

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
**Université de Jijel**



**Faculté des sciences et de la technologie**  
**Département de génie des procédés**

## **MÉMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

### **MASTER II**

**GENIE DES PROCEDES**

Option : Génie des Matériaux

PAR

**Messalaoui Hasna & Djebli Roumaissa**

Intitulé

**Synthèse et caractérisation d'un oxyde pérovskite pour les batteries**



$$0.05 \leq x \leq 0.20$$

*Soutenu le : 18 /07 /2021 devant le jury :*

<b>Nom et prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Qualité</b>	
Mr. Nabil MAHAMDI OUA	M.C.A	Président	Univ-Jijel
Mr. Hachemi ARADA	M.C.B	Examineur	Univ-Jijel
Mr. Nedjemeddine BOUNAR	Pr	Rapporteur	Univ-Jijel

**Année universitaire : 2020/2021**

# *Remerciements*

*Avant tous, nous remercions Allah, le tout grand et puissant qui nous a aidé à arriver à ce moment en succès et en bonheur.*

*Ce travail a été effectué au sein du département génie des procédés de l'université Mohamed – Seddik Benyahia de Jijel, sous la direction du Professeur **Nedjemeddine Bounar**, enseignant au sein de la faculté des sciences et de technologie et chef de département génie des procédés.*

*Nous aimerions tout d'abord exprimer notre sincère reconnaissance et tous nos remerciements à notre directeur de mémoire Mr le professeur **Nedjemeddine Bounar** qui a été pendant toute notre formation un vrai exemple de patience et de compétence, nous le remercions pour sa disponibilité, sa gentillesse, son soutien qui nous a été d'une grande aide, ses idées et conseils. Qu'Allah vous protège.*

*Nous adressons nos plus vifs remerciements à tous les membres du jury **Dr.Nabil Mahamdioua** (M.C.A à l'université de Jijel) **et Dr. Hachemi Arada** (M.C.B à l'université de Jijel) pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner notre travail. Qu'ils trouvent, ici, l'expression de nos sentiments les plus empressés.*

*Un grand merci à tous les enseignants de la faculté et particulièrement ceux du département génie des procédés pour leur patience et leur dévouement envers les étudiants. C'est tout à leur honneur.*

*Nous tenons à remercier du fond du cœur nos parents et grands-parents, qui nous ont soutenus et toujours fait confiance depuis le début de notre cursus universitaire.*

*Des remerciements fraternels et particuliers vont à l'encontre de Mr. Mounir pour son soutien et son enthousiasme.*

# Dédicace

*Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce travail*

*À mes très chers parents Omar et D. Fatima*

*Quoique je dise, quoique je fasse, et quoique j'écrive, je ne saurais Exprimer ma gratitude, mon amour et l'affection que j'ai pour vous. Sans votre aide je n'aurais jamais pu atteindre le niveau que j'ai atteint aujourd'hui. Ma grande joie est de vous voir heureux et fiers dans ce jour.*

*À mes très chers frères et sœurs.*

*À ma partenaire de travail: Hasna.*

*Djebli Roumaïssa*

# Dédicace

*Ce projet fin d'étude est dédié à mon cher papa «**Noureddine**» et ma chère maman «**Aïcha Laalama**», qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études. Sans eux, je n'aurais certainement pas fait de longues études. Ce projet de fin d'étude représente donc l'aboutissement du soutien et des encouragements qu'ils m'ont prodigués tout au long de ma scolarité. Qu'ils en soient remerciés par cette trop modeste dédicace.*

*C'est un moment de plaisir de dédier cet œuvre, à mes frères «**Seifeddine, Abdelaziz, Houssameddine et Aïaeddine**»,*

*À ma sœur «**Iham**»*

*À ma sœur et mon amie et mon partenaire de travail «**Roumaïssa**»*

*Messalaoui Hassna*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
-----------------------	----

## Chapitre I .généralité sur la structure & les propriétés pérovskite

I.1.Introduction	03
I.2. Notions sur les différentes structures cristallines	04
I.2.1. <i>Structure pérovskite idéale.</i>	04
I.2.2. <i>Structure pérovskite complexe</i>	06
I.2.3. <i>Structure Pérovskite tétragonale</i>	06
I.2.4. <i>Pérovskite rhomboédrique</i>	07
I.2.5. <i>Pérovskite orthorhombique</i>	07
I.2.6. <i>Pérovskite monoclinique et triclinique</i>	08
I.2.7. <i>Polymorphisme</i>	08
I.3. Critères de la structure pérovskite $ABO_3$	09
I.3.1. <i>L'effet stérique</i>	09
I.3.2. Critère de stabilité de la structure Pérovskite	09
I.3.2.1. Ionicté des liaisons anions-cations	09
I.3.2.2. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)	10
I.4. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite	14
I.5.Défauts dans la structure pérovskite	15
I.5.1. Description des défauts dans les cristaux	15
I.5.2. Défauts ponctuels	15
A. <i>Lacune</i>	15

<i>B. Interstitiel</i>	15
<i>C. Substitution</i>	15
<i>D. Défaut de charge électrique</i>	15
<i>E. Défauts d'anti-site</i>	15
<b>I.5.3. Association des défauts ponctuels</b>	16
<i>A. Défaut de Schottky</i>	16
<i>B. Défaut de Frenckel</i>	16
<i>C. Amas de défauts</i>	16
<b>I.5.4. Représentations des défauts ponctuels</b>	16
<b>I.5.5. Mécanisme de la diffusion des défauts</b>	17
<b>a. Mécanisme lacunaire</b>	17
<b>b. Mécanisme interstitiel</b>	17
<b>I.6. Propriétés des matériaux pérovskites</b>	17
<i>I.6.1. Propriétés électriques</i>	18
<i>I.6.2. Propriétés catalytiques et de conduction ionique</i>	19
<b>I.7. Application technologique des matériaux Perovskites</b>	21
<b>Références</b>	22

## **Chapitre II : Méthodes de synthèses et de caractérisations**

<b>II. 1 Méthodes d'élaboration</b>	25
<i>II. 1.1 Introduction</i>	25
<i>II. 1.2 Méthodes de synthèses des poudres des oxydes mixtes</i>	25
<b>II. 1.2.1 Synthèse par voie solides</b>	25

<b>II. 1.2.2 Synthèse par voie humide</b>	26
<b>II. 1.2.3 Méthode sol-gel</b>	26
<b>II. 1.2.4 Méthode Co- précipitation</b>	27
<b>II. 1.2.5 Synthèse par la méthode hydrothermale</b>	28
<b>II. 1.2.6 Synthèse par la méthode de combustion</b>	28
<b>II. 2 Méthodes de caractérisation</b>	29
<b>A. Analyse structurale</b>	29
<b>A.1. Diffraction des rayons x sur poudre</b>	29
<b>A.2. Principe de la méthode</b>	29
<b>A.3. Appareil utilisé</b>	31
<b>A.4. Affinement de structure</b>	32
<b>A.5 Détermination de la taille moyenne des cristallites</b>	32
<b>B. Analyse microstructurale</b>	33
<b>B.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)</b>	33
<b>Références</b>	36

## Chapitre III. Synthèse et caractérisation de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$

<b>III. 1. Préparation des échantillons</b>	38
<b><i>III.1.1 Broyage</i></b>	39
<b><i>III. 1.2 Décarbonatation</i></b>	39
<b><i>III. 1.3 Frittage</i></b>	40
<b><i>III. 1.4 Procédure expérimentale de synthèse</i></b>	40
<b><i>III. 2 Préparation des phases substituées</i></b>	41

<i>III.2.1 Première étape</i>	41
<i>III. 2.2 Deuxième étape</i>	41
<i>III. 2.3 Courbes de traitement thermique</i>	42
<i>III. 2.4 Méthode de calcul</i>	43
<i>III. 3 Caractérisation par diffraction des rayons X</i>	44
<i>III. 3.1 Diffractomètre utilisé</i>	44
<b>III. 3.2 Logiciels utilisés</b>	45
<b>III. 3.2.1 Logiciel winplotr</b>	45
<b>III. 3.2.2 Logiciel Celref</b>	45
<b>III. 3.2.3 Base de données PDF2</b>	45
<b>III. 4 Etude des spectres</b>	46
<b>III. 4.1 résultat de la diffraction du RX</b>	46
<b>III. 4.2 La phase originale</b>	47
<b>III.4.3 les phases substituées</b>	48
<b>III. 5 Interprétation des résultats</b>	54
<b><i>CONCLUSION GENERALE</i></b>	55

*Annexes*



### Liste des figures et des tableaux

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Figure. I. 1	<i>Représentation de la structure pérovskite cubique <math>ABO_3</math></i>	05
Figure. I. 2	<i>Arrangement tridimensionnel des octaèdres <math>BO_6</math> de la structure pérovskite</i>	05
Figure. I.3	<i>(a) pérovskites cubique, (b) pérovskite tétragonale orientation [001].</i>	06
Figure. I. 4	<i>Structure rhomboédrique de pérovskite selon l'orientation [111].</i>	07
Figure. I. 5	<i>Pérovskite Orthorhombique selon l'orientation [110]</i>	08
Figure. I.6	<i>Représentation schématique des structures déformées de la maille élémentaire de type <math>ABO_3</math></i>  <i>a) Structure cubique idéale, pérovskite non déformée.</i>  <i>b) Déformation quadratique</i>  <i>c) Déformation orthorhombique.</i>  <i>d) Déformation rhomboédrique.</i>	09
Figure. I. 7	<i>Dans la pérovskite cubique <math>ABO_3</math>, les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure. Dans le cas idéal le rapport entre ces deux expressions doit être égal à 1</i>	11
Figure. I. 8	<i>Possibilités de rotations des octaèdres <math>BO_6</math> dans les pérovskites <math>ABO_3</math></i>  <i>a) Octaèdres non pivotés.</i>  <i>b) Octaèdres pivotés en phase.</i>  <i>c) Octaèdres pivotés en antiphase.</i>	12
Figure. I. 9	<i>Diagramme schématique indiquant les relations groupes à sous-groupes parmi les 15 groupes d'espace qui décrivent les rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions du 1er ordre de groupes à sous-groupes</i>	13
Figure. I. 10	<i>Distorsions possibles observées au sein d'une structure (A) déplacement du cation A et tilt des octaèdres <math>BO_6</math> (B) déplacement du cation B au sein de l'octaèdre (C) effet Jahn -Teller observé lors de l'insertion d'un <math>Li^+</math> dans un octaèdre <math>MnO_6</math>, le <math>Mn^{4+}</math> est alors réduit en <math>Mn^{3+}</math></i>	14
Figure. I. 11	<i>Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB</i>	16

Figure. I.12	Schéma des bandes d'un semi-conducteur	19
Figure. II.1	<i>procédé sol-gel</i>	26
Figure. II. 2	<i>Schématisation de la transition sol-gel</i>	27
Figure. II. 3	<i>Technique Co- précipitation</i>	28
Figure. II. 4	<i>Géométrie Bragg Brentano expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion.</i>	30
Figure. II. 5	<i>Diffractomètre a rayon X</i>	31
Figure. II. 6	<i>Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon</i>	33
Figure. II. 7	<i>Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB)</i>	34
Figure II.8	<i>Microscope à balayage (MEB)</i>	35
Figure III.1	<i>Broyage de différents oxydes (<math>La_2O_3</math>, <math>Ni_2O_3</math>, <math>SrCO_3</math>)</i>	39
Figure. III .2	<i>Procédure de synthèse de <math>La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}</math> par la méthode solide (<math>0.05 \leq X \leq 0.20</math>)</i>	40
Figure III .3	<i>(a) Décarbonatation des produits de départ. (b) Frittage à 1100°C. (c) Frittage à 1200°C.</i>	42
Figure III. 4	<i>Représentation des diagrammes DRX en fonction des taux de substitutions X</i>	46
Figure III .5	<i>Variation des paramètres de maille(a) en fonction du taux de substitution</i>	52
Figure III .6	<i>Variation des paramètres de maille(b) en fonction du taux de substitution</i>	53
Figure III.7	<i>Variation de volume de maille en fonction du taux de substitution</i>	53

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau I. 1	<i>Evolution des structures cristallines en fonction de t</i>	11
Tableau III.1	Quantités de composés de départ utilisées dans l'élaboration	44
Tableau III.2	Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé LaNiO <sub>3</sub>	47
Tableau III.3	Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé La <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> NiO <sub>2.975</sub>	48
Tableau III.4	Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé La <sub>0.90</sub> Sr <sub>0.10</sub> NiO <sub>2.95</sub>	49
Tableau III.5	Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé La <sub>0.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> NiO <sub>2.925</sub>	50
Tableau III.6	Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé La <sub>0.80</sub> Sr <sub>0.20</sub> NiO <sub>2.9</sub>	51
Tableau III. 7	<i>Récapitulatif de la variation des en fonction du taux de substitution</i>	52

**INTRODUCTION GENERALE**

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de posséder des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes mixtes type pérovskites  $ABO_3$ .

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

Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser des oxydes de type pérovskite de formule  $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq X \leq 0.20$ ) par la méthode solide et d'étudier l'effet de La substitution dans le sous réseau A sur les caractéristiques structurale de la pérovskite.

Ce mémoire ce compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre fait une brève présentation générale des pérovskites de type  $ABO_3$  ainsi que les propriétés physiques et leurs applications .
- Le deuxième chapitre fait l'objet des méthodes expérimentales de préparation des oxydes type pérovskites par voie solide et par voie humide qui comporte la technique sol-gel dite (aux-citrates). On présente aussi les méthodes de caractérisations utilisées (DRX, FTIR et granulométrie laser).
- Le troisième chapitre présente la synthèse des oxydes type pérovskite de formulation  $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq X \leq 0.20$ ) par la méthode de solide. Ainsi que la caractérisation des échantillons par les rayons X.

Enfin, en conclusion nous dresserons le bilan de cette étude et aborderons les perspectives qui peuvent s'ouvrir à la poursuite de ce travail.

# *Chapitre 1.*

*Généralités sur les structures Et les propriétés  
des Pérovskites*

**CHAPITRE I. Généralités sur les structures & les propriétés des pérovskites****I.1.Introduction**

Les pérovskites sont des compositions chimiques de Formule  $ABO_3$  décrite par le minéralogiste russe Lev Alekseïevitch Perovski (1792-1856). Ces pérovskites ont une large possibilité d'utilisation grâce à leurs différentes propriétés d'où vient l'intérêt d'étudier les pérovskites type  $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$  dans ce manuscrit.

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques. Pour cela on procède à la substitution de certains éléments de leur grille cristalline, comme dans un jeu de construction, ce qui permet d'obtenir des matériaux fonctionnels aux caractéristiques «**sur mesure**» dans certaines mesures.

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 ; (train à sustentation magnétique).

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

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

Les exemples cités ci-dessus étaient destinés à montrer combien les composés à structure pérovskite présentent un intérêt dans les applications industrielles. L'objectif de chimiste du solide consiste avant tout à synthétiser de nouveaux matériaux et à essayer de les bien caractériser, voir ressortir la potentialité de ces matériaux à une application.

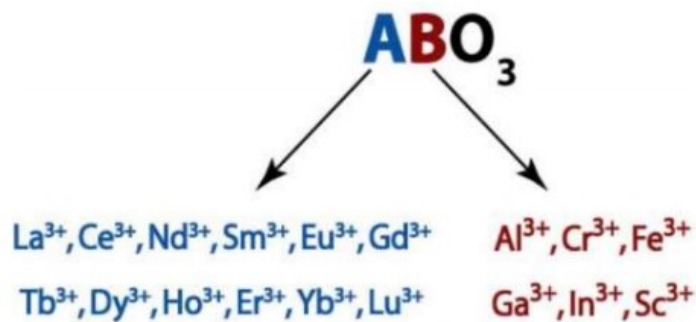
Dans ce chapitre, nous aborderons, de façon non exhaustive, quelques notions et paramètres, qui nous paraissent nécessaires à une bonne compréhension des oxydes de

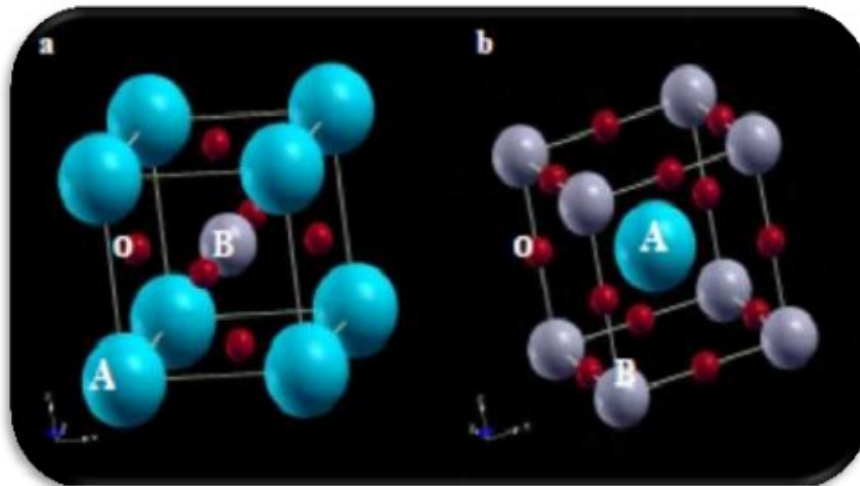
structure pérovskite et ses différentes structures ensuite nous présentons leurs principaux critères et propriétés.

## I.2. Notions sur les différentes structures cristallines

### I.2.1. Structure pérovskite idéale

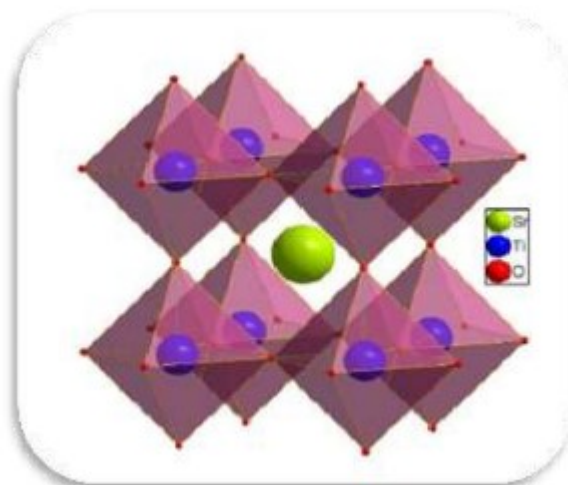
Tous les matériaux qui possèdent la structure cristalline pérovskite, comme  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ , peuvent être regroupés sous la formule chimique générale  $\text{ABO}_3$  où A et B sont des cations métalliques et X un anion, possèdent la structure pérovskite. Dans la maille élémentaire cubique de la structure pérovskite idéale (Figure. I.1), les plus gros cations A sont placés aux sommets du cube avec un nombre de coordination 12, le plus petit cation B au centre du cube de charge plus importante avec un nombre de coordination 6, et les anions X situés au centre de chaque face du cube forment un octaèdre régulier. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . Les sites A peuvent être occupés par une vingtaine d'éléments chimiques (principalement  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  et les terres rares). Près de cinquante éléments peuvent se placer en Position B <sup>[1]</sup>.





**Figure I.1.** Représentation de la structure pérovskite cubique  $ABO_3$ <sup>[2]</sup>

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique simple, centrosymétrique, de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . C'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions interstitielles. C'est pour cela qu'il est facile de la décrire comme un réseau d'octaèdres  $BO_6$ , reliés entre eux par les sommets, comme le montre la figure I.2<sup>[3]</sup>.



**Figure I.2.** Arrangement tridimensionnel des octaèdres  $BO_6$  de la structure pérovskite<sup>[4]</sup>.

Il existe un très grand nombre de combinaisons possibles en ce qui concerne la nature des cations A et B conduisant à différents états de valences pour ces cations. Par exemple :

I-V pour  $KNbO_3$ , II-IV pour  $CaFeO_3$  ou encore III-III pour  $LaCoO_3$ .



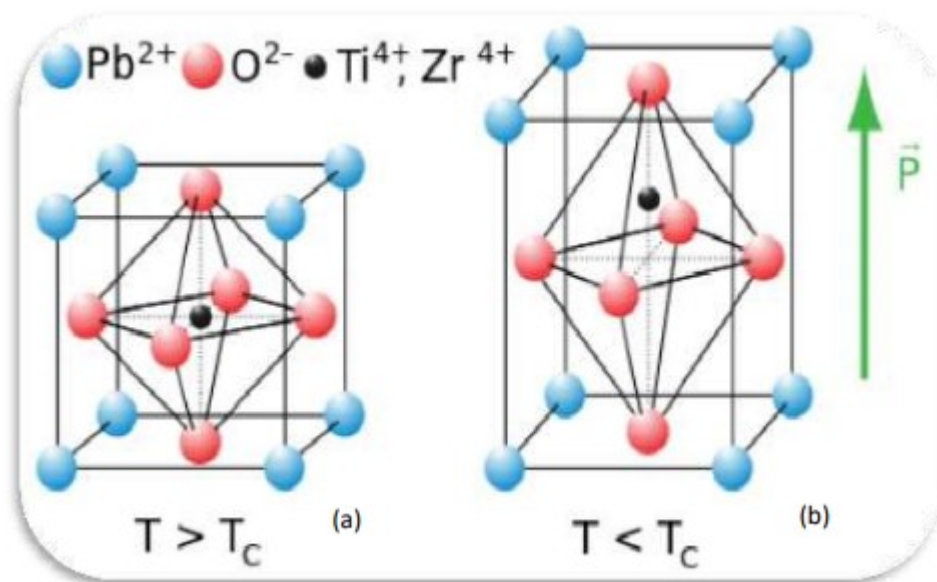
Il existe également d'autres composés avec du fluor ou du soufre à la place de l'oxygène, respectivement dénommés oxysulfures et oxyfluorures, qui ne seront pas abordés dans ce manuscrit [5].

### 1.2.2. Structure pérovskite complexe

La structure pérovskite apparaît comme un enchainement d'octaèdres  $BX_6$  dans les trois dimensions de l'espace (Figure I.2). Les sites anioniques X peuvent être occupés par l'oxygène ou par un élément halogène comme le fluor, le chlore, le brome ou l'iode. On distingue deux grandes classes de pérovskites qui se différencient par la nature chimique de l'anion : les pérovskites oxygénées et les pérovskites halogénées.

### 1.2.3. Structure Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du  $BaTiO_3$  ferroélectrique à la température ambiante, avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas les octaèdres  $TiO_6$  sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre oxygène à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le baryum est coordonné, par

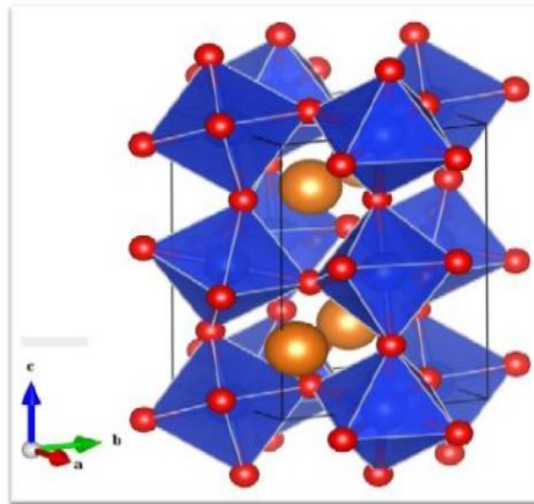


**Figure I.3.** (a) pérovskites cubique, (b) pérovskite tétragonale orientation [001].

Quatre oxygènes à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$ . Dans l'iso-type  $PbTiO_3$ , les polyèdres  $TiO_6$  sont plus tordus que dans  $BaTiO_3$ , cela peut être lié à la plus grande puissance de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [6].

### 1.2.4. Pérovskite rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique (figure I.4). Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques  $\alpha \sim 90^\circ$  où  $\alpha \sim 60^\circ$ . Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha \sim 60^\circ$ . Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$ .  $\text{LaCoO}_3$  a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais aux températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [7] se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de  $937^\circ\text{C}$  une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change de  $60.4^\circ$  à  $60.0^\circ$  [8].



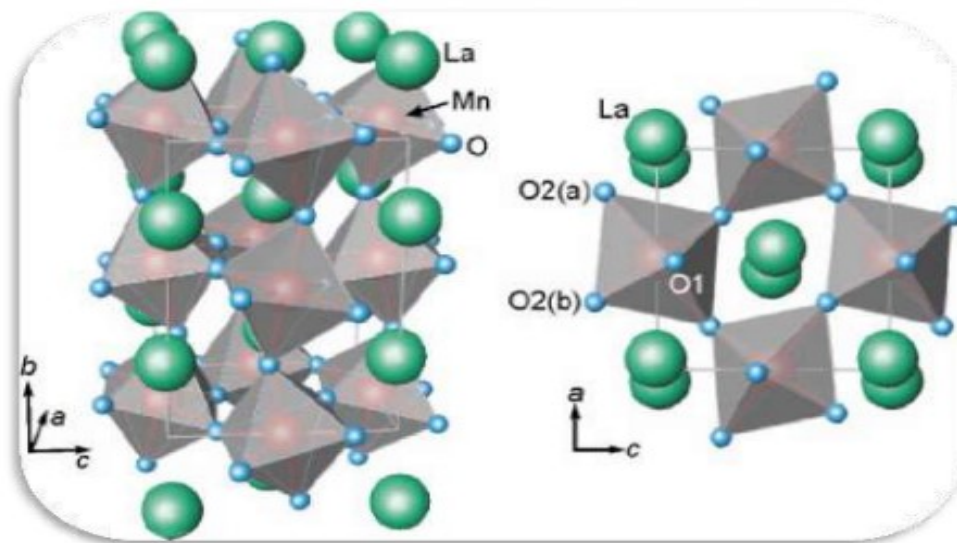
**Figure I.4.** Structure rhomboédrique de pérovskite selon l'orientation [111].

### 1.2.5. Pérovskite orthorhombique

La structure  $\text{GdFeO}_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont :  $a = 5.346 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.616 \text{ \AA}$  et  $c = 7.666 \text{ \AA}$  avec  $Z = 4$ . Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique  $a'$  par :  $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$  et  $c \sim 2a'$  [9].

Dans cette structure les octaèdres de  $\text{FeO}_6$  sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre  $\text{GdO}_{12}$  est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont  $\text{NaUO}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$ ,

un grand nombre de composés de lanthanide de type  $\text{LnCrO}_3$ ,  $\text{LnGaO}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{LnRhO}_3$ <sup>[10]</sup> et  $\text{LaMnO}_3$  est présenté dans la figure I.5, etc.



**Figure I.5.** Pérovskite Orthorhombique selon l'orientation [110]

### ***1.2.6. Pérovskite monoclinique et triclinique***

Les mailles unitaires ( $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiScO}_3$ ) monocliniques ou ( $\text{AgCuF}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$ , etc.) tricliniques ont été mentionnées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de type  $\text{GdFeO}_3$  ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec  $a \sim b \sim a'$  et  $\beta \sim 90^\circ$ <sup>[11]</sup>.

### ***1.2.7. Polymorphisme***

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes pour les propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

**Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique**

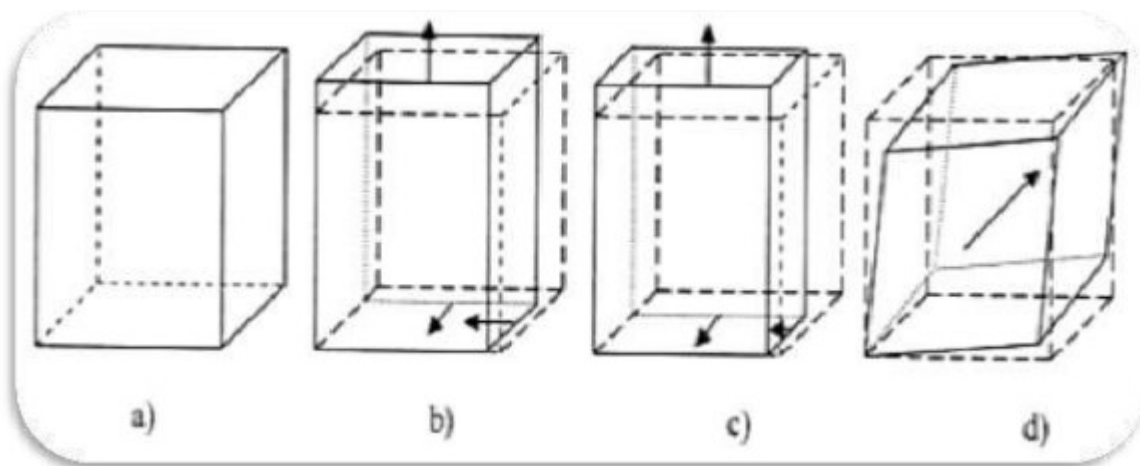
Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec  $a' \sim 4 \text{ \AA}$ . Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température<sup>[12]</sup>.

### I.3. Critères de la structure pérovskite $ABO_3$

#### I.3.1. L'effet stérique

La nature des cations se trouvant en site A et/ou B peut déformer cette structure. Ainsi, elle deviendra quadratique (ex :  $BaTiO_3$ ), orthorhombique (ex :  $LaCrO_3$ ), hexagonale voire monoclinique (ex :  $BaBiO_3$ ). Ces déformations sont schématisées Figure I.6.

Peu de composés possèdent la structure idéale pérovskite cubique car les conditions requises sont assez restrictives. Le rayon  $r_A$  du site A doit être proche de celui de l'oxygène,  $r_O = 0,140$  nm. Et le rayon ionique  $r_B$  du site B doit être égal à  $(\sqrt{2} - 1) r_O$  <sup>[13]</sup>, d'où les critères de stabilité sont établis.



**Figure I.6.** Représentation schématique des structures déformées de la maille élémentaire de type  $ABO_3$  <sup>[13]</sup> :

- a) Structure cubique idéale, pérovskite non déformée.
- b) Déformation quadratique
- c) Déformation orthorhombique.
- d) Déformation rhomboédrique.

#### I.3.2. Critère de stabilité de la structure Pérovskite

##### I.3.2.1. Ionicité des liaisons anions-cations

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé

à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling <sup>[3]</sup> :

$$\delta = \chi_{A-O} + \chi_{B-O} / 2 \quad (I.1)$$

Où :

$\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  représentent les différences d'électronégativité entre A et O, d'une part, et B et O, d'autre part.

### I.3.2.2. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)

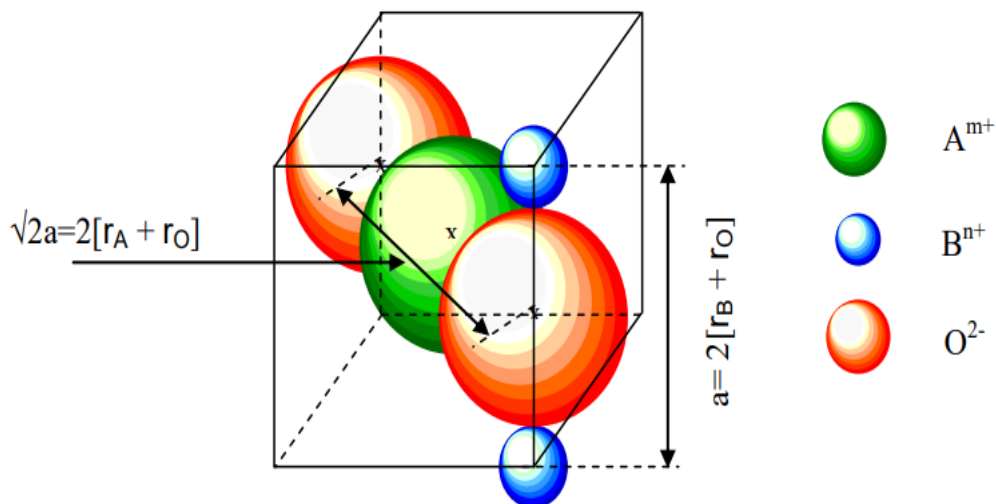
La stabilité de la structure type pérovskite dépend de la stabilité du sous-réseau  $BO_6$ . Pour ce dernier et à partir de considérations géométriques, le rayon du cation B doit être supérieur à 0.5 Å pour lui assurer un environnement octaédrique stable formé par les ions oxydes. Dans cette structure, les octaèdres  $BO_6$  sont accolés par leurs sommets laissant une cavité cub-octaédrique dans laquelle se loge le cation A (figure I.1).

Ainsi, pour une structure cubique l'angle  $\hat{B}OB$  est égal à  $180^\circ$ . Cependant, pour atteindre une longueur de liaison A-O optimale, généralement, l'insertion du cation A dans le cub-octaèdre provoque une distorsion des octaèdres et par conséquent une diminution de l'angle  $\hat{B}OB$ . Lorsque cette distorsion est suffisante, les structures orthorhombique ou rhomboédrique deviennent plus stables.

La limite de tolérance pour les tailles des cations A et B est défini par le facteur de tolérance de Goldschmidt donné par l'expression <sup>[14]</sup> :

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

Où :  $r_A$  ;  $r_B$  et  $r_O$  sont les rayons ioniques des constituants de la structure.



**Figure. I.7 :** Dans la pérovskite cubique  $ABO_3$ , les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure. Dans le cas idéal le rapport entre ces deux expressions doit être égal à 1.

**Tableau I.1.** Evolution des structures cristallines en fonction de  $t$  <sup>[16]</sup>

0.75 < t < 1.06 pérovskite				
	0.75 < t < 0.95	0.96 < t < 0.99	0.99 < t < 1.06	t > 1.06
t < 0.75 Ilménite	distorsion Orthorhombique ( $CaTiO_3$ , $GdFeO_3$ )	distorsion Rhomboédrique ( $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ , $BiFeO_3$ )	Cubique ( $SrTiO_3$ , $BaZrO_3$ )	Hexagonal ( $BaTiO_3$ , $NaNbO_3$ )

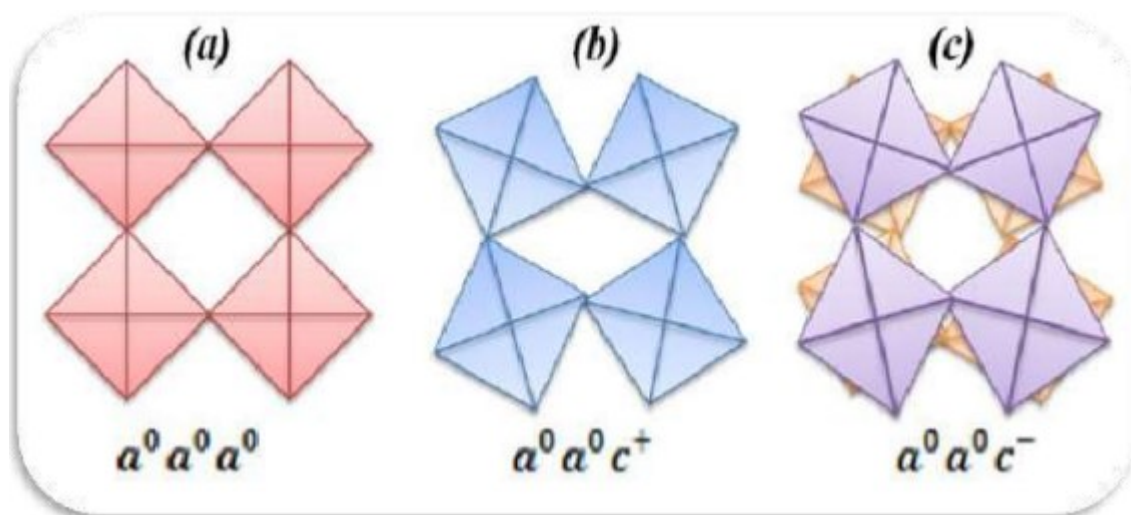
La structure n'est stable que pour  $0.8 \leq t \leq 1.08$ . Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que  $t$  est proche de 1 <sup>[15]</sup>. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

En pratique, il est assez rare de trouver un matériau présentant la structure pérovskite idéale cubique. Celle-ci est le plus souvent distordue suite à une déformation vers une nouvelle symétrie du réseau cristallin (décentrage du cation B, changement de paramètre de maille...) ou une rotation des octaèdres  $BO_6$  <sup>[17]</sup>. Cette rotation a été décrite par Glazer qui a

mis en évidence 23 modes possibles de rotation <sup>[18]</sup>. Il a attribué à ces modes des notations symboliques (a, b et c) qui caractérisent ce phénomène ; chaque symbole est associé à un axe de rotation. Pour des rotations identiques suivant les trois axes, la lettre se répète trois fois, par exemple (a a a).

En outre, chacun de ces symboles est affecté par un exposant qui peut être « 0 », « + » et « - » ; ces exposants distinguent l'alternance des rotations d'une couche d'octaèdres par rapport à la couche suivante selon la direction considérée. Par exemple « 0 » est donné lorsqu'il n'y a pas de rotation ; « + » est utilisé lorsque les octaèdres tournent ou pivotent en phase, c'est-à-dire lorsque les octaèdres d'une couche n pivotent dans le même sens que ceux de la couche n+1. Alors que « - » est utilisé quand ils pivotent en antiphase, c'est-à-dire en sens contraire entre les couches n et n+1 (figure I.8)

Par exemple, la structure cristalline de  $\text{CaTiO}_3$  est constituée d'une combinaison de rotations définies par le système  $(a^-b^+a^-)$ , où les octaèdres pivotent en antiphase selon a et c avec la même amplitude de rotation et en phase avec un angle différent selon b.



**Figure I.8.** Possibilités de rotations des octaèdres  $\text{BO}_6$  dans les pérovskites  $\text{ABO}_3$  :

a) Octaèdres non pivotés.

b) Octaèdres pivotés en phase.

c) Octaèdres pivotés en antiphase.

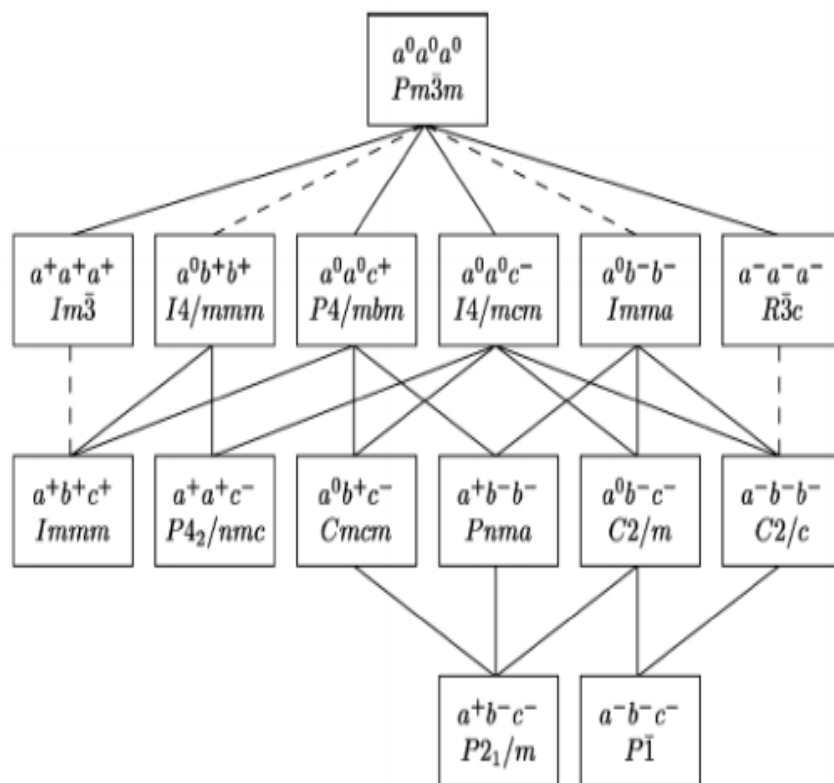
1. Récemment, le nombre de rotations possibles des octaèdres a été réduit à 15 par Howard et Stokes <sup>[19]</sup>. Ils ont établi des relations de groupes aux sous-groupes existant entre eux et



ont corrélé le groupe d'espace à son système de rotation convenable. Cette corrélation est représentée dans la figure I.9.

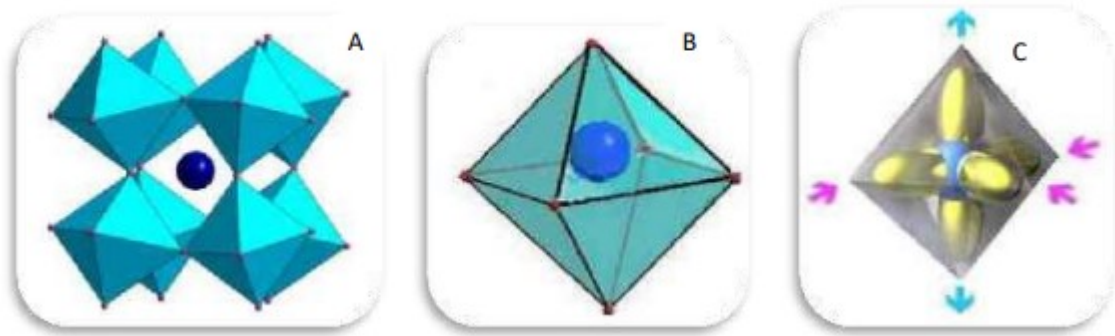
La structure pérovskite présente très souvent des distorsions, ce qui l'éloigne de la structure idéale. On observe schématiquement trois cas (Figure I.8).

2. rotation des octaèdres  $BO_6$  couramment appelée « tilt » <sup>[20]</sup>, A.M. Glazer a proposé une notation permettant de classer toutes les rotations d'octaèdres autour des 3 axes de la pérovskite idéale de symétrie cubique <sup>[20]</sup>. Cette notation décrit 23 systèmes de tilts <sup>[21-22]</sup>
3. déplacement du cation A et/ou B par rapport aux oxygènes.
4. distorsion de l'octaèdre, par exemple par l'effet Jahn-Teller <sup>[23]</sup>.



**Figure I.9.** Diagramme schématique indiquant les relations groupes à sous-groupes parmi les 15 groupes d'espace qui décrivent les rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions du 1<sup>er</sup> ordre de groupes à sous-groupes <sup>[19]</sup>.





**Figure I.10.** Distorsions possibles observées au sein d'une structure (A) déplacement du cation A et tilt des octaèdres  $BO_6$  (B) déplacement du cation B au sein de l'octaèdre (C) effet Jahn-Teller observé lors de l'insertion d'un  $Li^+$  dans un octaèdre  $MnO_6$ , le  $Mn^{4+}$  est alors réduit en  $Mn^{3+}$ <sup>[24]</sup>.

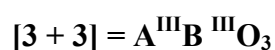
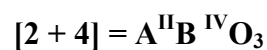
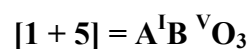
Généralement les déplacements des cations A et B sont associés à des caractéristiques ferroélectriques alors que les tilts des octaèdres  $BO_6$  jouent un rôle essentiel dans les interactions entre cations. Ce sont ces multiples distorsions ainsi que la capacité d'accueillir un grand nombre d'éléments chimiques qui donnent lieu à la richesse des propriétés physiques de la structure pérovskite<sup>[24]</sup>.

Ces distorsions et donc, les propriétés sont également modifiables par un paramètre externe tel que la température ou la déformation mécanique qui peuvent modifier la structure et/ou provoquer une transition de phase au sein du matériau<sup>[25]</sup>.

Des distorsions supplémentaires peuvent aussi être liées à la configuration électronique de l'ion du site B (effet Jahn-Teller). Pour les manganites, l'ion  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) est un ion de type Jahn-Teller. Pour expliquer l'effet Jahn-Teller il est nécessaire de d'écrire la structure électronique des manganites à valence mixte<sup>[26]</sup>.

#### I.4. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite :

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



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type :  $A_{1-x}A_xBO_3$ ,  $AB_{1-x}B_xO_3$ ,  $A_{1-x}A_xB_{1-y}B'_yO_3$ ,  $A_2BB'O_9$ , etc....

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

### I.5. Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène.

Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire <sup>[27]</sup>.

#### I.5.1. Description des défauts dans les cristaux

En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

#### I.5.2. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la figure I.11 :

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

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

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

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

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

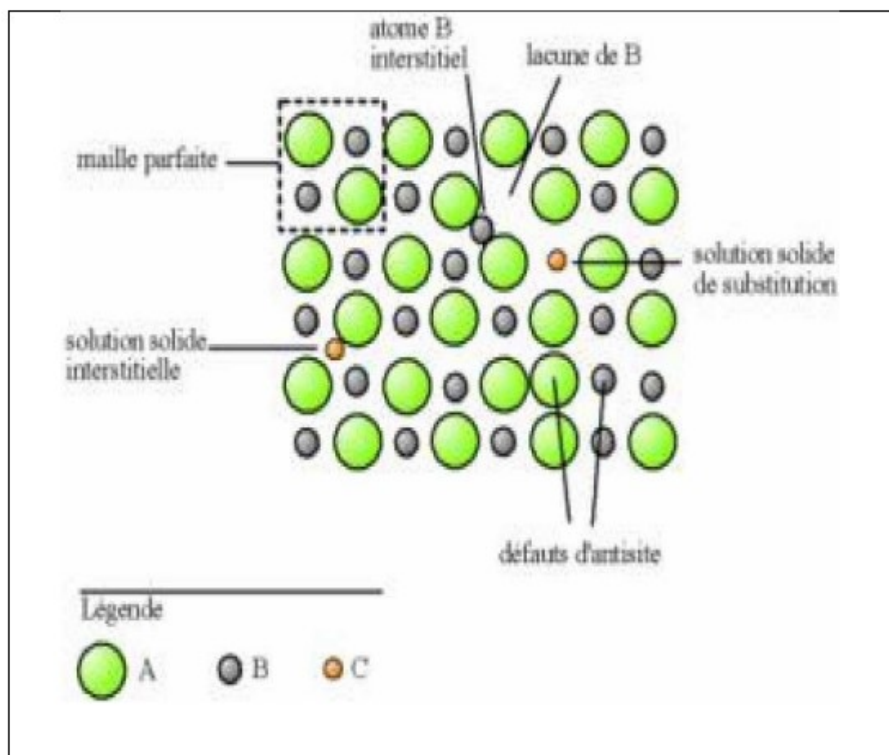
### I.5.3. Association des défauts ponctuels

**A. Défaut de Schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.

**B. Défaut de Frenkel** : un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle.

Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions.

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



*Figure I.11.: Exemple des défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB*

### I.5.4. Représentations des défauts ponctuels

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de KrögeretVink :

La notation décrit :

- ⊕ La nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion).
- ⊖ La position de l'espèce (en insertion dans tel site cristallographique, en interstitiel).

- ✚ La charge relative du défaut.

Un défaut ponctuel se note donc  $X^c_y$  avec :

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

### I.5.5. Mécanisme de la diffusion des défauts

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

- Mécanisme lacunaire** : Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.
- Mécanisme interstitiel** : Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle. Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect.

### I.6. Propriétés des matériaux pérovskites

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc., en raison de la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, piézoélectrique et propriétés électro-optique, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz, ... etc<sup>[28,29]</sup>.

Cependant, les journaux au sujet de leur rendement photo catalytique ont été rarement signalés jusqu'à présent. Parmi les divers photos catalyseurs semi-conducteurs d'oxydes, l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) a été avéré être l'un des matériaux les plus appropriés pour des

applications environnementales répandues, en raison de son exceptionnelle propriétés optiques et électroniques, une forte puissance d'oxydation, de non toxicité, faible coût et à long terme de stabilité contre la photo corrosion [30,31]. Mais, l'efficacité de l'utilisation de lumière solaire est très faible en raison de largeur de bande interdite (3,2 eV) de  $\text{TiO}_2$  [31].

Bien que les méthodes de modification diverses sont employées pour améliorer  $\text{TiO}_2$ , la technique de  $\text{TiO}_2$  oxydation photo catalytique ne peut pas toujours satisfaire les besoins pratiques. Par conséquent, il est intéressant de développer un nouveau type de photo catalyseur. Dong et al. [32] et Yin et al. [33] ont rapporté certains journaux sur l'activité photo catalytique des matériaux pérovskites nouvelles. Comme un important matériau fonctionnel,  $\text{LaFeO}_3$  avec une structure de pérovskite type  $\text{ABO}_3$  typique a de nombreux champs d'application, tels qu'oxydation catalytique, états de surface électroniques et ces caractères sensibles au gaz [34-35] de structure pérovskite de type  $\text{ABO}_3$ .

### **I.6.1. Propriétés électriques**

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 ; (train à sustentation magnétique).

Elles sont supra-conductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible.

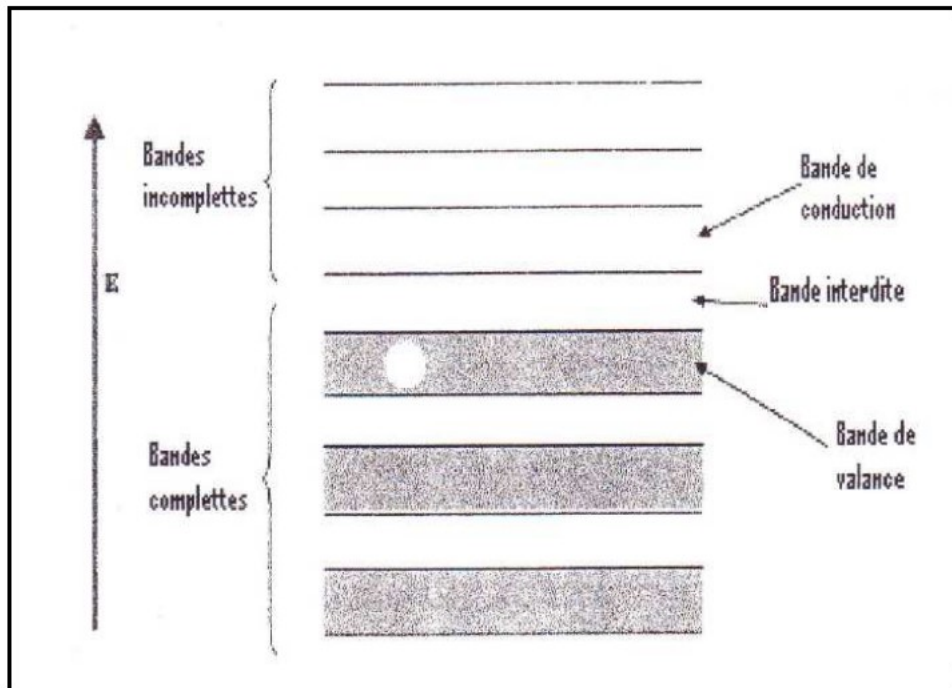
Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques.

Un semi-conducteur électrique est un corps dont la conductivité électrique croît avec la température. La semi-conductrice des oxydes mixtes résulte de leur écart à la stœchiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défaut (lacunes anioniques, cationiques).

On peut classer les semi-conducteurs comme:

- ✓ Semi-conducteurs de type **n** : les porteurs de charge majoritaires sont des électrons

- ✓ Semi-conducteurs de type **p** : la conductivité électrique est assurée par les trous positifs qui correspondent physiquement à des lacunes électriques.



*Figure I.12.* : Schéma des bandes d'un semi-conducteur

Les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés semi-conductrices soit de type p, soit de type n.

De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux <sup>[36]</sup>. Elles ont révélé un rôle électro-catalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante.

### **I.6.2. Propriétés catalytique et de conduction ionique**

Nous nous sommes attachés à ce que les composés préparés présentent potentiellement des propriétés intéressantes, pour cela nous avons été sensible au choix des structures cristallographiques (pérovskite comme structure de base ou structures étudiées).

Notre choix de la pérovskite est en partie justifié par le fait qu'un nombre croissant de composés adoptant cette structure présentent des applications industrielles. La matrice ou la couche de catalyseur est généralement constituée d'une grille métallique, une structure céramique en nid d'abeille ou une autre structure céramique matricielle conçue pour offrir une surface maximum de support pour le catalyseur. Le matériel actif est déposé sur ce

support d'une façon qui permet de garder une grande surface active. Dans le phénomène d'oxydation catalytique l'oxygène fixé dans le réseau cristallin et l'oxygène dans la phase gazeuse sont également impliqués. Le mécanisme de phénomène inclut un cycle d'oxydation (qui a lieu à la surface de l'oxyde) entre l'oxygène anionique présent sur la surface (chimio sorbe ou appartenant au réseau) et un réactant chimio sorbe ou en phase gazeuse.

Si on parle d'un réactant qui existe dans la phase gazeuse, il peut être en interagissant directement avec des espèces d'oxygène adsorbé (mécanisme Eley-Rideal) ou bien le réactant peut aussi être adsorbé avant de réagir avec l'oxygène (mécanisme Langmuir-Hinshelwood).

Arai et ses collaborateurs ont étudié les pérovskites de type  $\text{LaBO}_3$  et des systèmes partiellement substitués  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$ . Ils ont trouvé que  $\text{LaCoO}_3$  a une activité comparable à celle du catalyseur  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  si on considère une conversion de 50%. Une température de 518-525°C est nécessaire pour accomplir la réaction sur ce type de catalyseur (condition ; conversion 50% vitesse spatiale 45000-50000h<sup>-1</sup>),  $\text{LaMnO}_3$  (579°C) et  $\text{LaFeO}_3$  (571°C) ont aussi des bonnes activités.

Cette découverte restera ensuite plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les machines thermiques, les accumulateurs et les piles électriques.

Néanmoins, certains chercheurs continuèrent à s'intéresser à cette technologie <sup>[37]</sup>. Depuis cette découverte, différents types de piles à combustible ont été inventés fonctionnant à des températures pouvant aller de quelques dizaines de degrés Celsius à plus de 1000 °C, selon l'électrolyte utilisé. À l'instar de toute pile électrochimique ou batterie, la pile à combustible est composée de deux électrodes et d'un électrolyte. Toutefois, bien que les piles à combustibles aient un comportement et des caractéristiques semblables à celles d'une batterie, les deux systèmes diffèrent sur de nombreux points. Une batterie est un dispositif de stockage d'énergie. L'énergie maximum utilisable est déterminée par la quantité de réactant chimique stocké dans la batterie elle-même. La batterie cesse de produire de l'électricité lorsque tout le réactant chimique est consommé, la batterie est alors déchargée. Dans une batterie secondaire, les réactants sont renouvelés par recharge, cela implique de remettre de l'énergie provenant d'une source externe dans la batterie. D'un autre côté, contrairement à ce qui se passe pour les batteries, dans une pile à combustible les électrodes ne sont pas consommées avec le temps et les produits ne sont pas stockés à l'intérieur de la pile. Le combustible et le comburant proviennent d'une source externe et, aussi longtemps qu'ils sont fournis à la pile, l'électricité continue de circuler.

Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode électrolyte cathode reliés par l'intermédiaire d'inter connecteurs (ou plaques bipolaires) formant ainsi une « stack » (ou module) comme illustré à la (Figure I.7).

### **I.7. Application technologique des matériaux pérovskites**

Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les batteries pour l'automobile, les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide, Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Les pérovskites avec les ions de métaux de transition (MT) occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes. Cette variété est non seulement liée à leur flexibilité chimique, mais également au plus grand degré relié au caractère complexe que les ions de métaux de transition jouent dans certaines coordinations avec l'oxygène ou les halogénures. Tandis que le magnétisme et les corrélations électroniques sont habituellement liés aux couches d'électrons 3d non remplies, des propriétés diélectriques prononcées sont reliées aux couches d'électrons 3d remplies. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustibles.

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 T. Williams les ont appelées les caméléons chimiques « Perovskites – chemical chameleons ».



**Références :**

- [1] Benedicte KAPUSTA, thèse de doctorat, Université paris 7, Mars 1990.
- [2] BOUDALI Abdelkader, thèse de doctorat physique, Université d'Oran, 2011.
- [3] Roy ROUKOS, thèse de doctorat, université de BOURGOGNE/Franche-Comté, 16 juillet 2015.
- [4] Mme LAMRANI Nouara, thèse de doctorat, Université de TiziOuzou Mai 2011.
- [5] Thibault Broux, thèse de doctorat, Université de RENNES 1, décembre 2014.
- [6] Z.Marcos, L.David, chem.Mater.12 (2000)2763.
- [7] Zhang, R. Jiang, B. and CAO, W. Journal of appliedPhysic, 2001. 90(7):p3471-3475.
- [8] P.M. Raccah, J.B. Goodenough, Phys. Rev. 155 (1967) 932.
- [9] S.Geller, E.A.Wood, ActaCrystallogr. 9 (1956) 563.
- [10] O.MDller,R.Roy, The Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).
- [11] Malika Diafi thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 03/07/2013
- [12] Mahmoud Lebid, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 21 / 02 / 2016
- [13] M. Petitjean, ", Thèse LRRS Dijon, France, 2003.
- [14] Hend Najjar, thèse de doctorat, Université LILE1, Février 2012
- [15] Fatima Zahra FADIL, thèse de doctorat, Université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès, novembre 2012.
- [16] Mahmoud Lebid, thèse de doctorat, Université Biskra, 21/02/2016
- [17] J.B. Goodenough, J.L, Landolt-BornsteinTabellenSerie III/4a, Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- [18] Glazer, A.M., ActaCrystallographica Section B, 1972. 28(11): p. 3384-3392.
- [19] C. J. Howard and H. T. Stokes. Acta Crystallographica, B54:782, (1998).
- [20] A.M.Glazer, ActaCrystallographica Section B, 1972. 28(11): p. 3384-3392.
- [21] P.M.Woodward, ActaCrystallogr. B, 1997. 53(1): p. 32-43.
- [22] P.M.Woodward, ActaCrystallogr. B, 1997. 53 (1): p. 44-66.

- [23] H.A.Jahn and E.Teller. Series A- Mathematical and Physical Sciences, 1937.161(905): p. 220-235.
- [24] Nicolas CHABAN, thèse de doctorat, 16 janvier 2012.
- [25] R.H.Mitchell.Perovskites.Modern.and.ancient, ed.,ed. AlmazPress. 2002.
- [26] EMMANUEL favre, thèse de doctorat, 30 septembre 2003.
- [27] O.MDller, R.Roy, The Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).
- [28] L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, J. Solid State Chem. 175 (2003) 88.
- [29] Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong, J. Am. Chem. Soc 125 (2003) 15718.
- [30] N.Serpone, E. Pellizzetti, Photocatalysis: Fundamental and Applications, Wiley Publisher, 1989, p. 1.
- [31] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69.
- [32] W.H. Dong, G.K. Hyun, S.L. Jae, K. Jindo, L. Wei, O.H. Se, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2093.
- [33] J. Yin, Z.G. Zou, J.H. Ye, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 12790.
- [34] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, Appl. Catal. B 29 (2001) 239.
- [35] K.Y. Li, D.J. Wang, F.Q. Wu, T.F. Xie, T.J. Li, Mater. Chem. Phys. 64 (2000) 269.
- [36] Zhang, R., Jiang, B. and CAO, W. elasticpiezoelectric and dielectricproperties of multidomain.0.67PB(Mg1/3Nb2/3)O3-0.33PbTiO3singlecrystals.journal ofapplidPhysic, 2001.90(7):p3471-3475.
- [37] MINH N., Q.Takahashi T. (1995) Science and Technology of Ceramic Fuel Cells. Elsevier Science Ltd, Amsterdam. Lausanne. New York. Oxford. Shannon. Tokyo.

# *Chapitre II.*

*Méthodes de synthèses et de caractérisations des  
oxydes mixtes*

## Chapitre II: Méthodes de synthèses et de caractérisations des oxydes mixtes

### II. 1. Méthodes d'élaboration

#### II. 1.1. Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation d'oxyde mixtes (pérovskite , spinelle, pyrochlore...). Les propriétés physiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leur conduction ionique et leurs surfaces spécifiques. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, comme la voie à l'état solide, la voie sol-gel, la méthode de Co-précipitation, etc.....

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

#### II.1.2.Méthodes de synthèses des poudres des oxydes mixtes

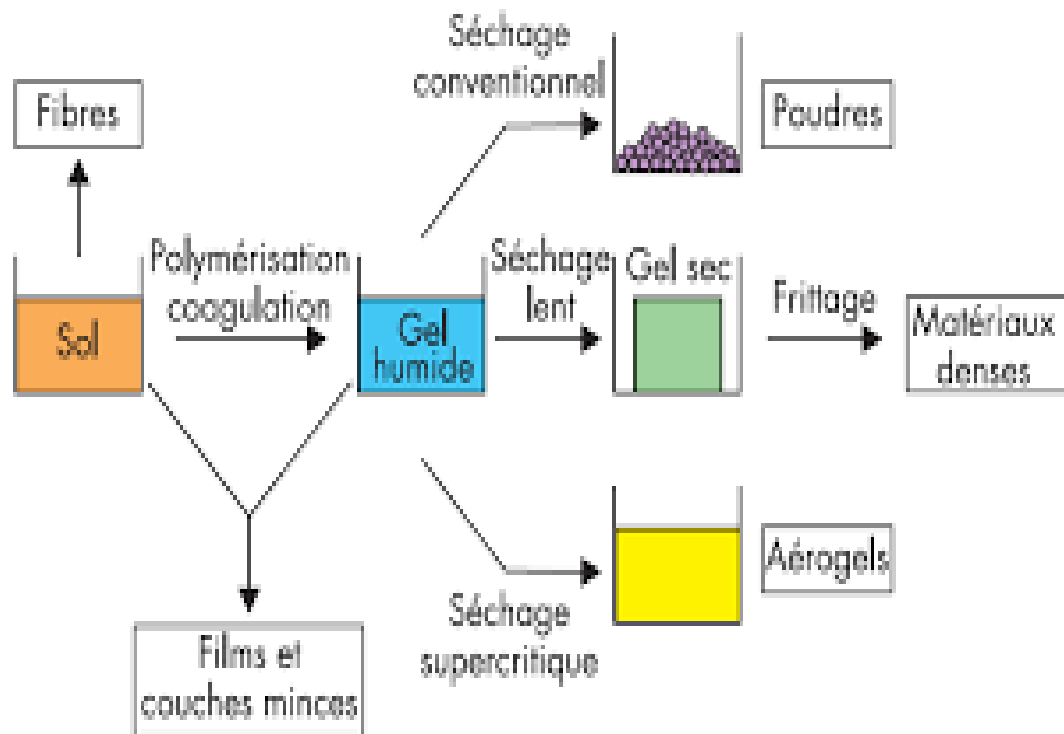
Les différents procédés de préparation des poudres peuvent être classés en deux catégories. Elles dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

- ✓ Les procédés par voie solide
- ✓ Les procédés par voie humide

##### II.1.2.1. Synthèse par voie solide

La synthèse par voie solides est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux, c'est la méthode la plus directe <sup>[38]</sup> et la plus rapide pour la préparation des solutions solides des oxydes mixtes. Elle repose sur la réaction à haute température d'un mélange des oxydes.

La synthèse par voie solide présente quelques inconvénients, la poudre calcinée est généralement non homogène en composition.



*Figure II. 1 :procédé sol-gel*

### II.1.2.2.Synthèse par voie humide

- ❖ Il existe deux types de réactions en solution :
  - ✓ Évaporations à sec (méthode sol-gel).
  - ✓ Précipitation en milieu alcalin (méthode de Co- précipitation).

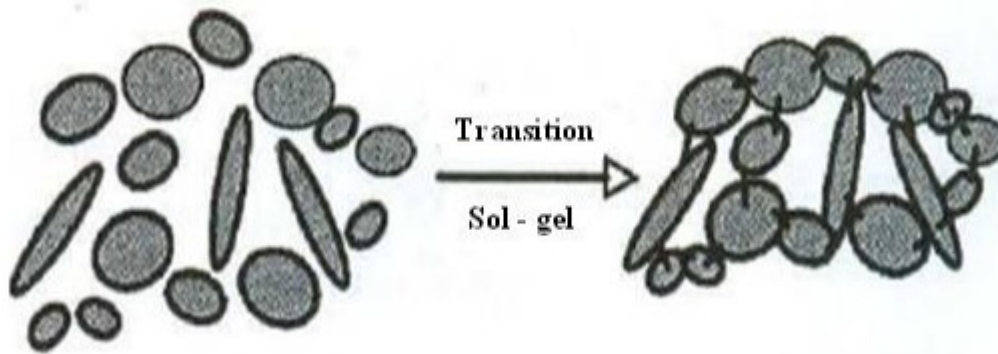
### II.1.2.3.Méthode sol-gel

Cette méthode est très proche de la méthode solide, elle diffère uniquement par une étape de dissolution des précurseurs. Cette technique met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse qui contribuent à la formation de deux états le sol et le gel<sup>[39]</sup>. Les précurseurs (acétate ou nitrate) dissous dans un solvant l'eau<sup>[40]</sup> ou l'acide acétique sont ensuite évaporées et calcinés à la température proche de la méthode solide.

Cependant, les solides obtenus présentent une meilleure homogénéité qu'avec la méthode solide, mais leurs surface spécifique reste faible est n'excède pas  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[41]</sup>.

La transition de l'état sol (liquide visqueuse) à l'état gel (solide élastique) porte le nom de gélification<sup>[42]</sup> (Figure II. 1).

Les matériaux sont référés à un aquacole (ou aquagel) lorsque l'eau est utilisé comme solvant et un alcosol (ou alcogel) lorsque le solvant est un alcool.



*Figure II. 2: Schématisation de la transition sol-gel*

#### II.1.2.4. Méthode Co- précipitation

Ce procédé de Co – précipitation est la méthode la plus ancienne utilisée pour la préparation des oxydes. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène.

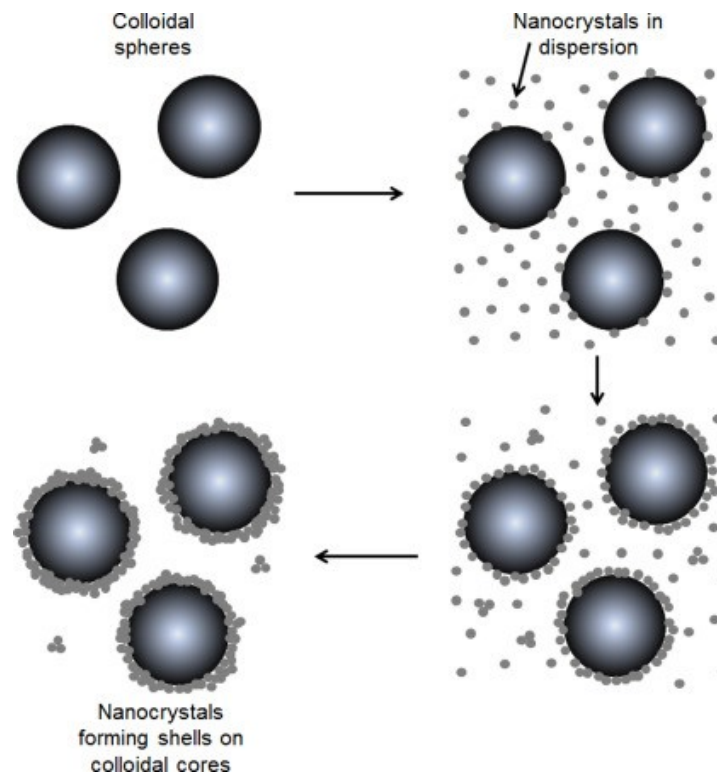
Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l’oxygène à 500°C, de cette façon d’obtenir des surfaces spécifiques de 30 m<sup>2</sup>/g<sup>[43]</sup>.

Les précurseurs des sites **A** et **B** de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l’eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d’oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats.

Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes.

❖ Les paramètres suivants ont une grande importance :

- ✓ Contrôle du pH
- ✓ Temps d’agitation
- ✓ Ordre d’introduction des réactifs dans la solution basique.



*Figure II. 3 : technique Co-précipitation*

### II. 1.2.5. Synthèse par la méthode hydrothermale

Cette méthode se caractérise par des conditions de pression de l'ordre de 10 à 30 bars, selon le solvant et des températures de 180 à 220°C. Elle permet de synthétiser des matériaux à des températures inférieures à celles utilisées par voie solide classique.

La voie hydrothermale est de plus en plus utilisée ces dernières années pour la préparation des oxydes nanostructures. Elle consiste à chauffer les sels de métaux (oxydes, hydroxydes, nitrates,...) en solution ou en suspension dans l'eau dans une enceinte fermée appelée autoclave. Les propriétés de l'eau, utilisée comme solvant, sont modifiées par le chauffage sous pression, ce qui entraîne une plus grande mobilité des espèces dissoutes et augmente également leur réactivité.

### II. 1.2.6. Synthèse par la méthode de combustion

La méthode de combustion à haute température est encore une voie de synthèse chimique qui nécessite plus de calcination. Pour n'importe quelle combustion, le combustible et le comburant sont nécessaires, pour la synthèse des oxydes par combustion, les nitrates des métaux sont utilisés comme comburant et les combustibles utilisés sont l'urée ou la glycine ou des composés à base d'hydrazine.

Les avantages principaux de cette méthode est que la durée de la réaction est courte par rapport à la voie céramique. Les matériaux sont synthétisés en une seule étape, utilisant l'énergie chimique des réactifs.

D'autres méthodes non moins intéressantes ont été expérimentées, comme La méthode des microémulsions.

## II.2. Méthodes de caractérisation

### A. Analyse structurale

#### A.1. Diffraction des rayons x sur poudre

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

#### A.2. Principe de la méthode

La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller parallèles au support) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support <sup>[44,45]</sup>. Le fonctionnement en mode  $\theta / 2\theta$  du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support.

Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale. La méthode de diffraction X sur poudre a été inventée par P. DEBYE et P. SCHERRER.

Elle consiste en l'étude de diffraction des rayons par solides cristallisés à l'état de microcristaux ou poudre. Cette méthode permet de caractériser des matériaux étudiés qualitativement par :

- Détermination de la structure de la phase contenue dans la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données ou déduite d'un modèle original proposé. Nous pouvons affiner avec une bonne précision les paramètres cristallins et les positions atomiques dans un certain nombre de cas.
- Détection de la présence d'impuretés.



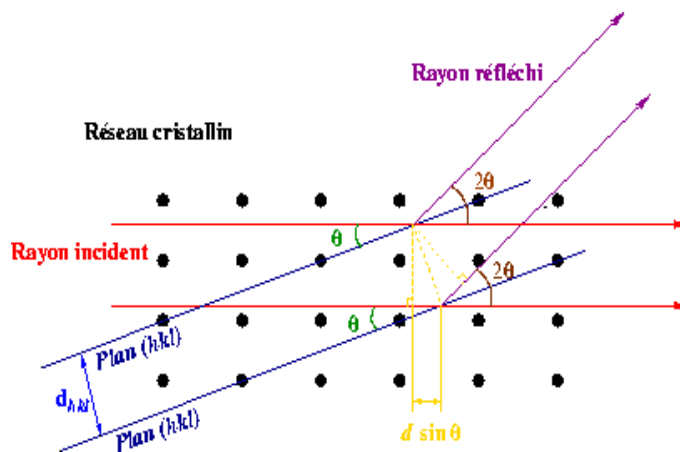
- Test de la cristallinité des matériaux.

Dans la méthode poudre nous utilisons un rayonnement monochromatique sur un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux, de tailles de l'ordre de 0.01 à 0,001 mm. Pour chaque plan réticulaire (hkl), il se trouve forcément dans l'échantillon des microcristaux en position de réflexion, qui donnent des faisceaux diffractés déviés de  $2\theta$  par rapport aux faisceaux primaires.

L'ensemble de ces faisceaux réfléchis forme une ouverture  $2\theta$  tels que l'angle  $\theta$  est défini par la relation de BRAGG :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans atomiques {hkl} consécutifs,  $\theta_{hkl}$  est l'angle de Bragg.



**Figure II. 4 :** Géométrie Bragg Brentano expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion.



*Figure II.5 : Diffractomètre a rayon X*

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages <sup>[46]</sup>: chambre Debye- Scherrer, chambre à focalisation (Seeman-Bohlin et Guinier) et diffractomètre de poudres en géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que l'enregistrement est effectué à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible.

### **A.3. Appareil utilisé**

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type D8 Advance Bruker AXS. Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda_1=1.54056 \text{ \AA}$ ) et  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda_2=1.54439 \text{ \AA}$ ), elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40KV avec une intensité de 40mA. Le diffractomètre est muni des fentes de divergence et d'anti-diffusion programmables et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet d'éliminer la contribution de la fluorescence et du rayonnement  $K_{\beta}$ .

#### A.4. Affinement de structure

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, nous procédons comme suit :

- Comparer les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les  $d_{hkl}$  correspondantes aux intensités les plus élevées.
- Indexer le diagramme de diffraction qui consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Nous obtenons ainsi une liste des valeurs observées  $d_{hkl}$  associées à leurs intensités.
- Affiner les paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrées en utilisant le programme CELREF <sup>[47]</sup>.

#### A.5. Détermination de la taille moyenne des cristallites

##### ➤ *La méthode de Scherrer*

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction.

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer <sup>[48]</sup>:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

Où :

**K** : Facteur de forme ( $\approx 0,9$  lorsque la largeur est à mi - hauteur).

**D** : est la taille moyenne des cristallites en (Å).

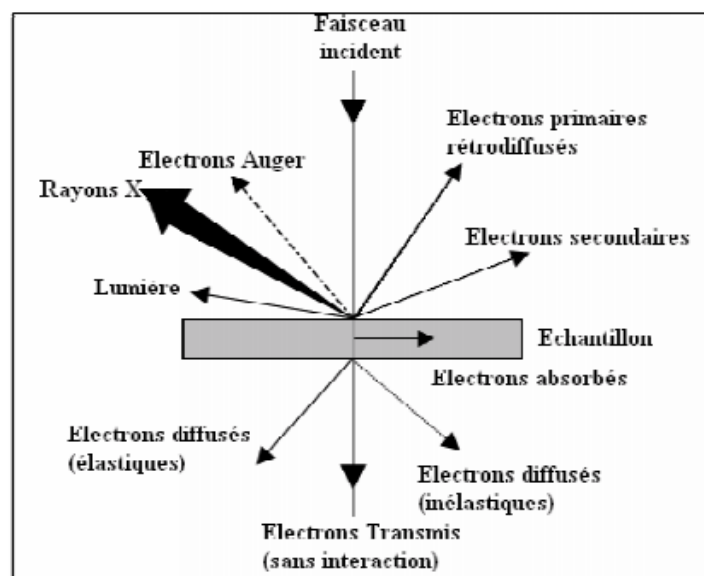
$\lambda$  : est la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å).

**B** : est la largeur à mi-hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

## B. Analyse microstructurale

### B.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

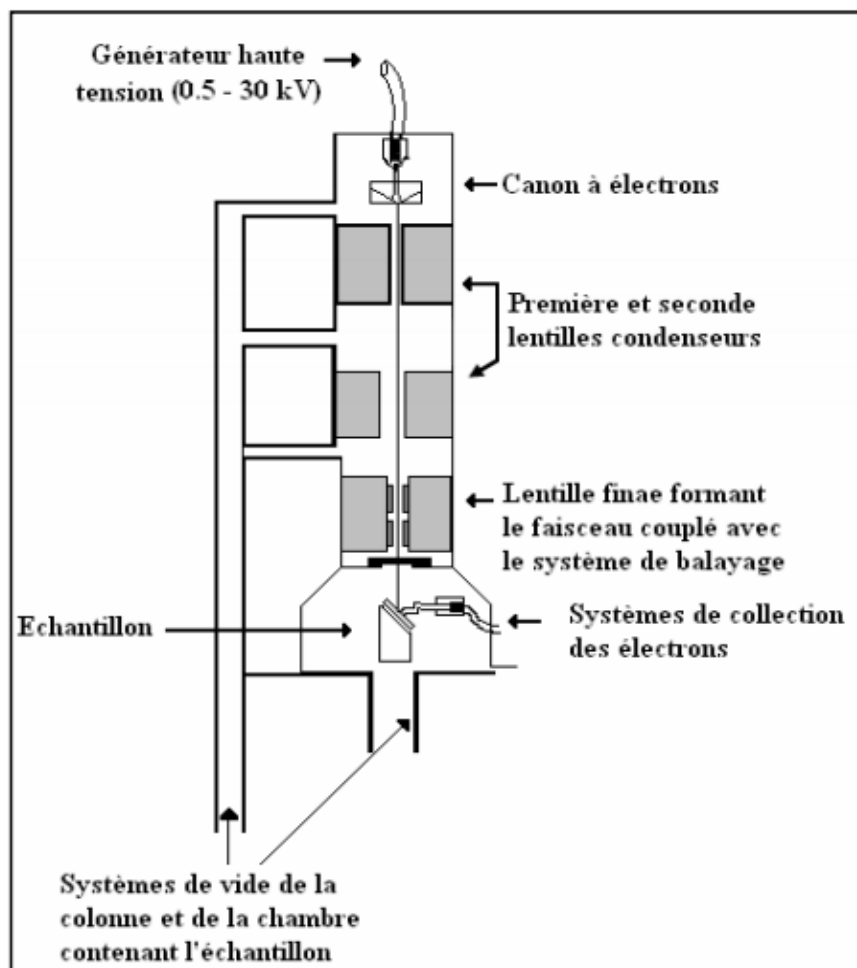
La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon. La figure (II.6) illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.



*Figure II. 6 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon*

Dans un microscope électronique à balayage standard, les électrons secondaires sont utilisés pour la réalisation des images. En effet, ces électrons sont très sensibles au milieu qui les entoure. Les images sont réalisées par la collecte des électrons secondaires par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur (Figure II. 7). Le microscope utilisé est de marque Philips XL30 et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X- Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium. Dans le cas des

échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire. L'or est un des éléments qui présente la plus faible résistivité ( $\rho = 240 \mu\Omega / m$ ). Il est utilisé dans le cadre d'étude en imagerie. En revanche, l'or absorbe beaucoup les rayons X, ce qui le rend inutilisable dans le cadre d'étude par microanalyse X. Dans ce cas, il est fréquent d'utiliser l'élément carbone qui a une forte résistivité ( $\rho = 0.35 \Omega / m$ ), mais qui est peu absorbant pour rayons X.



**Figure II. 7 :** Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB)

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules.

De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux. Le microscope utilisé est un microscope à balayage (Figure II.8).<sup>[49-50]</sup>



**Figure II.8:** microscope à balayage (MEB)

**Références :**

- [38] S.S.Chandratreya., R.M Fulrath., J.A Park.J.Amer, Ceramics .Soc, (1981), pp422-425.
- [39] A.C.Pierre Introduction aux procédés sol-gel science : septima, (1992), p199.
- [40] Mc.Brandford.MA.Vannice, AppCatal, A Gen 142, (1996), p97.
- [41] G.Sierra., Batiot.Dupeyrat., J., BrallaultF.Mondragon, INd.Eng Chem.334(1) (2008), pp251-258.
- [42] J.Phalippou, L.Kocon.Techniques de l'ingénieur, Aérogels-Aspect fondamentaux Edition T.I Paris –France, (2013).
- [43] L.Wachowski., Surf, Coat. Technol., 29, (1986), p303,
- [44] J. W. Jeffry, Method InX-R Cristallography Et Radiographie,(2000).
- [45] M. W. Buerger, In X-R Cristallography, J. Wilen and Sons New York, INC,(1958).
- [46] Eberhart J. P.; Structural and Chemical Analysis of Materials, John Wiley and Sons,1991.
- [47] Altermatt U. D. and Brown I. D.; ActaCryst.1987,A34.
- [48] R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. Alloys Compd., 414 (2006) 169.
- [49] J.P. Eberhat, Analyse structurale et chimique des matériaux - Paris. Dunod. (1997)
- [50] J. Lynch, Analyse physico-Chimique des catalyseurs Industriels: Manuel pratique de Caractérisation, p133-136, Cambridge, (2001).

# *Chapitre III.*

*Résultats et discussion de Synthèse et  
caractérisation de la phase*





## Chapitre III. Synthèse et caractérisation de $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$

### III. 1. Préparation des échantillons

Le composé de  $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$  a été préparé par la méthode conventionnelle de la réaction à l'état solide, à partir des oxydes purs de départ, par broyage de  $La_2O_3$ ,  $Ni_2O_3$  et  $SrCO_3$ . Le mélange est broyé en une poudre fine pour assurer des statistiques fiables de l'expérience de diffraction de poudre.

Le procédé est de prendre des quantités stœchiométriques des trois oxydes, les broyer dans un mortier d'agate, dans le but d'augmenter la surface de contact interfacial, puis les chauffer au four à des températures de calcination (500, 1100 et 1200 °C) pour assurer la diffusion homogène interatomique.

Ces températures sont suffisantes à l'immigration des atomes ou des ions de cristal à la surface de la nouvelle solution solide.

Dans ce chapitre nous avons la présentation de la synthèse de l'oxyde pérovskite, avec les résultats de leurs caractérisations.

Avant de commencer à expliquer les étapes de préparation de nos échantillons nous définissons quelques procédés tels que : le broyage, la décarbonatation et le frittage.

#### III.1.1. Broyage

En générale le broyage est une opération consistant à diviser un solide pour augmenter sa surface spécifique (surface développée de la poudre sur la masse) et donc sa réactivité.

Après le mélange de différents oxydes ( $La_2O_3$ ,  $Ni_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ), il est souvent nécessaire de réduire ce mélange de façon à obtenir un mélange homogène (poudre fine et dense dont la taille des grains est homogène). Ce broyage a été effectué à l'aide d'un mortier en agate.

Le broyage facilite la mise en forme de la poudre sous forme de pastilles, assure la cohésion de cette dernière, augmente le contact interfacial et assure des statistiques fiables de diffraction des poudres.

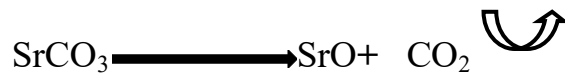


**Figure III.1.** Broyage de différents oxydes ( $La_2O_3$ ,  $Ni_2O_3$ ,  $SrCO_3$ )

### **III. 1.2. Décarbonation**

C'est un procédé qui vise à réduire la teneur en dioxyde de carbone. C'est une forme de calcination qui consiste à chauffer intensément dans une enceinte fermée (four) un corps chimique dans le but de transformer le calcaire en chaux. Dans cette étude la décarbonation s'effectue à des températures de 400 à 500 C°.

Le carbonate de calcium se transforme en oxyde de calcium suivant la réaction :



### **III. 1.3. Frittage**

Le frittage est un procédé thermique consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les pores et les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion du composé. Le frittage permet donc de :

- ✓ Maitriser la densité de la matière.
- ✓ Obtenir des matériaux durs, à porosité contrôlée, inertes chimiquement (faible réactivité chimique) et thermiquement.
- ✓ Contrôler les dimensions des pastilles produites.

### III. 1.4. Procédure expérimentale de synthèse

Le protocole expérimental de préparation de nos échantillons par la voie sèche suit les étapes ci- dessous :

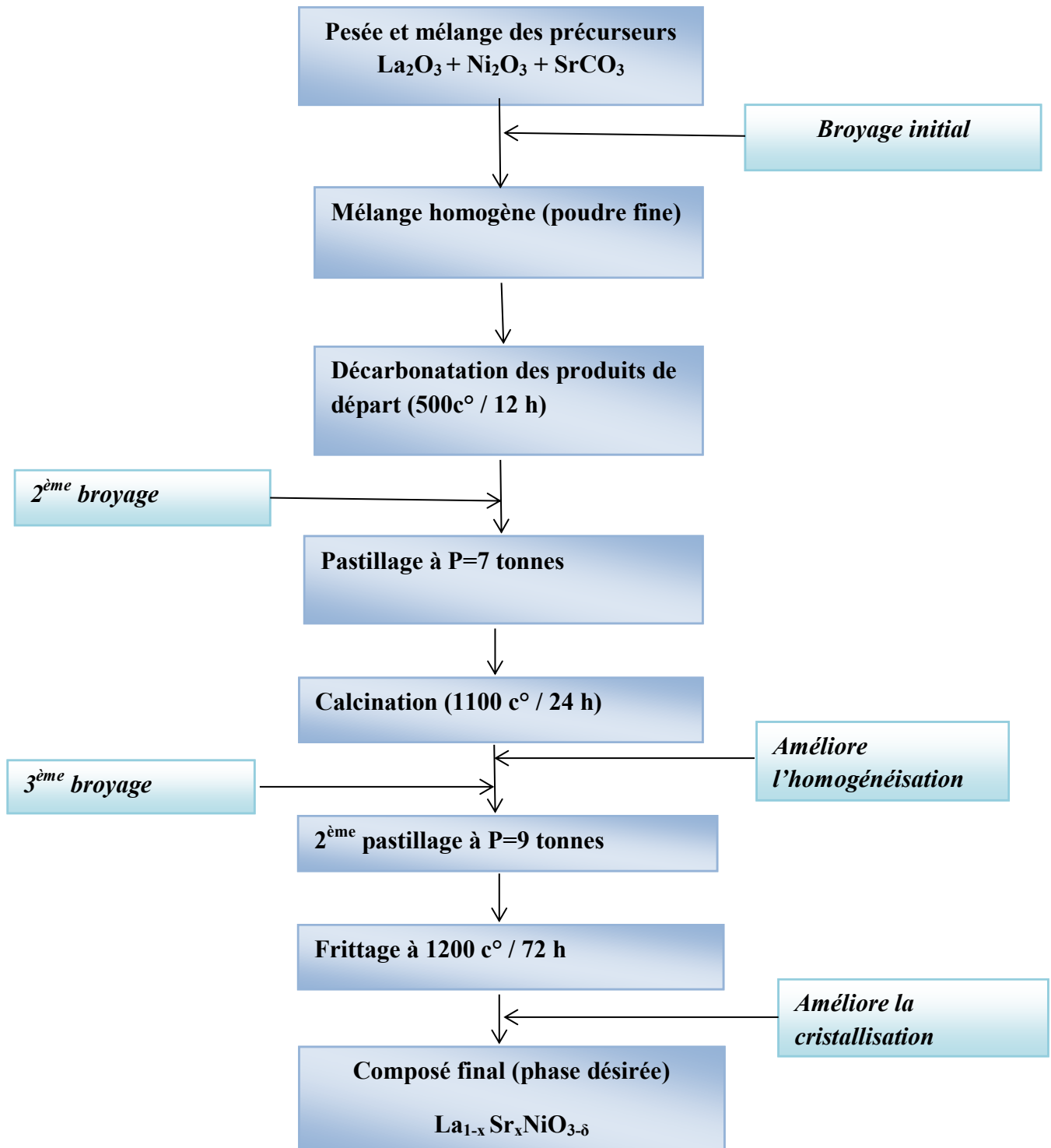


Figure. III .2 : Procédure de synthèse de  $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$  par la méthode solide ( $0.05 \leq X \leq 0.20$ )

## III. 2. Préparation des phases substituées

La préparation de nos échantillons se déroule en plusieurs étapes :

- ✚ Mélange des matières premières, oxyde de Lanthane ( $La_2O_3$ ), oxyde de nickel( $Ni_2O$ ) avec le substituant carbonate de strontium ( $SrCO_3$ ).
- ✚ Traitement par décarbonatation.
- ✚ Frittage pour assurer la diffusion des trois phases.

### III.2.1. Première étape

Cette étape consiste à préparer l'oxyde pérovskite à partir des produits de départ  $La_2O_3$ ,  $Ni_2O_3$  et  $SrCO_3$ . Pour cela, les quantités stœchiométriques (tableau III.1) des produits sont mélangées.

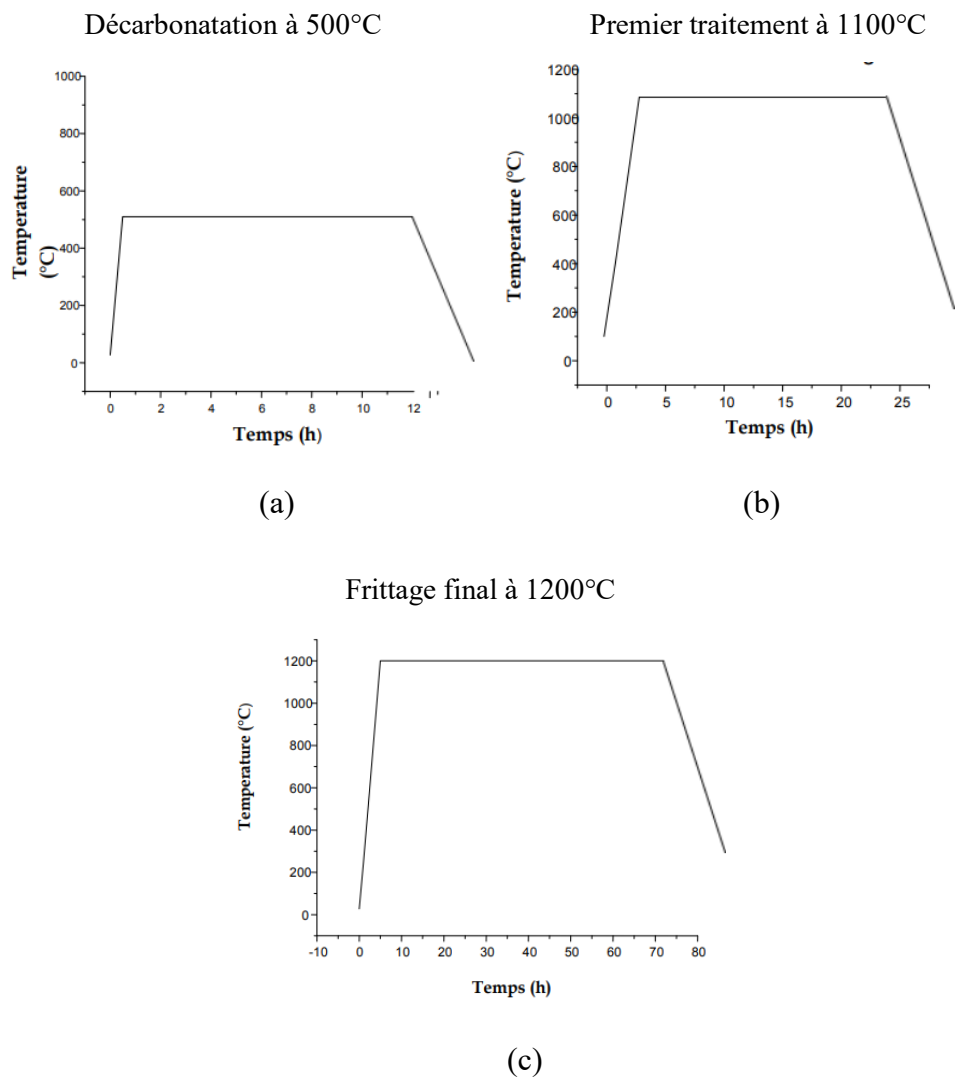
Ce mélange de poudres est soumis à un traitement thermique, à une température de  $500^\circ C$ , pendant 12 heures, pour assurer la décarbonatation de  $SrCO_3$ .

### III. 2.2. Deuxième étape

Le but de cette étape est l'obtention des phases finales de formule :  $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$ . Les poudres obtenues après la décarbonatation sont broyées manuellement dans un mortier en agate, puis pastillées sous la pression de 7 tonnes et traitées à la température de  $1100^\circ C$ , pendant 24 heures.

Les échantillons sont à nouveau broyés puis pastillés sous une pression de 9 tonnes et traités à  $1200^\circ C$ , pendant 72 heures, afin d'améliorer la cristallisation des échantillons et obtenir ainsi la phase désirée.

### III. 2.3. Courbes de traitement thermique

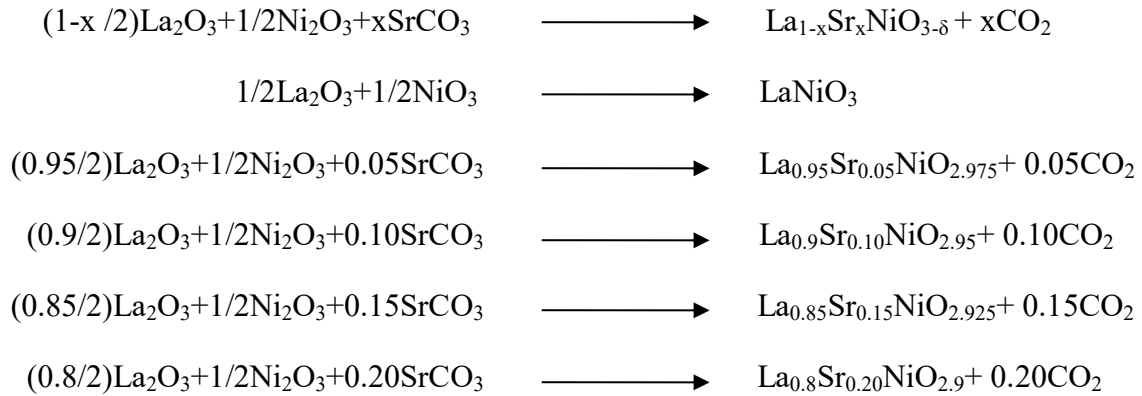


**Figure III .3 :**(a) Décarbonation des produits de départ.

(b) Frittage à 1100°C.

(c) Frittage à 1200°C.

Les réactions globales des échantillons ainsi obtenues sont: ( $0.05 \leq X \leq 0.20$ )



### III. 2.4 Méthode de calcul

Exemple : Pour  $x = 0,05$

Les masses molaires des oxydes :

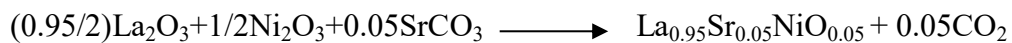
$$M(La) = 139 \text{ g / mole} ; M(Ni) = 59 \text{ g / mole} ; M(Sr) = 88 \text{ g / mole}$$

$$M(O) = 16 \text{ g /mole} ; M(C) = 12 \text{ g / mole}$$

$$M(La_2O_3) = 163 \text{ g / mole} ; M(Ni_2O_3) = 83 \text{ g / mole} ; M(LaNiO_3) = 246 \text{ g /mole}$$

$$M(SrCO_3) = 148 \text{ g / mol}$$

Prenons la réaction suivante : pour  $x = 0,05$



**Calcul de  $\delta$  :**  $(0,95/2) * 3 + (0,05 * 2) + 3 = 6 - 5,95 ; \delta = 0,05/2 = 0,025$

$$M(La_2O_3) = 163 * 0,95 = 154,85 \text{ g/mol.}$$

$$M(Na_2O_3) = 83 \text{ g/mol.}$$

$$M(SrCO_3) = 0,05(148) = 7,4 \text{ g/mol}$$

$$M(La_{0.95}Sr_{0.95}NiO_{2.975}) = 0,95(139) + 0,05(88) + 59 + 16(2,975) = 243,05 \text{ g/mol} = M_{\text{total}}$$

**La masse de chaque oxyde est :**

$$m_{\text{ox}} = \frac{M_{\text{ox}}}{M_{\text{tot}}}$$

Donc, les masses sont :

$$\checkmark m(La_2O_3) = 154,85 / 243,05 = 0,6371 \text{ g.}$$

$$\checkmark m(Ni_2O_3) = 83 / 243,05 = 0,3415 \text{ g.}$$

$$\checkmark m(SrCO_2) = (7,4 / 243,05) * 2 = 0,0608 \text{ g.}$$

Les résultats de calculs sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau III.1:** Quantités de composés de départ utilisées dans l'élaboration

X	Formule de la phase (g/mol)	Masse totale (g/mol)	Masse de $La_2O_3$ (g)	Masse de $Ni_2O_3$ (g)	Masse de $SrCO_3$ (g)
0	$LaNiO_3$	246	0.663	0.337	0
0.05	$La_{0.95}Sr_{0.05}NiO_{2.975}$	243.05	0.6371	0.3415	0.0608
0.10	$La_{0.9}Sr_{0.10}NiO_{2.95}$	240.1	0.6109	0.3457	0.1232
0.15	$La_{0.85}Sr_{0.15}NiO_{2.925}$	237.15	0.5842	0.3499	0.1872
0.20	$La_{0.8}Sr_{0.20}NiO_{2.9}$	234.2	0.5568	0.3544	0.2526

### III. 3. Caractérisation par diffraction des rayons X

#### III. 3.1. Diffractomètre utilisé

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons x (DRX) sur poudre, à l'aide du diffractomètre Bruker D8 Advanced.

Ce diffractomètre présente les caractéristiques suivantes :

- Un tube à RX avec une anticathode en cuivre avec une tension d'accélération des électrons de 40 KV et un courant de filament de 40 mA.
- Un monochromateur arrière en graphite courbé qui permet de séparer les raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  de longueurs d'ondes respectives  $\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$  ;  $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$  et un rapport d'intensité  $I_2 / I_1 = 0,5$ .
- Goniomètre vertical  $\theta - 2\theta$  en goniométrie de Bragg-Brentano.
- Les diagrammes des échantillons sont enregistrés sur l'intervalle angulaire  $2\theta = (20^\circ \text{ à } 70^\circ)$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de captage de 10 secondes par pas.

#### III. 3.2. Logiciels utilisés

L'étude des spectres et leur interprétation nécessitent l'utilisation de plusieurs logiciels : Winplotr, Celref et la base de données PDF2.

### **III. 3.2.1. Logiciel winplotr**

Winplotr est un programme graphique pour l'analyse des diagrammes de diffraction de poudre. Il est considéré comme un outil d'analyse puissant et performant.

Ce dernier est utilisé pour déterminer les positions des pics du spectre ainsi que leurs intensités intégrées, après une conversion de ces diffractogrammes du format .RAW vers le format .DAT

La recherche des phases consiste à sélectionner pour l'ensemble de ces pics, ceux ayant les intensités les plus fortes pour l'identification de la (ou des) phase(s) présente(s) dans les échantillons. Ensuite nous utilisons la base de données (JCPD) pour faire la comparaison.

### **III. 3.2.2. Logiciel Celref**

Ce logiciel est utilisé pour faire l'affinement des paramètres cristallins des phases à partir des valeurs initiales, prises généralement de la phase originale. La comparaison avec les réflexions mesurées permet de converger, après quelques cycles, vers le paramètre cristallin de la phase étudiée.

La qualité du calcul et sa précision sont constatées dans les erreurs sur les paramètres cristallins et les écarts entre les données, mesurés et calculés.

### **III. 3.2.3. Base de données PDF2**

L'identification des phases dans un échantillon consiste à faire une comparaison entre les positions des pics (données en  $2\theta$  ou par conversion en  $d$ ) et leurs intensités relatives avec celles de la base de données PDF2.

Plusieurs critères peuvent être utilisés dans cette étude, en particulier concernant l'intensité des pics et la nature des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

L'identification peut se faire successivement pour plusieurs phases et ne s'achève que lorsque tous les pics sont indexés (nature de la phase et indices de Miller correspondants).

## **III. 4. Etude des spectres**

Les spectres des échantillons sont sous format .RAW Une conversion vers le format .DAT est nécessaire pour adopter ce fichier au logiciel winplotr qui nous permet de déterminer les positions des pics des spectres ainsi que leur intensité intégrée. La recherche des phases consiste à sélectionner, par ensemble de pics, ceux ayant des intensités les plus fortes pour identifier les phases présentes dans l'échantillon. Les paramètres de la maille ont été affinés



avec le logiciel Celref. L'affinement est réalisé étape par étape, afin d'éviter les divergences de l'affinement, ce qui peut donner une mauvaise indexation des pics.

### III. 4.1. Résultat de la diffraction du RX

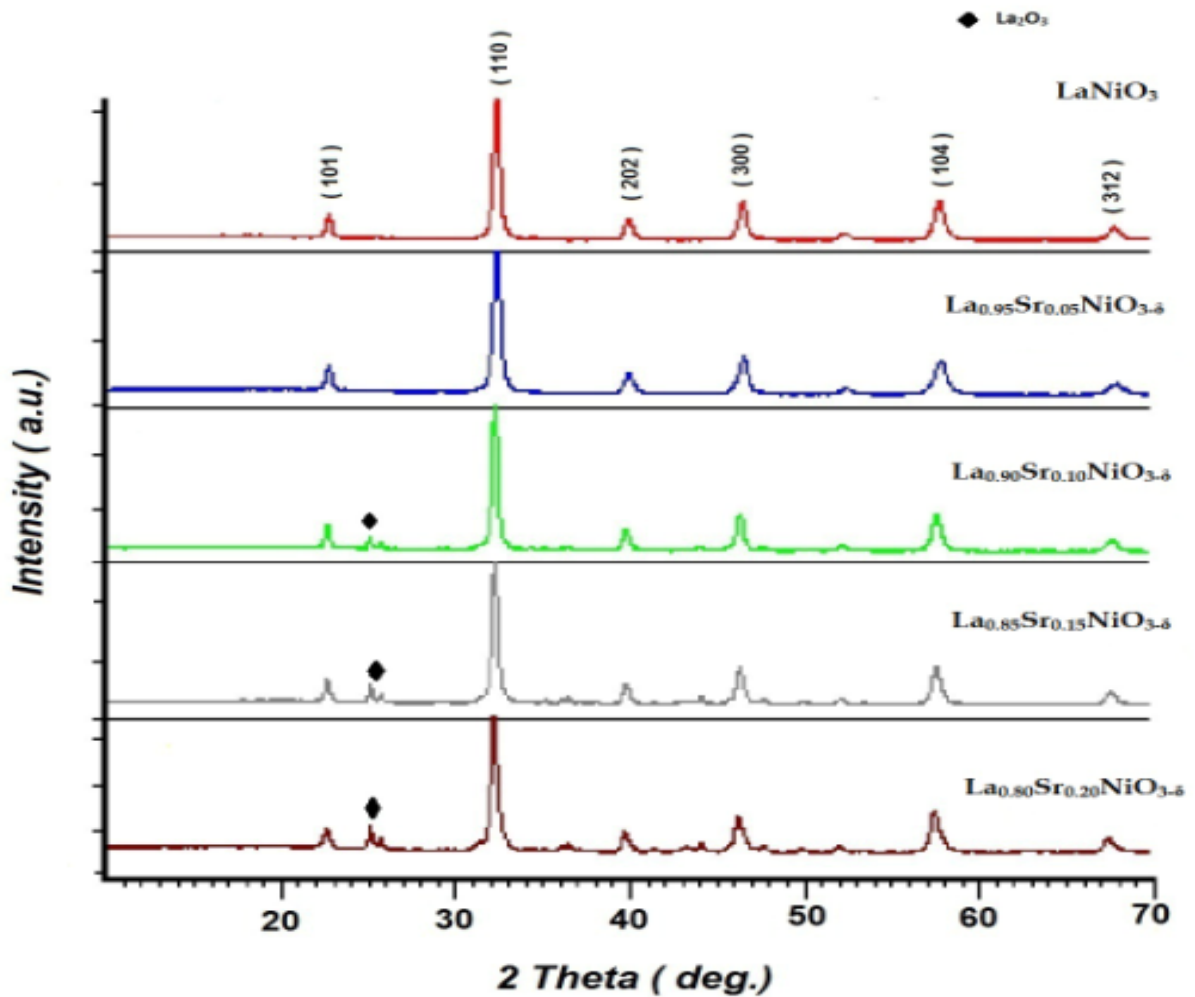


Figure III. 4:Présentation des diagrammes DRX en fonction des taux de substitutions X

**III. 4.2. La phase originale**

Avant de commencer à étudier les spectres des phases substituées, nous avons étudié le spectre de la phase originale non dopée,  $LaNiO_3$ . Le diagramme de diffraction des rayons X (figure III.5) de la phase de départ nous révèle la présence de la phase pérovskite  $LaNiO_3$ , qui cristallise dans le groupe d'espace R système logiciel Celref.

<b><math>LaNiO_3</math></b>						
Finale value						
<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>alpha</b>	<b>beta</b>	<b>gamma</b>	<b>volume</b>
5.4511	5.4511	6.5643	90.00	90.00	120.00	195.0583
<b>Sigma 0.0009SG:R (Rhombohedral)</b>						

**Tableau III.2: Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé  $LaNiO_3$** 

H	K	L	2Th (obs.)	2Th (Cal)	Difference
1	0	1	22.5994	22.5970	0.0024
1	1	0	32.1882	32.1880	0.0002
2	0	2	39.7118	39.7100	0.0018
3	0	0	46.1353	46.1370	-0.0017
1	0	4	57.3984	57.4010	0.0026
3	1	2	67.3410	67.3440	-0.0030

Nous constatons que les paramètres de la maille sont en accord avec ceux de la base de données.

### III.4.3. Les phases substituées

Les diagrammes de DRX (figures III.5 ; III.6 ; III.7 ; III.8) indiquent l'aspect des phases substituées  $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$  de structure rhomboédrique, groupe d'espace R confirmées par l'affinement à l'aide du logiciel celref.

#### a- Première phase



Finale value

<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>alpha</b>	<b>beta</b>	<b>gamma</b>	<b>volume</b>
5.4608	5.4608	6.5690	90.00	90.00	120.00	195.6452
<b>Sigma</b> 0.0013 <b>SG : R</b> (Rhombohedral )						

**Tableau III.3 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé**



<b>H</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>2Th (obs.)</b>	<b>2Th (Cal)</b>	<b>Difference</b>
1	0	1	22.6073	22.5970	0.0103
1	1	0	32.1911	32.1880	0.0031
2	0	2	39.7128	39.7100	0.0028
3	0	0	46.1324	46.1370	-0.0046
1	0	4	57.4023	57.4010	0.0013
3	1	2	67.3358	67.3440	-0.0082

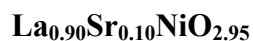
**b- Deuxième phase**



Finale value

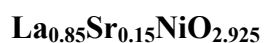
<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>alpha</b>	<b>beta</b>	<b>gamma</b>	<b>volume</b>
5.4691	5.4691	6.5725	90.00	90.00	120.00	196.5904
<b>Sigma</b>	0.0017	<b>SG : R (Rhombohedral )</b>				

**Tableau III.4 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé**



<b>H</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>2Th (obs.)</b>	<b>2Th (Cal)</b>	<b>Difference</b>
1	0	1	22.7810	22.5970	0.0184
1	1	0	32.1949	32.1880	0.0069
2	0	2	39.7137	39.7100	0.0037
3	0	0	46.1329	46.1370	-0.0041
1	0	4	57.4029	57.4010	0.0019
3	1	2	67.3367	67.3440	-0.0073

**c- Troisième phase**

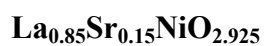


Finale value

<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>alpha</b>	<b>beta</b>	<b>gamma</b>	<b>volume</b>
5.4750	5.4750	6.5752	90.00	90.00	120.00	197.0957

**Sigma** 0.0021    **SG : R** (Rhombohedral )

**Tableau III.5: Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé**



<b>H</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>2Th (obs.)</b>	<b>2Th (Cal)</b>	<b>Difference</b>
1	0	1	22.6162	22.5970	0.0192
1	1	0	32.1965	32.1880	0.0085
2	0	2	39.7142	39.7100	0.0042
3	0	0	46.1331	46.1370	-0.0039
1	0	4	57.4046	57.4010	0.0036
3	1	2	67.3372	67.3440	-0.0068

**d- Quatrième phase**

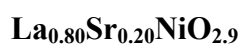


Finale value

<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>alpha</b>	<b>beta</b>	<b>gamma</b>	<b>volume</b>
5.4792	5.4792	6.5770	90.00	90.00	120.00	197.4522

**Sigma 0.0028**    **SG : R** (Rhombohedral )

**Tableau III.6 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé**



<b>H</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>2Th (obs.)</b>	<b>2Th (Cal)</b>	<b>Difference</b>
1	0	1	22.6179	22.5970	0.0209
1	1	0	32.1951	32.1880	0.0071
2	0	2	39.7134	39.7100	0.0034
3	0	0	46.1332	46.1370	-0.0038
1	0	4	57.4029	57.4033	0.0023
3	1	2	67.3381	67.3440	-0.0059

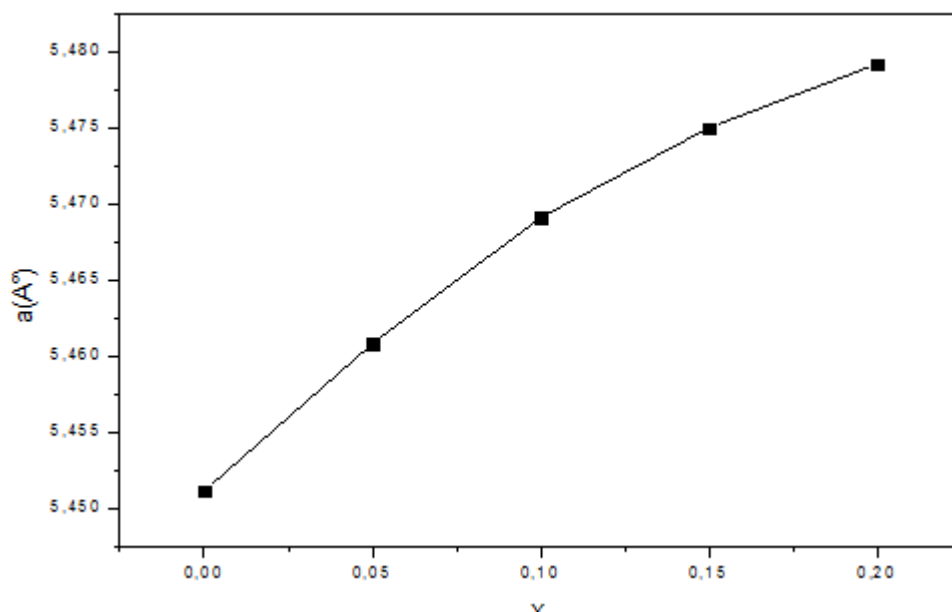
Les pics de diagramme sont indexés dans le système rhomboédrique, groupe d'espace R.

Les résultats d'affinement des paramètres par logiciel Celref sont résumés dans le tableau suivant :

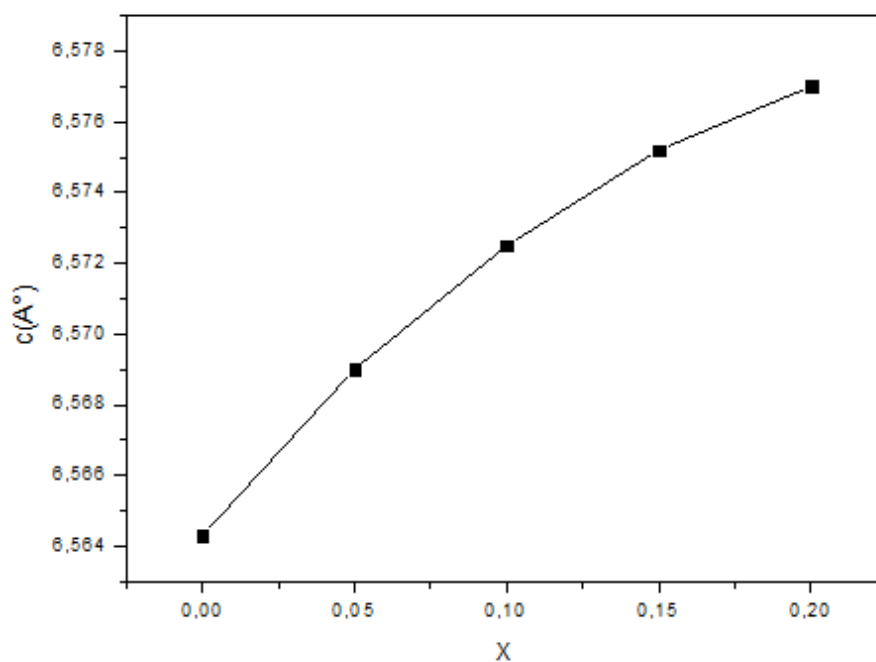
**Tableau III. 7:** Récapitulatif de la variation des paramètres de maille et du volume en fonction du taux de substitution

X	Composé	a (Å)	C(Å)	Volume (Å) 3
0	LaNiO <sub>3</sub>	5.4511	6.5643	195.0583
0.05	La <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> NiO <sub>2.975</sub>	5.4608	6.5690	195.6452
0.1	La <sub>0.90</sub> Sr <sub>0.10</sub> NiO <sub>2.95</sub>	5.4691	6.5725	196.5904
0.15	La <sub>0.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> NiO <sub>2.925</sub>	5.4750	6.5752	197.0957
0.20	La <sub>0.80</sub> Sr <sub>0.20</sub> NiO <sub>2.9</sub>	5.4792	6.5770	197.4522

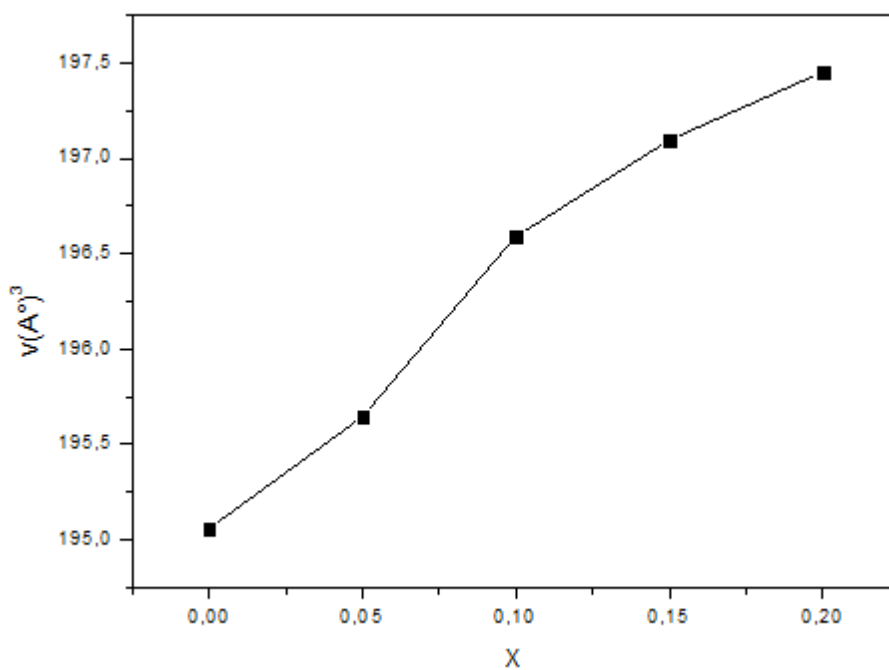
Les données du tableau ci-dessus sont présentées dans les figures: III.4 et III .5 et III .6



**Figure III .5:** Variation des paramètres de maille(a) en fonction du taux de substitution



*Figure III.6: Variation des paramètres de maille(b) en fonction du taux de substitution*



*Figure III.7: Variation de volume de maille en fonction du taux de substitution*



### III. 5. Interprétation des résultats

Après la caractérisation avec diffraction de rayon X (DRX), nous avons remarqué que cet oxyde a pris toutes les caractéristiques d'un oxyde de type pérovskite.

L'analyse des pics observés, nous permet de constater que la majorité des pics caractéristiques de cette phase sont présents avec des intensités considérables, ce que nous confirme après comparaison avec la banque de données (PCPDFWIN) (00-034- 1077).

Nous avons constaté que la substitution de La par Sr dans le composé  $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$  provoque une variation des paramètres de maille en fonction du taux de substitution ( $x = 0.05 ; 0.1 ; 0.15 ; 0.20$ )

La différence de charge et de taille entre  $La^{3+}$  et  $Sr^{2+}$  ( $r_iLa^{3+} = 1,17 \text{ \AA}$  et  $r_iSr^{2+} = 1,18 \text{ \AA}$ ), provoque l'augmentation des paramètres cristallins pour des taux de substitution ( $x = 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,20$ ), ce qui conduit à l'augmentation du volume de la maille.

Nous pouvons conclure que l'augmentation de nos paramètres peut s'expliquer par l'effet de charge  $Sr^{2+}$  et  $La^{3+}$  accompagné par l'effet de taille, avec une légère variation des rayons ioniques :  $r_iLa^{3+} = 1,17 \text{ \AA}$  et  $r_iSr^{2+} = 1,18 \text{ \AA}$ , ce qui va créer des lacunes au sein de la structure et favoriser la mobilité des ions.

## Conclusion générale

L'objectif de cette étude réside en la synthèse, la caractérisation du composé cristallisé, de structure pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ , dans le but d'étudier l'effet de la substitution de La par Sr sur les propriétés de ce composé et d'essayer de créer des lacunes au sein de cette structure afin de favoriser la conduction ionique.

Nous avons utilisé la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide pour la synthèse de la phase ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ ) à partir des produits purs de départ, par broyage à boulets de l'oxyde de nickel ( $\text{Ni}_2\text{O}$ ), l'oxyde de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) et de carbonate de strontium ( $\text{SrCO}_3$ ).

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par DRX et cristallisés au groupe d'espace R (rhomboédrique).

L'analyse des pics observés, nous a permis de constater que la majorité des pics caractéristiques de la phase pérovskite sont présents avec des intensités considérables, ce qui a été confirmé après comparaison avec la banque de données (fiches PCPDFWIN 00-034-1077).

La substitution de La par Sr engendre une variation des paramètres en fonction du taux de substitution X.

La différence de charge et de taille entre  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  provoque l'augmentation des paramètres cristallins en fonction de la variation du taux de substitution, ce qui conduit à l'augmentation du volume de la maille.

En perspective

Nous proposons d'effectuer des mesures de conductivité ionique, qui est un paramètre important, pour voir l'effet de la substitution sur la taille et la mobilité des anions dans ces dernières.

NB

Vue la conjoncture que traverse notre pays, à l'instar, d'ailleurs du reste du monde (pandémie de covid-19, oblige) et ce, depuis mi-mars 2020, imposant un confinement général et l'arrêt de toutes les activités universitaires, Il ne nous a pas été possible de mener à terme cette étude, laissant un sentiment d'inachevé et des regrets.

Dans le dernier chapitre qui consiste en la caractérisation de nos échantillons, pour pouvoir mieux comprendre la chimie des oxydes pérovskites et particulièrement celle du composé  $\text{LaNiO}_3$ , objet de notre étude, nous nous sommes contenté que des étapes de synthèse et d'élaboration de nos échantillons et de l'opération de caractérisations structurales par diffraction de rayons X. La microscopie électronique à balayage (MEB), et mesure de la conductivité électrique n'ont pu être mené et ce, pour les raisons citées ci-dessus.

Nous déplorons sincèrement ce contretemps et nous nous excusons auprès des honorables membres du jury et du lecteur.

## **Annexes**

### **Name and formula**

Reference code: 00-034-1077  
PDF index name: Lanthanum Nickel Oxide  
Empirical formula: LaNiO<sub>3</sub>  
Chemical formula: LaNiO<sub>3</sub>

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Rhombohedral  
Space group: R  
a(Å): 5,4510  
b(Å): 5,4510  
c(Å): 6,5640  
Alpha(°): 90,0000  
Beta(°): 90,0000  
Gamma(°): 120,0000  
Volume of cell(10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>): 168,91  
RIR: -

### **Status, subfiles and quality**

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature  
Sub files: Inorganic  
Corrosion  
Quality: Blank(B)

### **Comments**

Sample preparation: Prepared by roasting La and Ni carbonates and hydroxides at 700 C for 3 hours.  
Temperature: Pattern taken at 700C.

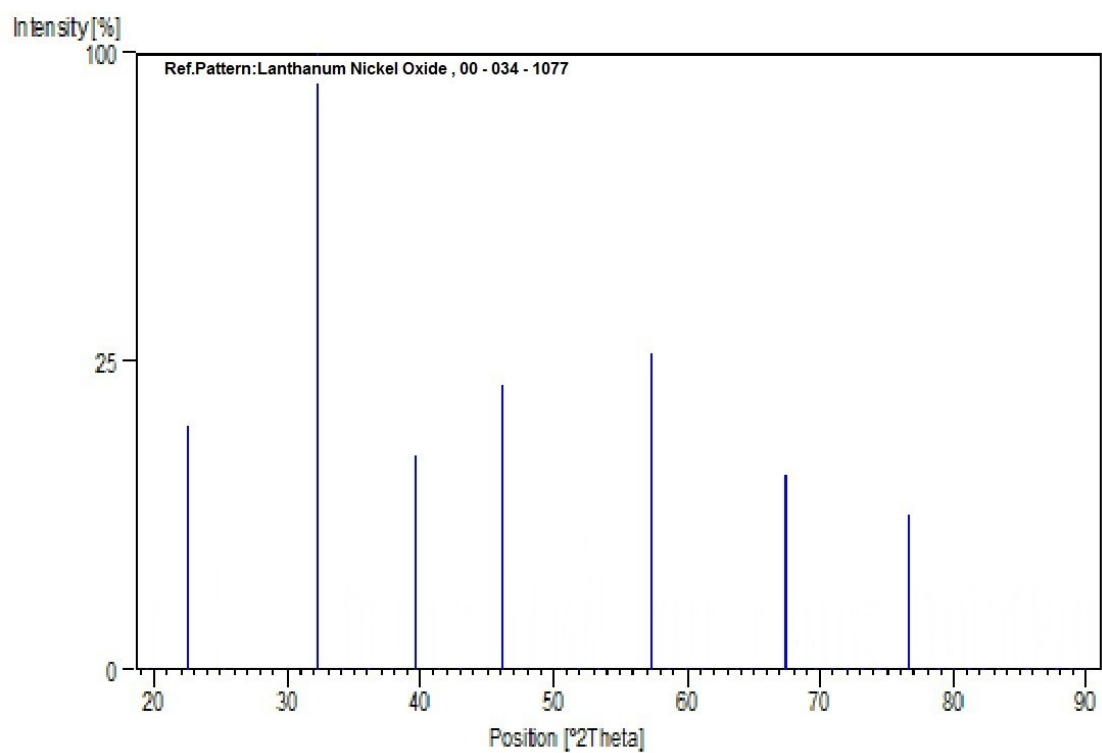
### **References**

Primary reference: Golub,A.etal.,*Inorg.Mater.(Engl.Transl.)*,**14**,1449,(1978)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	1	3,82100	22,597	15.8
2	1	1	0	2,72700	32,188	100,0
3	2	0	2	1,91900	39,710	12.1
4	3	0	0	1,57400	46,137	21.5
5	1	0	4	1,55500	57,401	26.3
6	3	1	2	1,21500	67,344	10.0
7	2	1	4	1,20900	76,653	08.6

## Stick Pattern



## Résumé

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la structure de type Pérovskite à travers la synthèse par voie solide du composé  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$

Le diagramme de DRX de la phase originale  $\text{LaNiO}_3$  a été indexé dans le système orthorhombique de groupe d'espace R. Pour les échantillons substitués, la majorité des pics caractéristiques de cette phase sont présents avec des intensités considérables.

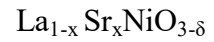
La substitution de La par Sr dans la structure  $\text{LaNiO}_3$  engendre une augmentation des paramètres de la maille et une diminution de la taille des grains, en fonction du taux de substitution de Sr.

L'augmentation des paramètres de maille peut être expliquée par un effet de taille, accompagnée par un effet de charge, grâce à la différence des rayons ioniques:  $r_{\text{La}^{3+}} = 1,17 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,18 \text{ \AA}$  ( $r_{\text{La}^{3+}} < r_{\text{Sr}^{2+}}$ ).

**Les mots clés :** synthèse, caractérisation, oxyde pérovskite et les batteries.

## ملخص

كجزء من هذه الدراسة ، كنا مهتمين ببنية نوع البيروفسكايت من خلال التوليف الصلب للمركب



تمت فهرسة نمط DRX لمرحلة  $\text{LaNiO}_3$  الأصلية في نظام المجموعة الفضائية R لتقويم

العظام. بالنسبة للعينات المستبدلة، فإن غالبية القمم المميزة لهذه المرحلة موجودة بكثافة كبيرة.

يؤدي استبدال La بـ Sr في بنية  $\text{LaNiO}_3$  إلى زيادة في معاملات الشبكة وانخفاض في حجم

الحبوب ، اعتمادًا على معدل استبدال Sr.

يمكن تفسير الزيادة في معاملات الشبكة بتأثير الحجم ، مصحوبًا بتأثير الشحن ، وذلك بفضل

الاختلاف في نصف القطر الأيوني  $r_{\text{La}^{3+}} = 1,17 \text{ \AA}$  و  $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,18 \text{ \AA}$  ( $r_{\text{La}^{3+}} < r_{\text{Sr}^{2+}}$ )

**الكلمات المفتاحية:** التوليف، التوصيف، أكسيد البيروفسكايت والبطاريات .

## Abstract

As part of this study, we were interested in the Perovskite-type structure through the solid synthesis of the compound  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$

The XRD pattern of the original  $\text{LaNiO}_3$  phase was indexed in the orthorhombic R space group system. For the substituted samples, the majority of the characteristic peaks of this phase are present with considerable intensities.

Substitution of La by Sr in the  $\text{LaNiO}_3$  structure results in an increase in lattice parameters and a decrease in grain size, depending on the rate of substitution of Sr.

The increase in lattice parameters can be explained by a size effect, accompanied by a charge effect, thanks to the difference in ionic radius:  $r_{\text{La}^{3+}} = 1,17 \text{ \AA}$  and  $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,18 \text{ \AA}$  ( $r_{\text{La}^{3+}} < r_{\text{Sr}^{2+}}$ )

**Keywords:** synthesis, characterization, perovskite oxide and batteries.