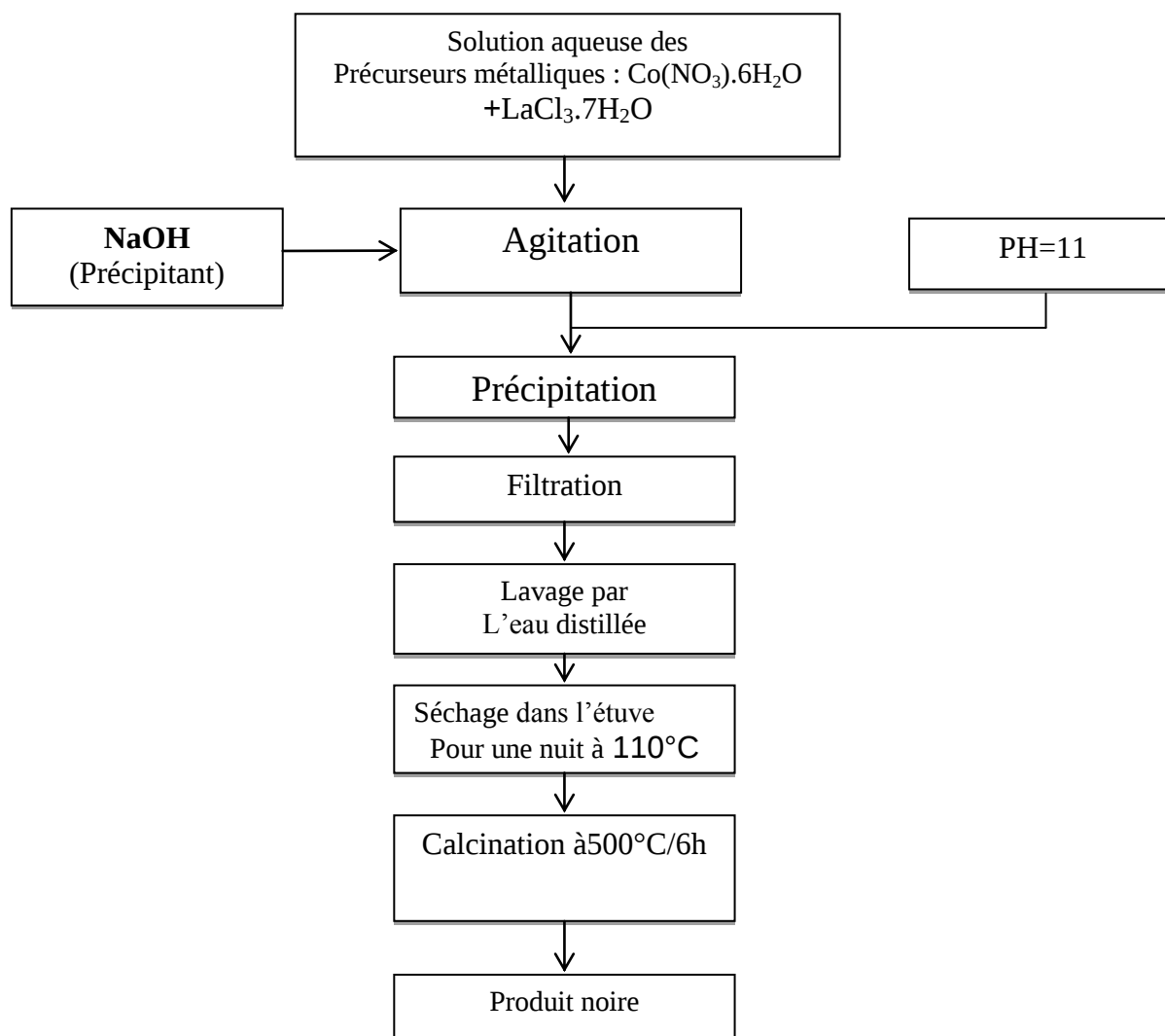


Figure III.2 : L'organigramme de la synthèse par Co-précipitation est reproduit

III.4. Résultats et Discussions

III.4.1. Caractérisations de différents échantillons élaborés

1. Spectre infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires.

Les spectres infra-rouge en transmission s'étendent dans un intervalle optique entre 450-4000 cm^{-1} ont été réalisés par un spectrophotomètre à transmission de fourrier JASCO FT-IR 6600.

Les figures ci-dessous montre les spectres IR-TF correspondant les échantillons LaCoO_3 et YCoO_3 qui sont issus de synthèse Co-précipitation.

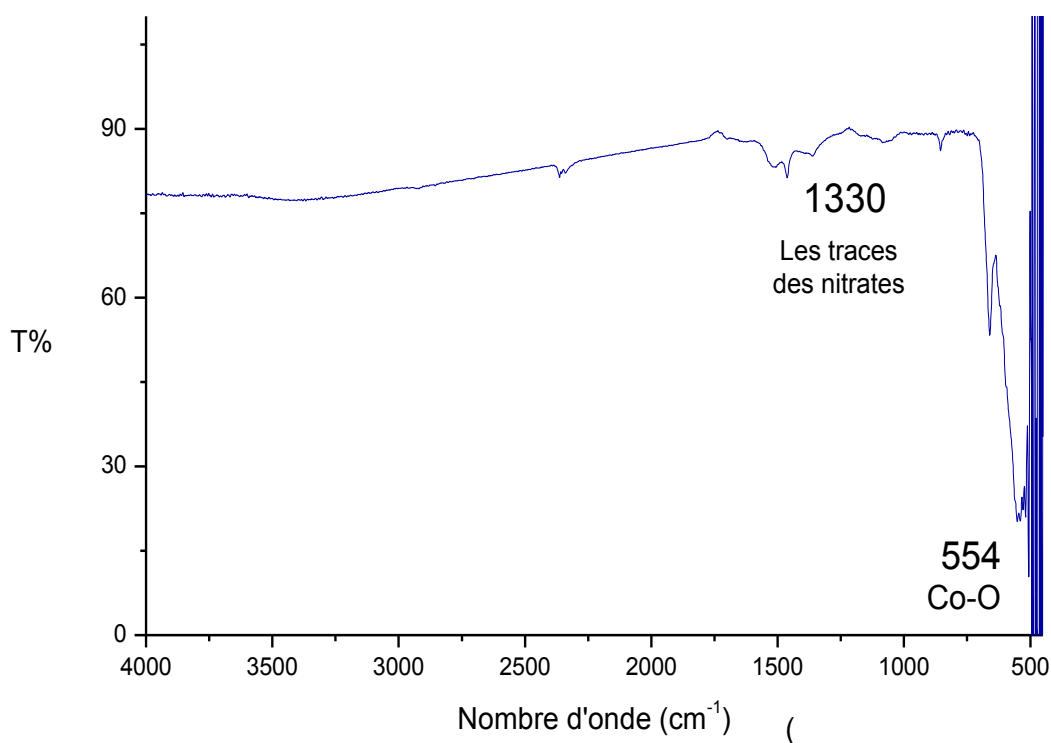


Figure III.5: Spectre IR-TF de LaCoO_3 .

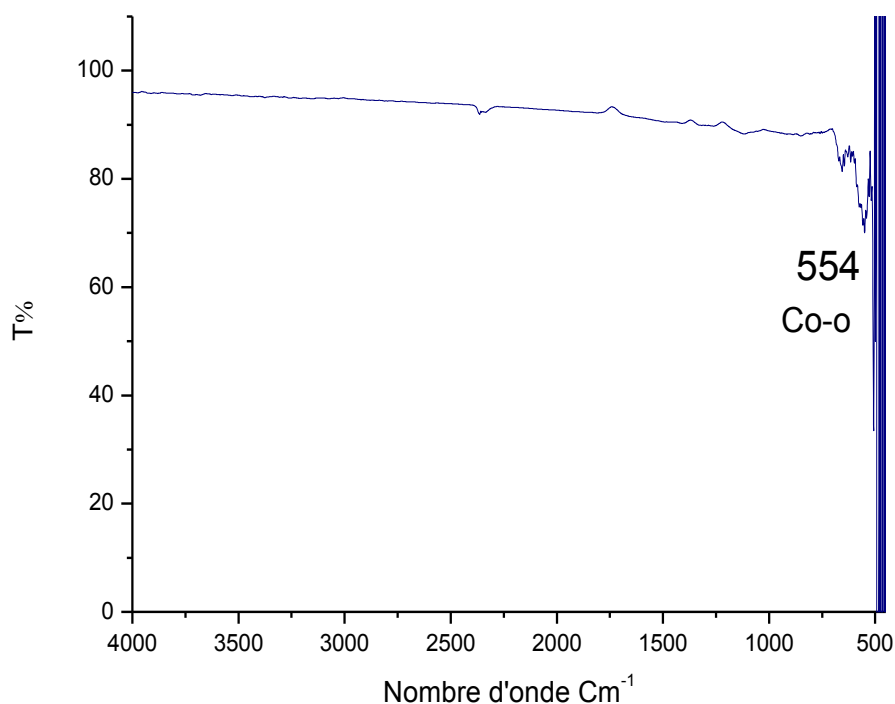


Figure III.6: Spectres IR-TF d'YCoO₃

Les spectres des pérovskites substituées les deux échantillons préparés sont similaires. A partir des spectres, deux bandes sont observées autour de 680 et 470 cm^{-1} . Elles sont affectées aux octaèdres de l'oxyde et la matrice caractéristique d'une phase pérovskite pure [35]. Deux bandes supplémentaires pour l'échantillon 1 et 2 sont observées à 800 et 880 cm^{-1} . Ces bandes correspondent probablement aux vibrations du tétraèdre de la matrice constituante de la maille.

un pics apparait à 1330 cm^{-1} correspond au nitrate monodentate (traces des nitrates des précurseurs), une trace de pic moins intense à 3200 cm^{-1} lié au vibration de la liaison(O-H) et un autre pic situé à 1632 cm^{-1} est dû probablement à la molécule H₂O physisorbée.

On observe que les positions des bandes sont dépendantes de la composition

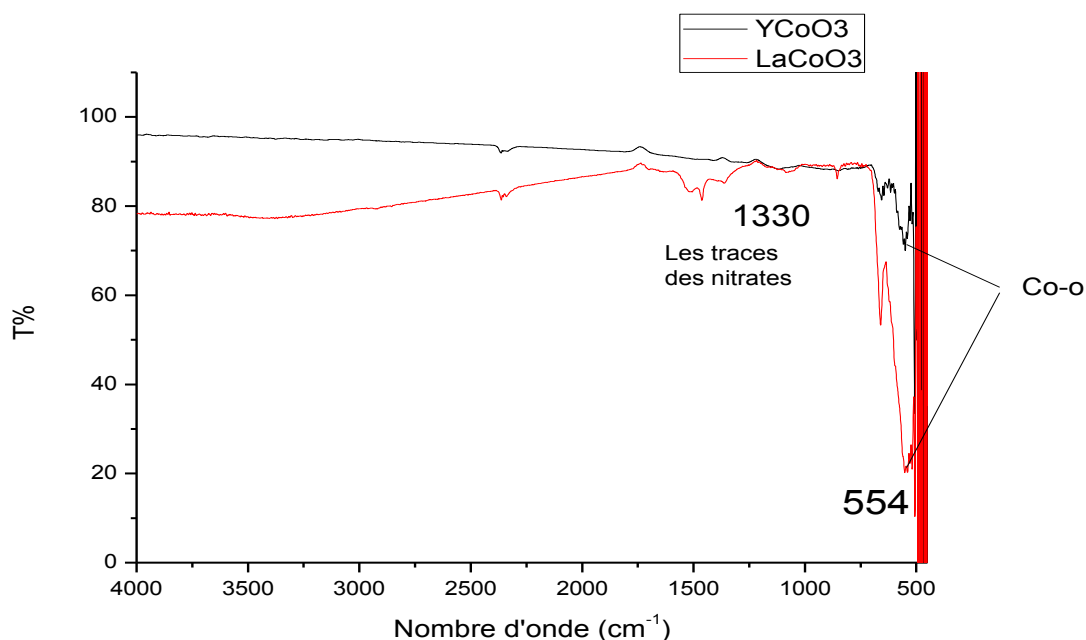


Figure III.7: Couplage des spectres IR-TF d'YCoO₃ et LaCoO₃

Les bandes d'absorption observées après 554 cm^{-1} sont liées à l'ensemble des différentes vibrations Co-O [36]. Pour les composés LaCoO₃ et YCoO₃ le spectre montre des bandes à 1600 et 1348 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées à des modes de vibrations de déformation de la liaison O-H [37]. Ces bandes peuvent être attribuées tout simplement aux molécules d'eau se trouvant à la surface du composé (car LaCoO₃ est anhydre).

1. Diffraction des rayons X :

Cette composition possède une faible disposition à former des lacunes à haute température. Ce point peut être problématique pour une électrode à eau. Néanmoins, l'étude de cette phase permettra d'obtenir un composé de référence non substitué ne contenant que du Co^{3+} .

L'ensemble des diffractogrammes relatifs aux composés La_yCoO_3 et Y_xCoO_3 a été effectué sur un diffractomètre en poudre en utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ 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 0.02° pendant un temps de deux secondes sur un domaine angulaire compris entre 10-80° (2 θ). L'affinement des paramètres de maille est obtenu.

Les figures (III.7, III.8) est présenté le diffractogramme de poudre de ces composés

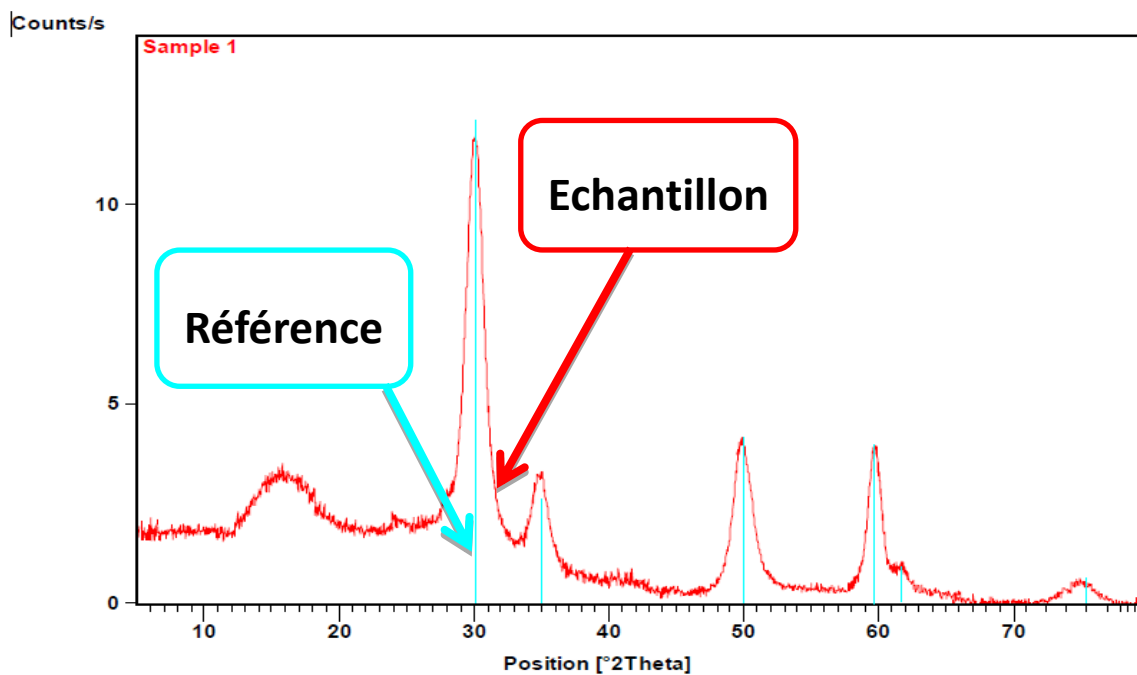


Figure III.8 : Diffractogramme RX des échantillons LaCoO_3 synthétisés par Co-précipitation

Visible	But	Nom du Composé	Formule Chimique
Des lignes de Cyan Bleu	85	Lanthanide oxyde de cobalt	$\text{La}_{0.35}\text{Co}_{0.82}\text{O}_{2.91}$

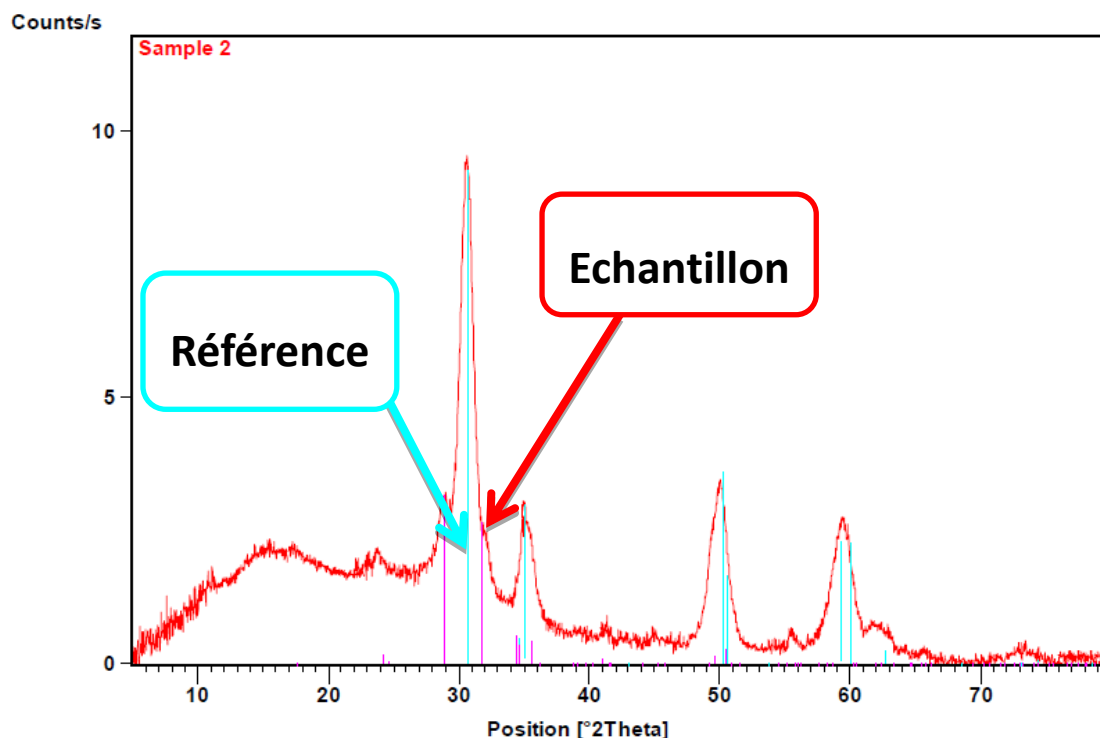


Figure III.9 : Diffractogramme RX des échantillons Y_aCoO_3 synthétisés par Co-précipitation

Visible	But	Nom du Composé	Formule Chimique
Des lignes de Cyan Bleu	25	Yttrium oxyde de cobalt	$\text{Y}_{0.32}\text{Co}_{0.96}\text{O}_{2.969}$
lignes violettes	2	L'oxyde d'hafnium	HfO_2

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 suivante (éq II.1).

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 (éq II.2).

Les différents spectres présentés sur les (figures III.7,8) 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 composées cristallisent dans une phase pérovskite de structure

orthorhombique[39]. L'unité dimensions de la cellule «a» et «c», estimées en supposant que $a \approx b \neq c$.

Les paramètres de maille des composés La_yCoO_3 et Y_xCoO_3 sont calculés dans la plage 2θ 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 des oxydes simples La_2O_3 , Co_3O_4 et Y_2O_3 . Deux raies supplémentaires très peu intenses aux valeurs 2θ égales à $32,8^\circ$, 34° caractérisent la présence de la phase pérovskite rhomboédriques pour les deux composés.

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° caractéristiques de la pérovskite rhomboédrique. Même remarque observée pour l'autre composé préparé par la même méthode.

Tab III.2. Données cristallographiques

Formule chimique	LaCoO_3	YCoO_3
Système cristallin	Orthorhombique	
a(A°)	3.27923	3.34541
b(A°)	3.5235	3.4853
c(A°)	5.58439	5.5598
V(A° ³)	223.541	227.821

2. Analyse thermique (TG/ATD)

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 $\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ obtenu après séchage à l'étuve à 110°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°C et une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les courbes d'analyse thermique de échantillon $\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ calcinea 600°C sont représenté dans les figures III.10.

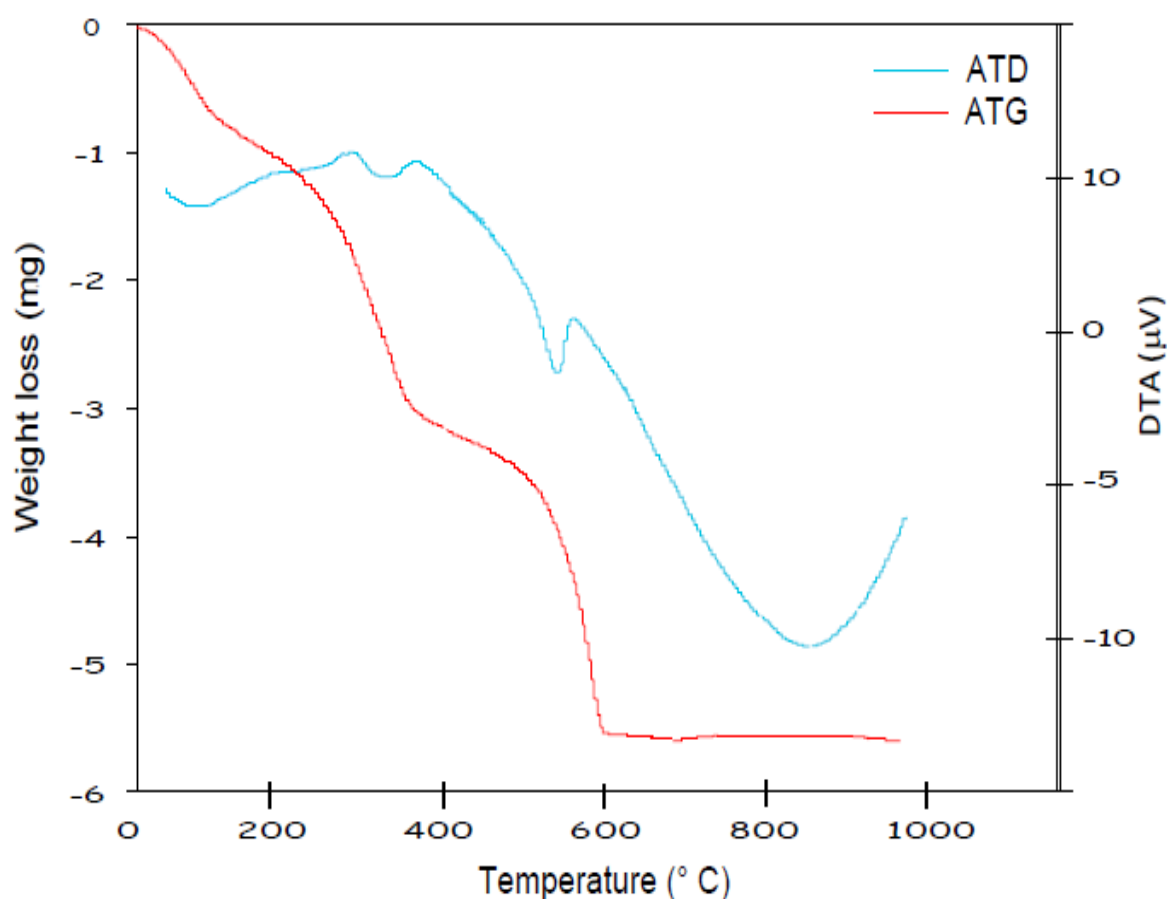


Figure III.10 : Courbe thermique de $\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ synthétisé par Co-précipitation

Pour une masse initiale de 50 mg, le résultat obtenu pour le composé précurseur est représenté sur la figure III.10. On observe des signaux mieux résolus, beaucoup plus accentués sous flux d'air. Le signal endothermique observé en dessous de 200°C sur le thermogramme, coïncide avec une perte de masse correspondant à une perte d'eau par déshydratation.

L'étape de seconde perte de poids à la plage de températures de 420-630 ° C accompagnée d'un pic endothermique faible correspond à la déshydratation des Hydroxydes de lanthane et de cobalt.

La petite perte de poids de 630 à 760 ° C associée au pic endothermique à environ 690 ° C correspond probablement à la décomposition des matières résiduelles nitrates. Une perte de poids très faible jusqu'à ~ 830 ° C a été détectée. Il est accompagné d'un pic exothermique qui peut être attribué à la formation du cristal $\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$. Ce dernier pic exothermique est imputable. Au début de formation de l'oxyde. La température à laquelle la phase pérovskite a été obtenue apparaît plus élevée à (~ 820 ° C) [38-33]. Cela est dû à la substitution du cobalt avec du lanthane qui élève la température de réaction pour former l'oxyde.

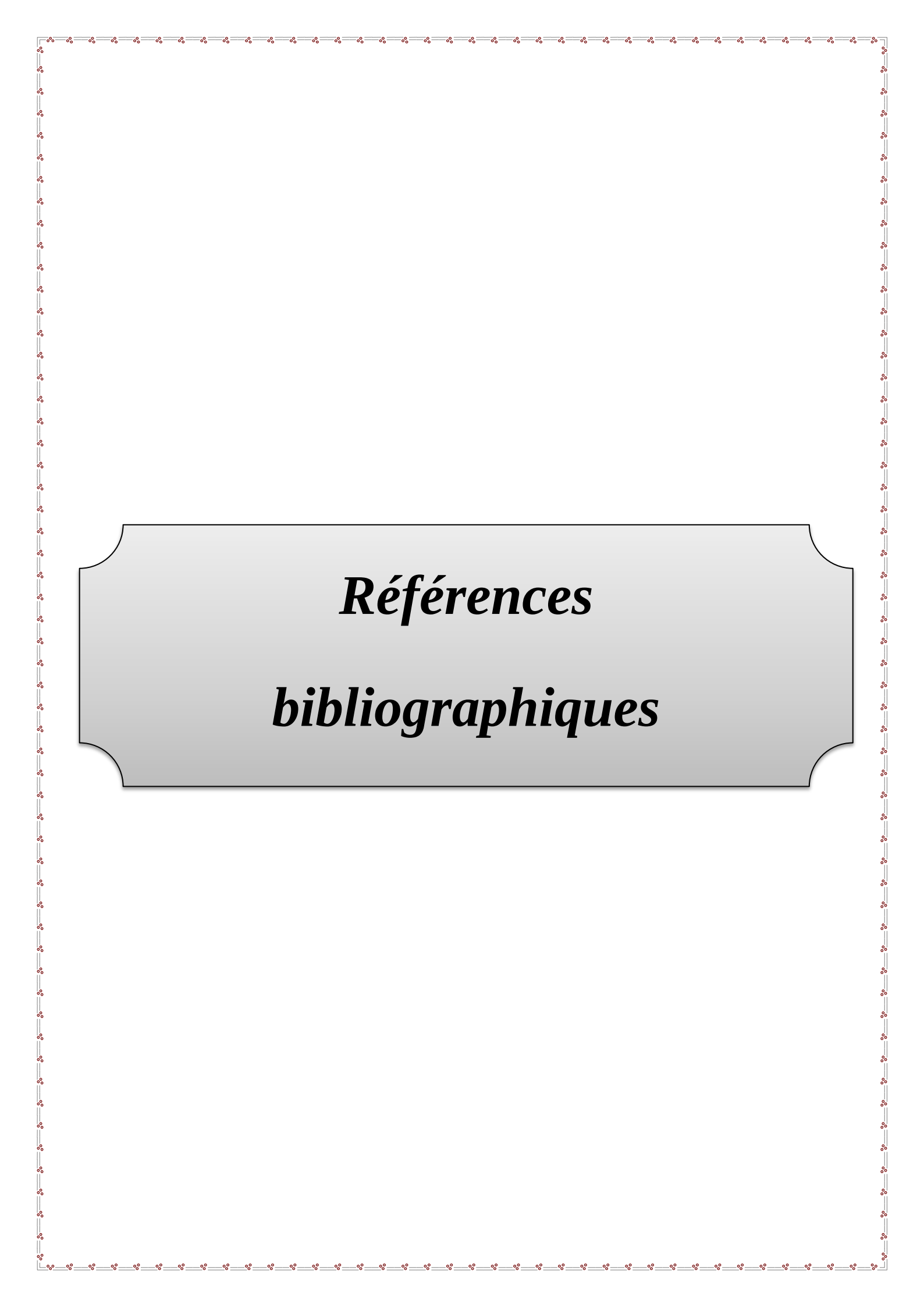
Conclusion générale

L'objet de ce travail repose à l'influence de voie de synthèse sur les propriétés physico-chimiques des oxydes binaire à base de cobalt, ont été synthétisés par trois méthodes de synthèse (voie Co-précipitation), et caractérisés par les outils (DRX sur poudre, IR) qui nous donnent plusieurs résultats significatifs sur les propriétés physico-chimiques de ces oxydes selon la voie de synthèse.

La spectroscopie IR marque un pic d'absorption intense à 554 cm^{-1} qu'est due au vibration de la liaison CoO (métal-oxygène) pour tous les échantillons de méthodes de synthèse, pour les oxydes synthétisés par voie Co-précipitation (calcinés) on observe une bande d'absorption à 1600 et 1348 cm^{-1} qui sera traduit par l'hydratation des oxydes.

D'un point de vue structural, la DRX sur poudre montre que tous les oxydes issus de différentes voies de synthèse cristallisent dans une structure cubique à face centrée de type pérovskites et le paramètre de maille se varie en fonction de rayon ionique de dopant, les pics de diffractogrammes des oxydes synthétisés par la méthode Co-précipitation sont très intenses (le taux de cristallinité très élevé) ,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.

L'étude de comportement thermique (TG/ATD) de l'oxyde $\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ synthétisé par le méthode Co-précipitation, qui se diffère aux oxydes synthétisés par voie Co-précipitation qui sont réduits de Co^{4+} à Co^{3+} au-dessous de 1000°C , l'analyse (TG/ATD) montre que l'oxyde $\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ synthétisé par la méthode Co-précipitation est le plus hydraté.



Références bibliographiques

Références bibliographies

- [1] : O. Haas, F. And, al. Holzer, S. Muller, J. M. Mcbreen, X. Q. Yang, X. Sun, M. Balasubramanian, *Electrochimica Acta*, 47, 365, 2002.
- [2]: Jorissen J. *Power Sources* 155, 23, 2006.
- [3] : Y. Matsumoto, Hyoneyame and H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.* 80, 155, 1977.
- [4] : A. Ebadi, N. Safari, et al. *Applied Catalysis A: General* 2007. 321: (2), 135-139.
- [5] : Abderrahim Bellifa, synthèses, caractérisations et étude de l'acide-basicité d'oxydes mixtes MO_x/TiO_2 et $\text{MO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (M= Cr, V). Essais de tests catalytiques, thèse, Docteur de l'université France de Poitiers, 2009.
- [6] : Djenhirahima Chouikhfethi, synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ en vue de les utiliser comme electrocatalyseur, Université de Jijel –Mémoire Magister « génie des matériaux » 2007.
- [7] : Mr Alexis Quentin, modifications structurales de spinelles sous irradiation, thèse Doctorat, 2010.
- [8] : Lahdiri épouse Mokraniouahiba, Elaboration et Caractérisation d'un Matériau à base de zircone, mémoire de magister, 2011-2012 .
- [9] : Malika Diafi, synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium, thèse Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, 2013.
- [10]: Rida Kamel, Synthèse, Caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (m = sr et ce), thèse Doctorat, 2008.
- [11]: Fabien Grasset, propriétés structurales, magnétiques et catalytiques de nouveaux oxydes à base de ruthénium ou de platine a empilements mixtes dérivés de la structure pérovskite, thèse doctorat ,1998.
- [12]: Lamrani épouse amaouznouara, synthèse et caractérisation de **matériaux** diélectriques a structures pérovskite complexe de type $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_1-y\text{ByO}_3$ (a=Sr, b=Zr,...), thèse de doctorat, Université De Biskra ,2011.
- [13]: Melleben belkacemnora, synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (iii) avec l'éthylène diamine, une série d'acides aminés et des bases azotées, memoire de Magister, 2012 .
- [14]: Bedder j, (roskill, 2013) -cobalt production in the drc, Major changes, minor implications, Presentation ,2013.
- [15] : Chong-Huwu, low energy-consumption industrial production of ultra-fine spherical cobalt powders.

Références bibliographies

- [16] : Takeshi Tsuji, and al Taroh Hamagamia, Tetsuya Kawamura , Junichi Yamaki, Masaharu Tsuji, Laser ablation of cobalt and cobalt oxides in liquids: influence of solvent on composition of prepared nanoparticles ,Vol 243,PP 214-219,2005.
- [17]:Leszek A. Zabdyr and Olga B. Fabrichnaya, Phase Equilibria in the Cobalt Oxide-Copper Oxide System, Article ,2001.
- [18] : Tchenar Yasmina nesrine, synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $mxoy\text{-}al_2o_3$ ($m = cr, cu, v$) et de 5% $ruo_2/v_2o_5\text{-}al_2o_3$. application à l'oxydation du cyclohexane, thèse Docteur, Université de Tlemcen 2013 .
- [19] :Khaled Zhour, mémoire de fin d'étude en master intitulé :elaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO par voie chimique sol-gel, Mémoire Master ,2014.
- [20] : Nouredine Bettahar, synthèse par voie sol-gel et caractérisation physique de $batio_3$, memoire de magister, 2006 .
- [21] : Said Benramache , Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse Doctorat,2012 .
- [22] : Ferkhi Mosbah, elaboration, caractérisation et mise en œuvre de matériaux à base D'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-o ($lnxmyoz$) et étude électrochimique, thèse Doctorat, 2010.
- [23] J. Ebelmen ; Ann. Chim. Phys 3 (1846) 319.
- [24] Nouredine BETTAHAR, synthèse par voie sol-gel et caractérisation physique de $batio_3$, Mémoire de Magister, 2006 .
- [25] said benramache , Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse Doctorat,2012 .
- [26] boudraa issam, synthèse et étude structurale par diffraction des rayons x des phosphates mixtes des métaux à valences ii, iii et v, Mémoire de Magister en chimie 2010 .
- [27] A.Rabenau ;et al.chem.Int.edengl24,1026,1981.
- [28] : boufaa nassima, elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (sno_2), Memoire de Magister, 2012.
- [29]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, Thèse,2013.
- [30] Bendaikha Mohamed, synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition: les analogues de bleu de Prusse, Mémoire de Magister, 2013.
- [31] BERROUANE Djedjiga Epouse TOUATI, Reformage du méthane par le dioxyde de Carbone en présence de catalyseurs à base de cobalt, Mémoire de Magister, 2012.

Références bibliographies

- [32] Henache Zahir ,Reformade sec du methane surdes catalyseurs a basz de nickel supportes par tio₂, ceo₂ et par lóxyde mixte tio₂-ceo₂ , Mémoire de Magister,2011.
- [33] Tchenar Yasmina Esrine, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes MxOy-Al₂O₃ (M = Cr, Cu, V) et de 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃. Application à l'oxydation du cyclohexane, Thèse, 2013.
- [34]Malika Diafi, Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium, Thèse,2013.
- [35] Shangmei Suna,b, Li Yangb, Guangsheng Panga,, Shouhua Fenga ,<< Surface properties of Mg doped LaCoO₃ particles with large surface areas andtheir enhanced catalytic activity for CO oxidation>>, Applied Catalysis A: General,2011,401,p199-203.
- [36] H.Zhou , Y.Yiu ; M.C.Aronson ; S.S.Wong ; J.solide state cemistry .181 ; 1539-1545; 2008.
- [37] <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/mncristallo.html>
- [38] L.D.Jadhava, M.G.Chourashiya, A.P.Jamale, A.U.Chavan, S.P.Patil, Journal of Alloys and Compounds 506 (2010) 739744

Annexe A :

XRD □ Panalytical X'Pert Pro MPD

Operator		FETTAKA Mohamed	
Date		2015-Mai	
Test mode		Classical reflection	
Radiation		Cu K α (1.54 angstrom)	
Voltage		45 kV	
Current		40 mA	
Temperature/humidity		25°C / room humidity	
Incident beam optics		Diffracted beam optics	
Programmable divergent slit (PDS)		Pixcel detector + PASS/PRS	
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	-
2theta angle range		5-90°	
Phi angle		-	
Sample phi rotation		-	
Omega angle		-	
Diffractometer mode		Gonio	
Sample stage		IR	
Acquisition mode		Continuous	
Step		0.026°	
Time/step		195.84 s	
Scan speed		0.0336 °/s	
Time total		43'46"	
Program name		Reflection classique	
File name		Powder	
Post-treatment		Software X'Pert HighScore Plus from Panalytical Database PDF 4+ from ICDD Irradiated length correction to get a constant irradiated volume	

Annexe B : LaCoO_3

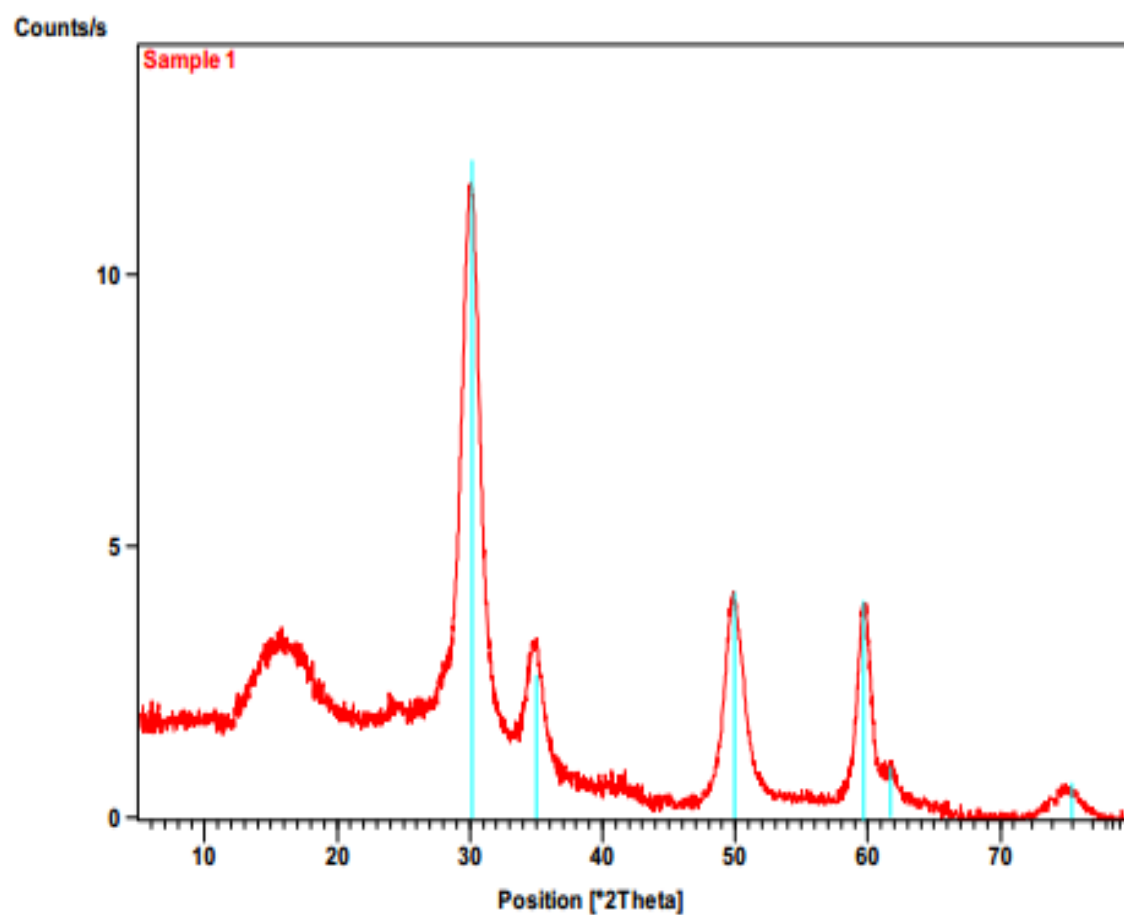
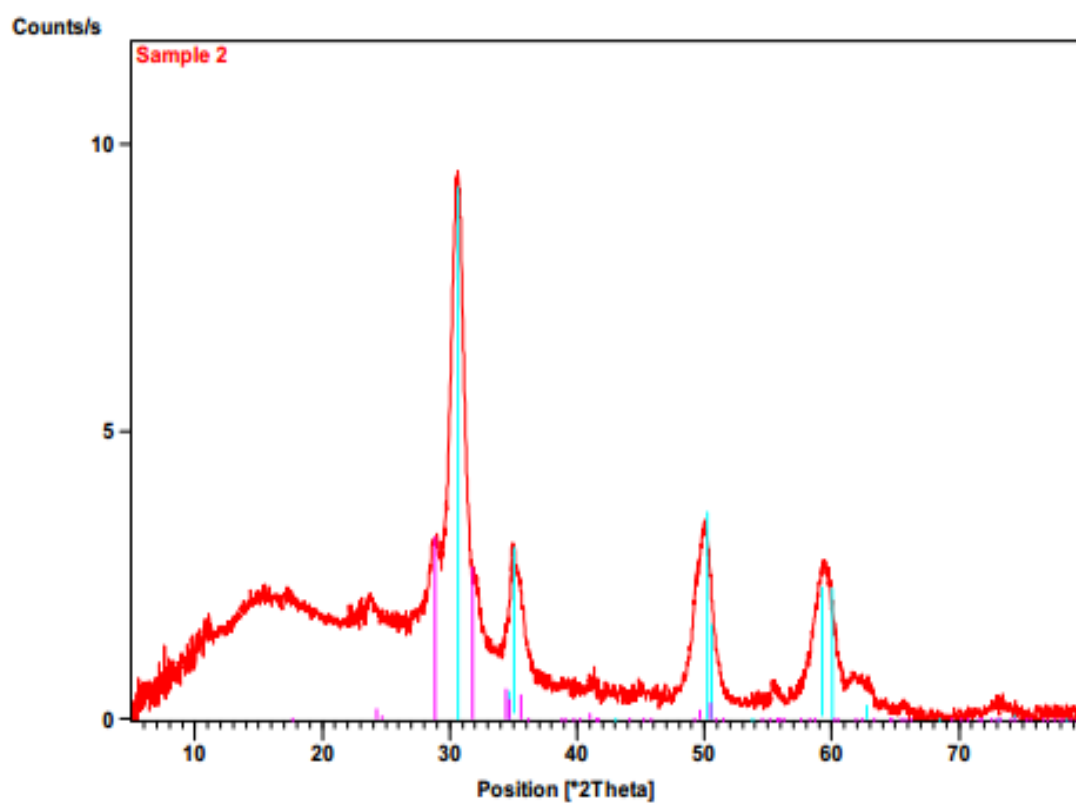


Table 1 : Crystalline phase observed for the sample 1.

Visible	Score	Compound Name	Chemical Formula
Blue cyan lines	85	Lanthanide Cobalt oxide	$\text{La}_{0.35}\text{Co}_{0.82}\text{O}_{2.91}$

Annexe C : YCoO3



Visible	Score	Compound Name	Chemical Formula
Blue cyan lines	25	Yttrium Cobalt oxide	$\text{Y}_{0.32} \text{Co}_{0.96} \text{O}_{2.969}$
purple lines	2	Hafnium oxide	HfO_2

ملخص

الهدف من هذا العمل هو إعداد نوع الثلاثي أكاسيد LaCoO_3 و YCoO_3 بواسطة الأسلوب المشترك précipitation باستخدام الأملاح المعدنية ومحلول NaOH كعامل الترسيب. وتميزت هذه الأكاسيد من خلال تقنيات تحليلية مختلفة : XRD والأشعة تحت الحمراء IR و TGA و DTA . دراسة سلوك الحرارية (DTA / TG) إلى أن يتم تشكيل أكسيد LaCoO_3 في 730°C . وأكدت البيانات مسحوق الأشعة السينية تشكيل المرحلة perovskite . ويظهر تحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء أن العينات تبين وضعين الاهتزاز نشطة 418 cm^{-1} و 594 cm^{-1} CoO_6 octaèdre تم تعيينها إلى مصفوفة أكسيد.

كلمات المفتاح: الكوبالت / ثلاثية أكسيد / perovskite / الترسيب المشترك / DRX / (ATD / ATG) / IR-FT .

Résumé

L'objectif de ce travail a été axé sur la préparation des oxydes ternaires de type pérovskite à base de cobalt LaCoO_3 et YCoO_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 LaCoO_3 est formé à 730°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/ $\text{DRX}/(\text{ATG/ATD})/\text{TF-IR}$.

Abstract

The objective of this work has focused on the preparation of ternary type perovskite oxides LaCoO_3 cobalt and YCoO_3 by the Co-précipitation method using metal salts as precursors cations and NaOH solution as precipitating agent. These oxides were characterized by various analytical techniques: XRD and IR and TGA and DTA . The thermal behavior study (TG / DTA) indicates that the LaCoO_3 oxide is formed at 730°C . The X-ray powder diffraction data confirmed the formation of the perovskite phase. The IR spectroscopy analysis shows that the samples show two active vibration modes to 418 cm^{-1} and 594 cm^{-1} who CoO_6 octahedra are assigned to the oxide matrix.

Keywords: Cobalt / ternary oxide / perovskite / Co-precipitation / $\text{DRX} / (\text{ATG} / \text{ATD}) / \text{FT-IR}$.