

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de**  
**La Recherche Scientifique**



**Université Mohamed Seddik ben Yahia- Jijel**  
**Faculté des Sciences Exactes et Informatique**  
**Département de chimie**



### **Mémoire de fin d'études**

en vue de l'obtention du diplôme de master II en chimie

Option: Chimie des matériaux

## **ETUDE GENERALE DE METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES OXYDES MIXTES**

### **Présenté par**

**Boueddene Sabira**

**Cheddad Samira**

### **Devant Le Jury:**

<b>Présidente</b>	<b>H. BOUCHELOUKH</b>	<b>MCA</b>	<b>Université Seddik Ben yahia- Jijel</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>W. REMACHE</b>	<b>MCB</b>	<b>Université Seddik Ben yahia- Jijel</b>
<b>Examineur</b>	<b>B. MEZHOUD</b>	<b>MCB</b>	<b>Université Seddik Ben yahia- Jijel</b>

Année universitaire 2019/2020

## Remerciements

Nous remercions d'abord notre dieu le tout puissant de nous avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail malgré les difficultés que nous avons rencontrées, dont les plus importantes: **La COVID-19**

Nous tenons à remercier **Dr. REMACHE Wassila**, pour avoir accepté de nous encadrer et de nous diriger ainsi que pour toutes les discussions enrichissantes. Nous la remercions également pour ses conseils, orientations et ses encouragements. Merci pour sa gentillesse. Merci pour tout.

Nous remercions vivement **Dr. BOUCHLOUKH Hadjira**, MCA à l'Université de Jijel, qui nous fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions vivement **Dr. MEZHOUE Bilel**, MCB à l'Université de Jijel, d'avoir accepté de faire partie d'examiner ce travail.

Enfin, un grand merci à nos parents, à tous nos collègues et amis.

## *Dédicace*

Je dédie ce travail à

*Mes très chers parents*

*Tous les membres de ma famille*

*Tous mes Professeurs*

*mon binôme SAMIRA*

*Tous mes collègues*

*Tous ceux qui me sont chers*

**SABIRA**

## ***DEDICACE***

Je dédie ce travail à

*Mes très chers parents*

*Mes frères et mes sœurs*

*Toute ma famille*

*Mon binôme Sabira*

*Tous mes enseignants*

*Tous ceux qui me sont chers*

***SAMIRA***

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>
OMT	Oxydes de métaux de transition
CFC	Cubique a face centrée
$\lambda$	Longueur d'onde
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
t	Facteur de tolérance
$a_p$	paramètre de maille
h	rapport d'hydrolyse
pH	Potentiel d'hydrogène
DRX	Diffraction des rayons X
n	ordre de la diffraction
hkl	indices de Miller
$d_{hkl}$	Distance réticulaire
$\theta$	Angle de Bragg
d	distance interatomique
JCPDS	Joint Commette on Powder
MET	Microscopie électronique à transmission
EDX	Spectroscopie de Dispersion d'Energie des Rayons X
MEB	microscopie électronique à balayage
UV-vis	spectroscopie ultraviolet-visible
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

# **SOMMAIRE**

## Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
I.1 Généralités sur les oxydes mixtes .....	3
I.2 Les structures des oxydes mixtes .....	3
I.3 Classification des oxydes mixtes .....	4
I.3.1 Classification chimique .....	4
I.3.1.1 Les oxydes acides.....	4
I.3.1.2 Les oxydes basiques .....	4
I.3.1.3 Les oxydes amphotères (ou indifférents) .....	4
I.3.1.4 Les oxydes salins.....	5
I.3.2 Classification structurale .....	5
I.3.2.1 Les pyrophores .....	5
I.3.2.2 Les spinelles .....	5
I.3.2.3 Les pérovskites .....	8
I.3.2.4 Stabilité de la structure:.....	10
I.3.2.5 Pérovskites catalyseurs.....	15
I.4 Méthodes de préparation des oxydes mixtes .....	16
I.4.1 La méthode solide.....	16
I.4.1.1 Mécanisme réactionnel.....	16
I.4.1.2 Les paramètres influençant la réaction:.....	17
I.4.1.3 Les inconvénients .....	17
I.4.2 Synthèse par voie humide.....	18
I.4.2.1 Le procédé sol gel .....	19
I.4.2.2 La méthode de Co-précipitation .....	27
I.4.2.3 Synthèse hydrothermale .....	29
I.5 Techniques de caractérisation .....	30
I.5.1 Diffraction des rayons X.....	30
I.5.2 Mesure de la texture (BET) .....	31
I.5.3 Microscopie électronique à transmission MET .....	32
I.5.4 Spectroscopie de Dispersion d'Energie des Rayons X (EDS ou EDX) .....	32
CONCLUSION GENERALE .....	33

# **INTRODUCTION GENERALE**



### INTRODUCTION GENERALE

Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories selon que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (catalyse homogène) ou ne l'est pas (catalyse hétérogène). Cette dernière est un domaine pluridisciplinaire nécessitant des connaissances sur les catalyseurs solides, allant de leur préparation à leur caractérisation, mais aussi sur les réactions (cinétique et mécanismes) et leur mise en œuvre [1 - 4].

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de développer des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux les oxydes mixtes des métaux qui possèdent de propriétés diverses (optiques, électriques et magnétiques), associées à leurs caractéristiques générales telles la dureté mécanique et la stabilité thermique. Le grand rapport surface/volume rend leur utilisation intéressante en catalyse [5].

La classe des oxydes mixtes des métaux comporte plusieurs familles où ils ont des caractéristiques distinctes mais se convergent dans d'autres. Parmi les familles des oxydes mixtes, peut-être, les plus importants qui ont de larges applications sont: les pyrophores, les spinelles et les perovskites.

La méthode de préparation des oxydes est un paramètre clef pour la structure finale de ces matériaux. En effet, La synthèse de la poudre conditionne de nombreux paramètres. D'un point de vue physique, le type de synthèse influe sur la taille des grains, leur distribution et leur surface spécifique. Il existe normalement deux grandes méthodes de préparation des oxydes mixtes; la méthode solide et la méthode humide, mais chaque méthode renferme des méthodes secondaires (voie sol-gel, la méthode de co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide,.. etc). Bien qu'il existe plusieurs types suivant le nombre de métaux du matériau à savoir les oxydes mixtes binaires, ternaires, quaternaires, parfois plusieurs méthodes mènent à la production d'un même matériau.

Par ailleurs, il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base: les interactions rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique.

Ce mémoire est purement théorique, il présente une synthèse bibliographique portant sur les connaissances relatives aux oxydes mixtes, leurs utilisations, méthodes de préparation et sur les diverses techniques de caractérisation telles que la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) la spectroscopie de Dispersion d'Energie des Rayons X (EDX) et la Microscopie électronique à transmission (MET).

### **Références**

- [1] J. E. Germain, "Catalyse hétérogène" Dunod 1959, p 225.
- [2] G. Erth, H. Knozinger, J. Weitkamp, "Handbook of heterogeneous catalysis" Wiley VCH; 5 (1977) 2479.
- [3] J. E. Le Page, "Catalyse de contact", Technip, (1978) p 622.
- [4] M. Guisnet, C. Naccache, Techniques de l'ingénieur. "Catalyse hétérogène- Mode d'action des catalyseurs". Edition T.I. Paris- France 2013.
- [5] J. P. Jolivet, De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes. ed. ; Inter Edition/C

# **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **I.1 Généralités sur les oxydes mixtes**

Les oxydes mixtes (appelés aussi oxydes métalliques ou matériaux inorganiques) sont des substances d'une grande importance pratique, ils constituent de nombreux minerais, ils interviennent dans de nombreuses réactions, et un certain nombre d'entre eux sont produits par l'industrie pour pouvoir utiliser certaines de leurs propriétés (oxydes réfractaires, pigments, propriétés catalytiques, acides, basiques,...etc.).

Les oxydes métalliques sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes  $O^{2-}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale.

Les cations entraînent la variation de certaines propriétés telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Bien qu'il existe plusieurs types suivant le nombre de métaux du matériau à savoir les oxydes mixtes binaires, ternaires, quaternaires, parfois plusieurs méthodes mènent à la production d'un même matériau [1].

### **I.2 Les structures des oxydes mixtes**

Certaines structures «parfaites», dites prototypiques, se rencontrent fréquemment parmi les oxydes métalliques. Pour toutes les structures des oxydes métalliques, le rayon de l'anion oxyde est supérieur à celui des cations (**tableau I.1**). Il s'ensuit que les cations se logent toujours dans des sites cristallographiques (tétraédriques et octaédriques) du réseau des ions oxydes

**Tableau I.1:** Rayon ionique de quelques ions [2]

Ion	$O^{2-}$	$Ti^{4+}$	$Ti^{2+}$	$Al^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$	$Ca^{2+}$
Rayon/nm	0,14	0,061	0,086	0,053	0,064	0,078	0,11

Le rayon de  $O^{2-}$  est plus gros que les rayons des cations métalliques. Par exemple, la structure des oxydes TiO, VO, CrO, MnO, FeO, CoO, et NiO est du type NaCl [3]. Les ions oxyde constituent un réseau cubique à faces centrées, définissant en particulier quatre sites octaédriques par maille. Un ion métallique occupe chacun de ces sites.

Le rapport entre le rayon du cation et celui de l'anion vaut 0,61 dans le cas de TiO, valeur acceptable pour un environnement octaédrique (**tableau I.2**). Rappelons qu'au sein d'une maille cristallographique, le cation doit toujours être plus gros que la taille du site qui le contient afin que les anions qui l'entourent ne soient pas en contact. Il en résulterait une répulsion électrostatique trop déstabilisante

**Tableau I.2:** relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation [4]

Rapport $r^+/r^-$	> 1	1-0,732	0,732-0,414	0,414-0,225
Environnement	dodécaédrique	cubique	octaédrique	tétraédrique
Coordinance	12	8	6	4

### I.3 Classification des oxydes mixtes

#### I.3.1 Classification chimique

##### I.3.1.1 Les oxydes acides

Les oxydes d'acides sont formés à partir d'un non-métal lié par une liaison covalente à une molécule d'oxygène. Les oxydes d'acides par réaction avec l'eau formant un oxyacide, alors se comporter en tant que solution acide

##### I.3.1.2 Les oxydes basiques

Ils sont formés avec un métal plus l'oxygène, les oxydes des éléments moins électronégatifs tendent à être basiques. Ils étaient aussi appelés autrefois anhydrides basiques; car en ajoutant de l'eau, ils peuvent former des hydroxydes basiques. Ce sont des oxydes qui contiennent le moins d'oxygène. Par exemple



##### I.3.1.3 Les oxydes amphotères (ou indifférents)

Ils possèdent un comportement basique au contact des acides et un comportement acide au contact des bases. ZnO donne un sel de zinc  $\text{ZnCl}_2$  ou zincate ( $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ) suivant les cas.

#### I.3.1.4 Les oxydes salins

Ce sont ceux dans lesquels l'élément antagoniste de l'oxygène est considéré comme ayant deux nombres différents d'oxydation: ainsi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  oxyde de fer (II, III) que l'on a appelé oxyde salin ou ferrite ferreux.

#### I.3.2 Classification structurale

La classe des oxydes mixtes des métaux comporte plusieurs familles où ils ont des caractéristiques distinctes mais se convergent dans d'autres. Parmi les familles des oxydes mixtes, peut-être, les plus importants qui ont de larges applications sont: les pyrophores, les spinelles et les perovskites.

##### I.3.2.1 Les pyrophores

De formule générale  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ou A est un cation du degré d'oxydation +III et B au degré d'oxydation +IV, Il s'agit le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [5].

##### I.3.2.2 Les spinelles:

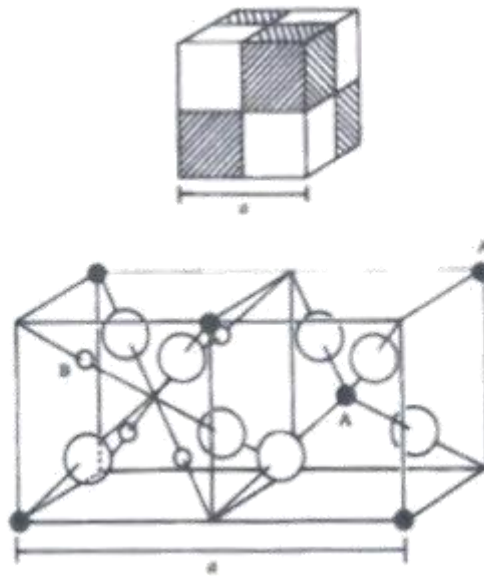
Des oxydes de formules  $\text{AB}_2\text{O}_4$  ou A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations  $\text{A}^{2+}$  et  $\text{B}^{3+}$  comme le cas de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et des spinelles formés des cations  $\text{A}^{4+}$  et  $\text{B}^{2+}$  comme le composé  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$

##### I.3.2.2.1 Structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée par Bragg (1915) [6] et Nishikawa (1915); une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [7, 8]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $\text{O}^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

La structure cristalline commune de composition type  $\text{AB}_2\text{O}_4$  où A est un cation en sites tétraédriques (entouré de 4 oxygènes) et B, un cation en sites octaédriques (entouré de 6 oxygènes). Ce type de structure cubique compacte est souple et stable sur une large gamme de pression et de température.

On note  $a$  le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes  $a/2$ . La figure. 1.1 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants: ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées traduits l'un par rapport à l'autre de  $a\sqrt{3}/4$  le long de la direction  $[111]$ . Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ .



**Figure. 1.1** La structure spinelle

La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes. Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions  $[111]$ , tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions  $[001]$ . Selon la direction  $[001]$ , des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contenant que des sites B. Le réseau formé par les atomes d'oxygène n'est cubique à faces centrées qu'en première approximation. Les sites A étant généralement trop petits par rapport au rayon ionique des cations des éléments de transition, il y a en général un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions  $[111]$  des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés.

### I.3.2.2.2 Types de spinelles

La structure spinelle normal correspond à un réseau dont les sites tétraédriques sont occupés par un seul type de cation A, et dont les sites octaédriques ne sont occupés que par des cations de type B. Néanmoins, pour de nombreux composés cristallisant dans ce type de structure, il est possible que les cations se distribuent sur les deux sites cristallographiques disponibles [9, 10]. Le réseau présente alors un taux d'inversion  $y$ , qui correspond à la fraction de cations divalents occupant des sites octaédriques.

Si A représente les cations divalents, B les cations trivalents, et si les sites tétraédriques sont symbolisés entre parenthèses et les sites octaédriques entre crochets, un composé de type spinelle peut donc s'écrire de manière générale



On peut donc classer les spinelles en trois grandes familles en fonction de leur paramètre d'inversion  $y$ :

- ✓ **pour  $y=0$  ou proche de zéro:** la structure **spinelle est normale ou directe:** tous les cations A occupant les sites tétraédriques et les cations B occupant les sites octaédriques. Parmi lesquels on trouve par exemple  $ZnAl_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$  ou  $ZnFe_2O_4$  [11]
- ✓ **pour  $y=1$  ou proche de 1** la structure **spinelle est inverse ou indirecte:** la moitié des cations B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des cations B ainsi que les cations A occupent les sites octaédriques. Parmi ceux-ci on trouve  $MgGa_2O_4$ , ou  $CuFe_2O_4$
- ✓ Pour  $0 < y < 1$  le réseau est partiellement inversé, **spinelle mixte** où les cations A et B se répartissent dans les sites octaédriques et tétraédriques de façon aléatoire; comme par exemple  $CoMn_2O_4$  ou  $CuAl_2O_4$

### I.3.2.2.3 Les propriétés des spinelles

#### ▪ Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, comme la plupart des oxydes de métaux de transition (OMT), sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales  $2p^6$ ) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation  $3d$  vides. Et suivant la valeur de la bande interdite (différence d'énergie entre la



bande de valence et la bande de conduction appelée **gap**), l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi conducteur plus ou moins affirmé [12].

### ▪ Propriétés catalytiques

Les propriétés catalytiques des spinelles dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifique, ce qui lui confèrent une activité catalytique plus élevée par effet géométrie.

### ▪ Propriétés magnétiques

On distingue plusieurs catégories :

**Les substances diamagnétiques** ne comportent que des atomes sans moment magnétique permanent. Le diamagnétisme provient de la déformation des orbitales électroniques des atomes sous l'action d'un champ magnétique extérieur.

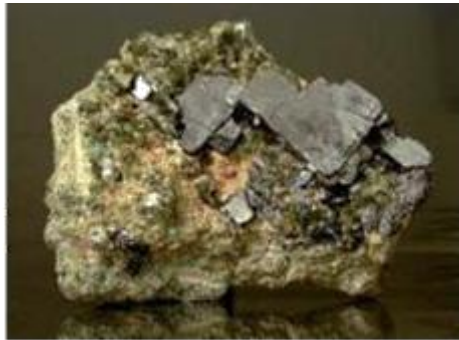
**Le paramagnétisme** caractérise les matériaux qui comportent des atomes porteurs d'un moment magnétique de spin sans interaction forte entre ces moments magnétiques qui sont orientés indépendamment les uns par rapport aux autres.

**Les autres substances ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique** comportent des atomes dont les moments magnétiques sont en forte interaction entre eux. L'énergie d'échange entre les atomes voisins dans ces matériaux est alors plus importante que l'agitation thermique [13].

### I.3.2.3 Les pérovskites

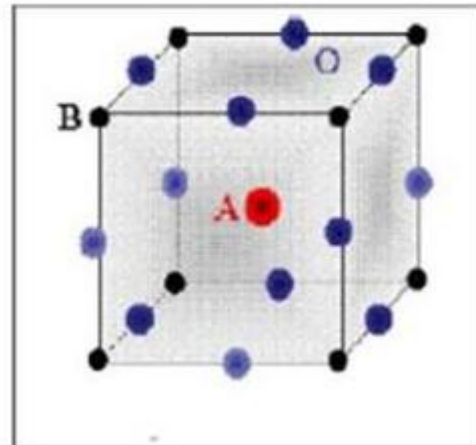
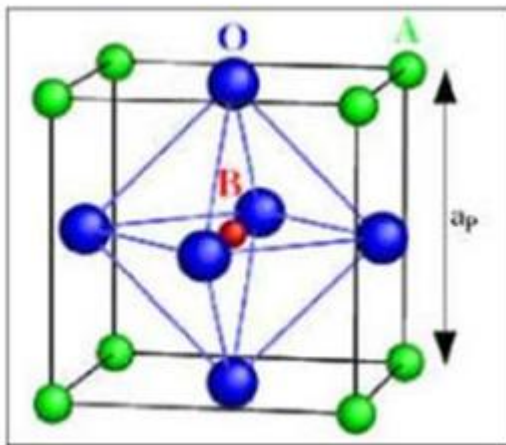
Les pérovskites constituent une grande famille de matériaux cristallins de formule  $ABX_3$ . Cette pérovskite fût découverte pour la première fois pour le titanate de calcium  $CaTiO_3$  en 1839 sur les Monts OURAL (en U.R.S.S) par le minéralogiste russe Gustav Rose qui l'a nommé "pérovskite" en hommage au ministre russe et également minéralogiste Count Lev Aleksevich Von Perovski. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium  $CaTiO_3$  avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique  $ABO_3$ . Sa maille contient une seule molécule où A représente un cation de grand rayon (alcalins, alcalinoterreux ou terres rares) avec un nombre de coordination 12 (ex:  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Rb^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Bi^{3+}$ ...) et B un cation de rayon plus faible (métal de transition, de charge plus importante) avec un nombre de coordination 6 (ex:  $Ti^{4+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ta^{5+}$ , ...) et

l'ion oxygène  $O^{2-}$  ou fluorure  $F^-$  et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.



**Figure I.2:** Minéral  $CaTiO_3$  à l'état naturel

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les faces (**figure I. 3**).



**Fig I.3 a:** maille élémentaire de la pérovskite simple cubique  $ABO_3$  (origine en A).

**Fig I.3 b:** maille élémentaire de la pérovskite simple cubique  $ABO_3$  (origine en B).

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B on distingue deux grands types de matériaux perovskites:

### I.3.2.3.1 Les pérovskites simples:

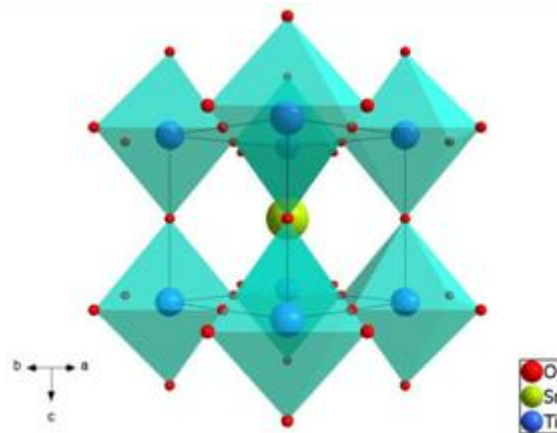
Ce sont les structures  $ABO_3$  dont les sites A et B sont occupés par seul type de cations comme par exemple:  $PbTiO_3$  ;  $BaTiO_3$  ;  $SrTiO_3$  ;  $KNbO_3$  ; ...

### I.3.2.3.2 Les pérovskites complexes (ou dopées)

où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions:  $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ ;  $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$  ;  $Pb(Ti_{0,5}Zr_{0,5})O_3$  ;  $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ .....

Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

Dans la structure pérovskite cubique, les anions (ici  $O^{2-}$ ) forment un réseau d'octaèdres  $BX_6$  liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est appelé site B. Il est occupé par un cation, dans cet exemple  $Ti^{4+}$ . Le cation B présentera donc une coordinence 6. Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A. La coordinence des cations A est 12, en effet ils se trouvent sur un site à environnement anticuboctaédrique d'oxygène (le Sr dans la figure I.4). [14].



**Figure I.4:** La structure pérovskite  $SrTiO_3$  (Origine sur le cation B) [15]

Les pérovskites présentant une structure idéale cristallisent dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , avec un paramètre de maille  $a_p \approx 4 \text{ \AA}$ . Le composé  $SrTiO_3$  (figure I.4) est souvent décrit comme l'archétype des pérovskites cubiques.

### I.3.2.4 Stabilité de la structure:

Dans le cas de la structure idéale, ou structure prototype, tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres  $BX_6$  sont donc parfaitement réguliers et forment un réseau tridimensionnel

cubique sans déformation. Cependant, le degré de symétrie de la structure pérovskite peut être abaissé en fonction des ions constitutifs. Dans notre cas, l'anion utilisé sera  $O^{2-}$  et ce sont donc les cations A et B qui vont avoir un impact sur la symétrie de la structure. En effet, la stabilité de la pérovskite dépend des rayons ioniques ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et l'anion, ici l'oxygène.

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs

#### **I.3.2.4.1 Facteur de tolérance de Goldschmidt**

Gold Schmidt [16] a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite:

La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations A et B. La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité:  $0,75 \leq t \leq 1$  où le facteur de tolérance de Goldschmidt t est défini par:

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

Pour le facteur de tolérance t en utilisant les rayons ioniques donnés par Shannon et coll.

Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène,  $d(A-O)$  et  $d(B-O)$  les distances cation -oxygène D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre **0,75** et **1,06**. Par exemple, le calcul du facteur de tolérance du composé  $LaFeO_3$  qui cristallise dans une structure orthorhombique, donne **t=0,95**, les rayons ioniques de  $La^{3+}$  (coordination 12),  $Fe^{3+}$  (coordination 6) et  $O^{2-}$  étant respectivement de  $1,36 \text{ \AA}$ ,  $0,46 \text{ \AA}$  et  $1,40 \text{ \AA}$

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau I.1:

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

$t < 0,75$ ilménite	$0,75 < t < 1,06$ Pérovskite			$t > 1,06$ hexagonal
	$0,75 < t < 0,9$ Distorsion Orthorhombique	$0,96 < t < 0,99$ Distorsion rhomboédrique	$0,99 < t < 1,06$ cubique	

**Remarques**

- ✓ La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres  $BO_6$ .
- ✓ Pour la valeur idéale  $t=1$ , la structure pérovskite adopte une symétrie cubique. Un motif  $ABO_3$  par maille suffit alors pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté  $a_p$ , est proche de  $4\text{Å}$  et correspond à la distance B-O- B. Toutefois, beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée qui nécessite parfois le choix d'une maille plus grande, multiple de la maille cubique idéale. Ainsi, de nombreuses pérovskites présentent des transitions structurales qui s'accompagnent d'un abaissement de symétrie.

Pour une **pérovskite idéale**,  $t = 1.0$ ; cependant la structure **pérovskite existe si  $0,75 < t \leq 1$** .

Dans ces cas-ci, la structure tord à symétries tétraogonales, rhomboédriques ou autres inférieures. En effet, beaucoup d'oxydes pérovskites sont des polymorphes.

La stabilité de la structure dépend aussi de polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite type ionique).

**I.3.2.4.2 Ionicité des liaisons**

Le caractère ionique d'une composition  $ABO_3$  est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence d'électronégativité:

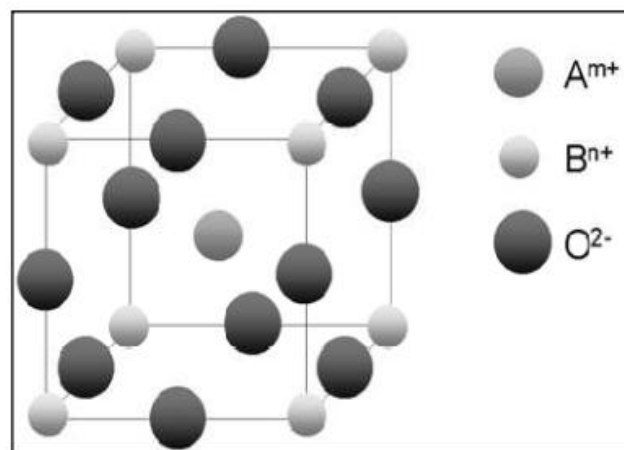
$$\Delta E = \frac{(X_{A-o} + X_{B-o})}{2}$$

Où: ( $X A-O$ ) et ( $X B-O$ ) sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé.

La structure pérovskite  $ABO_3$  est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites A et B. Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple ( $A^{m+}$ ,  $B^{n+}$ ) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications. D'une part, la somme des nombres d'oxydation m et n des cations doit être égale à + 6 pour que la charge du composé soit globalement nulle, d'autre part, l'encombrement des ions dans la structure implique que les rayons ioniques des cations soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite (figure I.5). Le cation de plus petite taille ( $B^{n+}$ ) est placé au sommet d'un cube dont les anions  $O^{2-}$  occupent le centre des arêtes et le cation  $A^{m+}$  le centre du cube. Les coordinences des ions  $O^{2-}$  et  $B^{n+}$  sont alors de 6 alors que le cation  $A^{m+}$  est placé dans la cavité cube octaédrique en coordinence 12.

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de propriétés conduction (isolant, conduction ionique, semi conduction électronique ou supraconduction), piézo et ferroélectricité, ferromagnétisme et magnéto résistivité et catalyse de réactions à moyennes et hautes températures [17].



**Figure I.5:** Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite  $ABO_3$  [18]

**Tableau 1.2 :** Les cations les plus communs qui forment les oxydes de structure pérovskite et leurs rayons ionique [19]: <sup>a</sup> Coordination 7 ; <sup>b</sup> : Coordination 8.

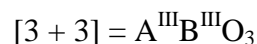
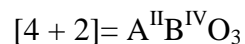
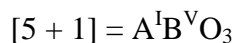
Site du cation A	Rayon ionique (Å°) pour O <sup>2-</sup> <sup>7</sup>	Site du cation B	Rayon ionique (Å°) pour O <sup>2-</sup> <sup>8</sup>
Bi <sup>3+</sup>	1,11	Ti <sup>4+</sup>	0,605
Na <sup>+</sup>	1,32	Nb <sup>5+</sup>	0,64
Ca <sup>+</sup>	1,35	Fe <sup>3+</sup>	0,645
Sr <sup>2+</sup>	1,44	Ta <sup>5+</sup>	0,68
Pb <sup>2+</sup>	1,49	Zr <sup>4+</sup>	0,72
Ba <sup>2+</sup>	1,6	Sc <sup>3+</sup>	0,73
K <sup>+</sup>	1,6	Pb <sup>4+</sup>	0,775

**Tableau I.3.** Quelques composés pérovskites et leurs facteurs de tolérance (calculés selon la référence [19])

Oxyde perovskite	Facteur de tolérance
BiSCO <sub>3</sub>	0,874
SrZrO <sub>3</sub>	0,942
PbZrO <sub>3</sub>	0,943
CaTiO <sub>3</sub>	0,946
NaNbO <sub>3</sub>	0,972
PbTiO <sub>3</sub>	0,001
SrTiO <sub>3</sub>	1,001
BaTiO <sub>3</sub>	1,063
KTaO <sub>3</sub>	1,085
KNbO <sub>3</sub>	1,090

### I.3.2.5 Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde  $ABO_3$ , la classification suivante peut être faite, sur la base 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 :  $A_{1-x}A'_xBO_3$ ,  $AB_{1-x}B'_xO_3$ ,  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B_yO_3$ ,  $A_2BB'O_9$ , .....etc. D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres que  $ABO_3$  peuvent être imaginées, une fois que les défauts sont présentés.

### I.3.2.5 Pérovskites catalyseurs

Une des principales applications des oxydes pérovskites est la catalyse hétérogène. Dans ce qui suit, nous allons présenter quelques résultats sur les propriétés catalytiques des pérovskites type  $A_{1-x}A'_xBO_3$

En effet, la substitution partielle des cations A par les cations A' ayant une valence différente dans  $ABO_3$ , induit plusieurs états électroniques et des défauts ioniques dans la partie de pérovskite qui affecte naturellement les propriétés catalytiques. T. Mizuno et coll. ont étudié l'activité catalytique des pérovskites à base de Co, Fe et Mn pour l'oxydation complète du propane en fonction de la substitution (x) de  $Sr^{2+}$  pour  $La^{3+}$  ou  $Gd^{3+}$  [20].

Ils ont constaté que l'activité change de manière significative avec x pour les pérovskites à base de Co et de Fe et montre un maximum d'activité autour de  $x = 0,1-0,2$  tandis qu'avec la pérovskite à base de Mn un maximum à  $x = 0,6$ .

Par ailleurs, La valeur optimale de x, qui donne l'activité la plus élevée dans chaque système, dépend du réactif à oxyder. Par exemple, dans  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ , la valeur de l'optimum x est 0,2 pour l'oxydation de propane, 0,4 pour l'oxydation de n-butane et 0,1-0,6 pour l'oxydation du Co [21]. Beaucoup de chercheurs confirment, que les pérovskites à base de Co et Fe tendent à être optimisées à de plus petites valeurs de x (0,1 -0,4) que les pérovskites à base de Mn (0,6-0,8)[22-24]. Par ailleurs, Tabata et coll. ont trouvé que la valeur de l'optimum x dépend de la température de calcination utilisée dans la préparation de  $La_{1-x}Ce_xCoO_3$  [25].



### I.4 Méthodes de préparation des oxydes mixtes

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinelle, pérovskite, pyrophore, ...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Le but étant diminuer leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique.

Les propriétés des matériaux inorganiques, en particulier les oxydes dépendent de la qualité des poudres utilisées. La synthèse de la poudre conditionne de nombreux paramètres. D'un point de vue physique, le type de synthèse influe sur la taille des grains, leur distribution et leur surface spécifique. Des différences interviennent aussi sur le plan chimique, car la stœchiométrie de poudres n'est pas toujours ajustée.

Il existe normalement deux grandes méthodes de préparation des oxydes mixtes; la méthode solide et la méthode humide, mais chaque méthode renferme des méthodes secondaires (voie sol-gel, la méthode de co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide,.. etc).

#### I.4.1 La méthode solide

Elle s'appelle aussi la méthode céramique. Ce procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé dans l'industrie. C'est une réaction en phase solide à haute température donc par voie sèche. Il consiste à faire réagir à haute température un mélange de plusieurs oxydes ou nitrates solides, en proportion stœchiométriques, à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide.

Dans certains cas, le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique à l'aide d'un broyeur. Le broyage et recuit se répète plusieurs fois jusqu'à l'obtention du matériau désiré une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit à l'aide du broyage après chaque recuit. Cette voie peut être présentée par deux méthodes secondaires.

- La voie solide par calcination
- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

Dans cette méthode, on procède à la calcination et le broyage pour plusieurs fois.

##### I.4.1.1 Mécanisme réactionnel

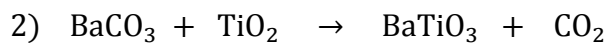
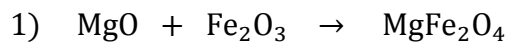
**1) Broyage:** Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction.

**2) Frittage:** c'est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre sans fusion d'au moins l'un de ses constituants. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Le frittage n'est possible que si les atomes peuvent diffuser pour établir des ponts qui soudent les particules entre elles.

Au cours de cette réaction il y a un dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

Le frittage est nécessaire parce que la température de fusion des céramiques est très haute (jusqu'à 2000 °C). Dans le cas d'un frittage en phase solide, l'écart entre la température de traitement et la température de fusion est le plus souvent supérieur à 0,25 fois cette dernière.

### Exemples



**3) Rebroyage:** Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées.

#### I.4.1.2 Les paramètres influençant la réaction:

- ✓ La température et la durée de réaction. Elles doivent être ajustées et tenir compte de la cinétique de la réaction pour synthétiser les bons produits.
- ✓ La granulométrie (taille, répartition, forme et surface spécifique des grains). L'homogénéité de la poudre favorise les contacts interparticulaires et évite la formation de phases parasites enrichies par l'espèce la plus réactive.
- ✓ La nature et les proportions des matières premières. Le choix des espèces doit être judicieux pour obtenir les produits désirés. L'utilisation des diagrammes de phases permet de prévoir les réactions.

#### I.4.1.3 Les inconvénients

- ✓ La taille des grains est relativement grande avec une distribution assez large.
- ✓ Les températures de frittage et celle de calcination sont plus élevées que celle de la méthode par voie liquide [26].
- ✓ Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).

- ✓ Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie
- ✓ L'homogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

Il n'y a aucun moyen simple de suivre l'avancement de la réaction dans le procédé céramique. C'est seulement par tâtonnement (en procédant par diffraction des rayons X) qu'on décide de conditions appropriées qui conduisent à l'achèvement de la réaction. En raison de cette difficulté, on finit souvent avec des mélanges de réactifs et des produits. La séparation du produit désiré à partir de ces mélanges est généralement difficile, voire impossible. Il est parfois difficile d'obtenir un produit de composition homogène par la technique céramique, même si la réaction aboutira presque à son terme.

Une autre conséquence indésirable de cette méthode, grâce au faible degré de mélange, est la nouvelle génération d'impuretés et d'autres phases indésirables dans le matériau attendu.

Ce procédé de fabrication est très économique. Les poudres obtenues ne sont pas toujours homogènes et la réaction est parfois incomplète. Néanmoins, cette méthode par calcination est très largement utilisée pour la synthèse de poudres. Celles-ci sont pressées pour fabriquer des céramiques massives ou mélangées à des produits organiques pour former une pâte qui sera étalée pour former des couches épaisses.

Ce procédé de fabrication présente l'avantage d'être rapide et simple à mettre en œuvre.

### **I.4.2 Synthèse par voie humide**

Diverses modifications de la technique céramique ont été employées pour surmonter certaines de ces limites. L'une d'elles se rapporte à une diminution de la longueur de trajet de diffusion. En utilisant la méthode de chimie douce et d'autres techniques, il est possible de réduire la taille des particules à quelques centaines d'angström et effectuer ainsi un mélange intime des réactifs.

La synthèse par voie liquide est très développée dans les laboratoires. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser:

- ✓ Le mélange des précurseurs à décomposer
- ✓ L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination

### Les procédés les plus courants sont:

- ✓ La synthèse sol-gel,
- ✓ La synthèse par Co-précipitation,
- ✓ La synthèse par décomposition d'hydroxydes
- ✓ La synthèse hydrothermale.

#### I.4.2.1 Le procédé sol- gel

Le processus sol-gel est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelmen qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alcoxyde de silicium [27]. Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours des trois dernières décennies, consiste en une réaction de polymérisation inorganique effectuée en solution à partir de composés moléculaires ou ioniques.

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant: une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment des "gels", à partir des "sols", d'où le nom du procédé (solution-gélification).

L'évolution de la gélification dépend fortement des précurseurs utilisés. Par exemple, dans le cas où le précurseur utilisé est un alcoxyde de silicium, l'ajout d'un catalyseur acide ou basique est nécessaire pour accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation, tandis que dans le cas des autres alcoxydes, ces réactions doivent être modérées par l'ajout d'un complexant pour éviter leur précipitation. Par conséquent, les cinétiques de gélification et les microstructures finales des gels ne sont pas identiques. De plus, ces gels se différencient des gels préparés par le procédé de Pechini [28].

La méthode sol-gel permet donc l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres, ...).

##### I.4.2.1.1 Définitions

Avant d'aborder la chimie du procédé sol gel, il est nécessaire de rappeler quelques définitions [29, 30]

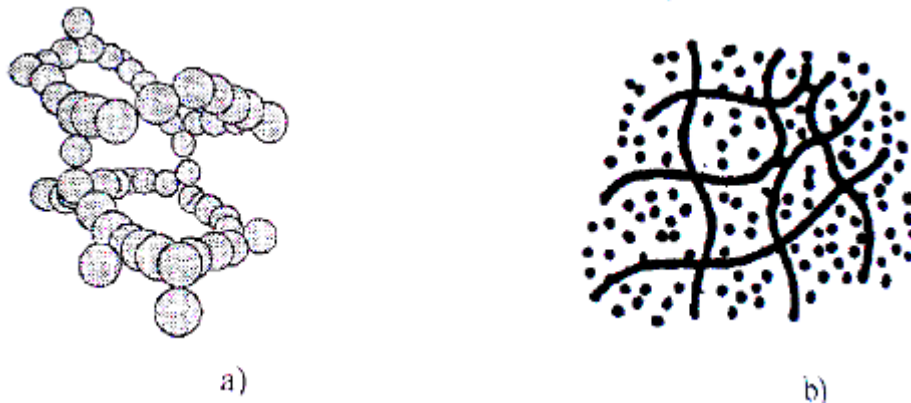
**Les particules colloïdales:** ce sont des particules en suspension dans un liquide dont la taille est comprise de 1-1000 nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables, et les interactions entre elles sont de type Van der Waals ou interactions de charges.

**- Le sol:** On définit le sol comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en

solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un **sol vrai**. Si les particules sont plus grosses, c'est à dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un **sol colloïdal**. Si la taille des colloïdes n'excède pas une centaine de nanomètres, on parle de nanoparticules.

Ces particules ne vont pas rester à l'état libre et elles vont s'entourer de molécules de solvant (solvatation) formant ainsi un ensemble volumique plus important. La stabilité du sol sera conditionnée par un certain nombre d'interactions: électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Vander walls)

- Un **gel** est un solide polymérique ou colloïdal présentant une structure en réseau dans laquelle se trouve piégé un fluide. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique. L'utilisation de la méthode sol-gel est donc fonction de l'aptitude des précurseurs à former un sol ou un gel.



**Figure I. 14:** (a) Gels colloïdaux et (b) polymériques.

**Les précipités**, qui sont composés de particules dont la taille est supérieure à 500 nm, permettent l'obtention de poudres fines

L'originalité du procédé sol-gel est de considérer les oxydes comme des polymères formés par l'assemblage d'une infinité d'entités élémentaires.

### **I.4.2.1.2 les principales voies de synthèse**

Deux voies de synthèse sont possibles :

- 1) **La voie ionique:** Obtenue à partir des sels métalliques (chlorures ou les nitrates) en solution aqueuse. Dissous dans l'eau, les ions sont hydroxylés par modification du pH.

Cette voie de synthèse dite par précipitation, ou co-précipitation, est largement utilisée dans les procédés industriels de fabrication de poudres. Elle est simple et peu coûteuse mais assez peu versatile [31] car elle nécessite un domaine de pH commun à la précipitation des différents ions.

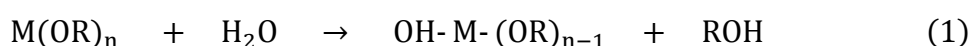
**2) La voie chimie de coordination ou alcoxyde:** Obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques.

Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Elle nécessite des précurseurs solubles en milieu organique et hydrolysables. Les alcoxydes métalliques qui remplissent ces deux conditions (Leur formule générale simplifiée peut s'écrire  $M(OR)_n$ , où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type  $(-C_nH_{2n+1})$ ) indiquant qu'ils sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH, ils sont donc des précurseurs de choix pour cette voie de synthèse.

Elle est basée sur l'hydrolyse et la poly-condensation de ces précurseurs alcoxydes (ces deux étapes sont simultanées voire même compétitives (Eq 1-4). Selon les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation, il se forme des sols, des gels polymériques, des gels colloïdaux ou des précipités [32, 33].

### 1) L'hydrolyse

Le précurseur réagit avec l'eau: c'est l'étape d'hydrolyse qui conduit à l'hydroxylation du précurseur (hydroxyalcoxyde)



alcoxyde

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux  $H^+$  et  $H^-$  provenant de la dissolution de l'eau. Donc, il s'agit d'une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique. Une molécule d'alcool est éliminée avec réarrangement électronique et formation d'un groupement hydroxyde (-OH). L'hydroxyalcoxyde formé est instable et l'étape de condensation peut avoir lieu.

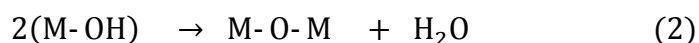
**2) La condensation**, rendue possible grâce à l'hydrolyse de l'alcoxyde.

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont lier entre eux par une réaction de condensation, cette réaction produit

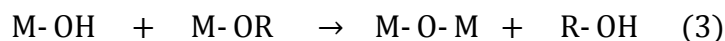
alors de l'eau ou de l'alcool et entraînera la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Deux mécanismes entrent en concurrence: **l'alcoxolation et l'oxolation**.

la condensation des groupes M-OH entre eux a pour conséquence l'expulsion d'eau (il s'agit de l'**oxolation**); tandis que la condensation de groupes M-OH avec des groupes non-hydrolysés restants M-OR libèrent des groupements alcools (il s'agit de l'**alcoxolation**). Les réactions peuvent s'écrire de la façon suivante :

Condensation par oxolation (avec deshydratation):

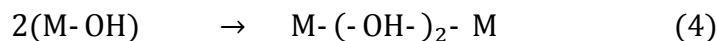


Condensation par alcoxolation (avec désalcoolation):



Un autre mécanisme peut se produire:

Condensation par **olation** (avec formation de ponts hydroxo):



La méthode sol-gel est largement utilisée dans la technologie de la céramique. Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel sont comme suit:

- **Hydrolyse.** Le processus d'hydrolyse peut démarrer avec un mélange d'alcoolates métalliques et de l'eau dans un solvant (généralement de l'alcool) à une température ambiante ou légèrement élevée. Des catalyseurs acides ou de basiques sont ajoutés pour accélérer la réaction.
- **Polymérisation.** Cette étape consiste à la condensation des molécules adjacentes où H<sub>2</sub>O et ROH sont éliminés et les liaisons d'oxydes métalliques sont formées. Les réseaux polymériques atteignent les dimensions colloïdales à l'état liquide (sol).
- **Gélification.** Dans cette étape, les réseaux polymères se lient pour former un réseau tridimensionnel dans le liquide. Le système devient un peu rigide, caractéristique d'un gel. Le solvant ainsi que l'eau et l'alcool restent à l'intérieur des pores du gel. L'agrégation des plus

petites unités de polymères en réseau principal se poursuit progressivement avec le vieillissement du gel.

- **Séchage.** Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents:

### ✓ **Les Xérogels**

Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.

### ✓ **Les Aérogels**

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées. La figure ci-dessous montre les différentes méthodes de séchage de gel.



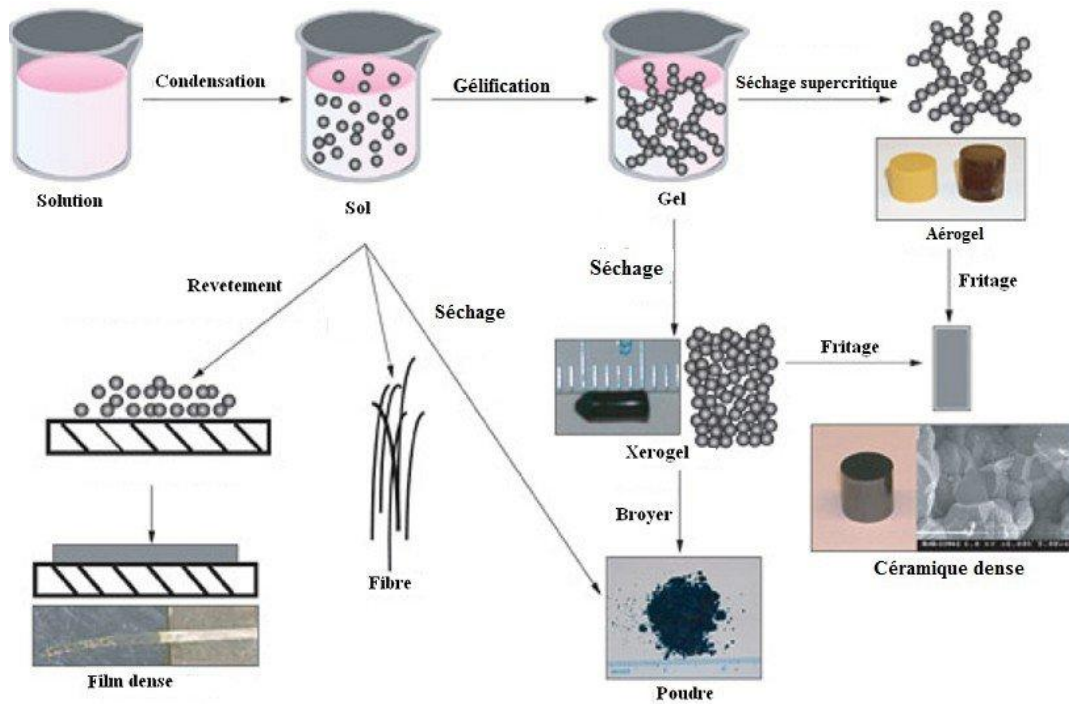


Figure I. 15 : les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel [34]

- **Déshydratation.** Cette étape est effectuée entre 400 et 800 °C pour chasser les résidus organiques et l'eau chimiquement liée, produisant un oxyde métallique vitreux ayant jusqu'à 20 % - 30 % de microporosité.

- **La densification.** Des températures supérieures à 1000°C sont utilisées pour former le produit dense d'oxyde. Les diverses étapes de la technique sol-gel décrit ci-dessus peuvent être ou non strictement suivies dans la pratique. Ainsi, de nombreux oxydes métalliques complexes sont préparés par une version modifiée de la voie sol-gel sans réellement préparer les alcoolates métalliques.

De plus, par cette voie de synthèse, il est possible de privilégier l'obtention d'une rhéologie particulière de l'oxyde en favorisant soit l'étape d'hydrolyse soit l'une des réactions de condensations. Pour cela, de nombreux paramètres sont à prendre en compte:

- ✓ Le rapport d'hydrolyse h :

$$h = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{M}(\text{OR})_x)}$$

- ✓ La nature du solvant et la concentration en alcoxyde,
- ✓ La présence de catalyseurs ou d'additifs,

- ✓ La vitesse d'addition de la solution d'alcoxyde,
- ✓ Le pH (catalyse acide ou basique),
- ✓ La température de réaction,
- ✓ La nature du métal et la polarité de la liaison M-OR,
- ✓ Le nombre de groupements OR sur le centre métallique,
- ✓ La nature du groupement OR et son mode de coordination.

Les alcoolates sont généralement très réactifs vis-à-vis de l'eau dont l'ajout conduit à la formation de précipités. Il est donc important de maîtriser les cinétiques de ces réactions dans le but d'obtenir des sols stables à l'humidité ou des gels. Le contrôle des vitesses de ces réactions est réalisé par l'ajout de modificateurs.

### - Les modificateurs

Les modificateurs permettent un contrôle chimique des réactions d'hydrolyse et de condensation. La nature des produits obtenus est ainsi maîtrisée. Selon leur nature, les modificateurs peuvent conduire à une catalyse acide et/ou une modification chimique (ou complexation).

Dans le cadre de la catalyse acide, les acides augmentent globalement les vitesses d'hydrolyse et de condensation, avec toutefois un effet plus important sur l'hydrolyse. C'est le cas avec les alcoolates de silicium [9].

Pour des concentrations en acide importantes, le phénomène inverse est observé:

les acides agissent alors comme des inhibiteurs de la réaction de condensation [33]. Par exemple, les cinétiques de polymérisation de  $Ti(O-n-Bu)_4$  peuvent être contrôlées en utilisant des acides inhibiteurs. La formation d'un précipité, lors d'un ajout d'eau, est évitée en présence d'un taux important d'acide chlorhydrique. Des gels sont alors obtenus.

La modification chimique est basée sur la réaction entre un alcoolate et un modificateur qui permet une diminution de la réactivité de l'alcoolates vis-à-vis de l'eau. Les alcoolates peuvent réagir avec les composés hydroxylés XOH tels que les alcools, les glycols, les acides carboxyliques, les hydroxy-acides et les Y-dicétones, avec le départ de groupements de l'alcoxyde.

Les caractéristiques importantes des techniques sol-gel par rapport à la méthode céramique traditionnelle sont une meilleure homogénéité, une haute pureté, une basse température de traitement, une distribution de phase plus uniforme dans les systèmes multi-composants, une meilleure taille et contrôle morphologique, la possibilité de préparer de

nouveaux matériaux cristallins et non cristallins, et enfin une préparation facile des couches minces et des revêtements.

### **I.4.2.1.1 Méthode de Pechini (gel de citrate)**

Dans cette méthode, les ions métalliques sont stabilisés par un réseau organique dans les solutions de précurseurs, ainsi des poudres fines d'oxyde sont obtenues après un processus de chauffage. Cette méthode a la capacité de préparer des compositions à plusieurs éléments avec une bonne homogénéité et un excellent contrôle de la stœchiométrie.

#### **Principe**

Cette méthode utilise des poly-chélates entre les ligands C = O de l'acide citrique (CA) et les ions métalliques.

Dans le procédé Pechini [28], le chélate subit une polyestérification, sous chauffage, en présence d'un alcool polyfonctionnel, par exemple, l'éthylène glycol, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

Dans la méthode de citrate, le processus de chélation a lieu au cours de l'évaporation du solvant de la solution de précurseurs contenant les sels métalliques et l'acide citrique (CA).

Un chauffage supplémentaire produit une résine visqueuse, et un gel vitreux, transparent et rigide. Les mélanges des différents ions métalliques deviennent immobilisés à un stade précoce de la formation de ce réseau rigide. Ceci réduit considérablement le risque de ségrégation dans des différentes compositions d'oxyde lors de la calcination ultérieure. En outre, les températures minimales de décomposition sont abaissées, par exemple, 650°C pour BaTiO<sub>3</sub> par rapport à 1000°C pour la réaction conventionnelle à l'état solide.

#### **Les inconvénients :**

- ✓ Cout élevé des précurseurs organométalliques.
- ✓ Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité
- ✓ Temps de procédé souvent long.
- ✓ Apparition de craquelures et de fissures (pour les couches minces).
- ✓ Toxicité de certains précurseurs

### **I.4.2.1.2 La méthode citrate**

La synthèse citrate est similaire à celle de Pechini excepte que l'éthylène glycol n'est pas utilisé, si les sels des métaux sont dissous dans l'eau ou dans un solvant organique ils sont recristallisés lorsque le solvant est évaporé, c'est important d'utiliser un ligand organique qui joue le rôle d'un agent chélate.

### **I.4.2.2 La méthode de Co-précipitation**

La Co-précipitation est l'une des techniques la plus utilisée dans la synthèse des oxydes mixtes cette technique a mis en évidence que les propriétés des matériaux synthétisés par cette méthode se trouvent nettement améliorées tel que le magnétisme, la supraconductivité et la semi-conductivité.

La Co-précipitation est l'entraînement des substances solubles lors de la précipitation, ces substances, en général, ne précipitent pas dans des conditions données avec le réactif utilisé. On distingue deux types de co-précipitation:

#### **I.4.2.2.1 Co-précipitation interne**

Les éléments précipitant se trouvent non seulement à la surface mais aussi dans les failles et les micro-capillaires (adsorption interne) par le fait que, les ions adsorbés à la surface des cristaux du précipité en train de grossir et qui n'ont pas quitté à temps cette surface, se trouvent séparées de la solution par suite de dépôt de nouvelles couches de précipité.

#### **I.4.2.2.2 Co-précipitation isomorphe**

Dans ce type, les éléments Co-précipitants forment avec le précipité des cristaux mixtes; c'est à dire des cristaux formés de deux ou plusieurs substances cristallisantes sous la forme cristalline. Les corps capables de former des cristaux mixtes sont appelés isomorphes.

Le principe de la méthode se base sur le mélange des produits de départ, généralement des sels, dans l'eau. Les précurseurs sont ensuite précipités à un pH étudié sous forme, classiquement, d'oxalate et/ou d'hydroxydes. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un broyage destiné à casser les agglomérats. La poudre d'oxyde est obtenue ultérieurement par décomposition thermique du précipité. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physiques (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance :

- Control du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution du précipitant (l'acide oxalique).

#### **Mécanisme réactionnels de la méthode Co-précipitation :**

**1) la Co-précipitation:** Consiste à réaliser la précipitation de la poudre: c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des hydroxydes ou des métaux qui entrent dans la composition de l'oxyde mixte attendu.

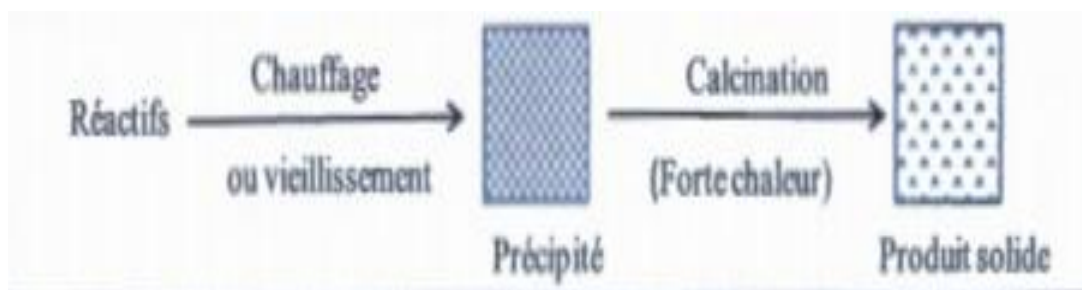
Cette méthode met en jeu plusieurs cations métalliques et un agent précipitant qui est le plus généralement de l'AHC ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) ou de l'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) noté AW. L'utilisation de l'AHC en tant qu'agent précipitant permet d'obtenir des poudres moins agglomérées qu'avec de l'AW [35] ou de l'urée [36]. La méthode par co-précipitation peut être réalisée :

- ✓ **par voie directe:** ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques,
- ✓ **par voie inverse:** ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant.

La méthode par co-précipitation de type inverse est préférée à la précipitation directe car elle permet une meilleure homogénéité des cations au cours de la réaction de précipitation.

Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. La chaleur active la co-précipitation et le pH du milieu réactionnel est d'une grande importance pour la majorité des réactions de co-précipitation puisqu'il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité. Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la synthèse.

**2) Traitement thermique:** Un ou plusieurs traitements thermiques sont nécessaires afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.



**Figure I.16: Les étapes de synthèse par voie de Co-précipitation.**

### Les avantages

- ✓ Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation.
- ✓ Haute pureté du produit.
- ✓ Stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés.
- ✓ Tailles de grains contrôlés.
- ✓ Obtention d'une surface spécifique de produits importante.
- ✓ Nécessitant pas de solvant organique.
- ✓ Faible traitement thermique.

### I.4.2.3 Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise les réactions en phase homogène ou hétérogène en milieu aqueux à température et pression élevées pour cristalliser les matériaux céramiques anhydres directement à partir de solutions [27].

Les techniques hydrothermales sont largement utilisées dans les procédés industriels pour la dissolution de la bauxite et la préparation des aluminosilicates (zéolites).

Cette méthode de synthèse mène directement aux poudres d'oxydes avec une distribution granulométrique étroite évitant l'étape de calcination et ceci à basse température (350°C).

Elle présente d'autres avantages supplémentaires tels que les faibles coûts d'instrumentation, de précurseurs et d'énergie.

Les poudres produites possèdent une bonne homogénéité chimique et géométrique ; elles sont très peu agglomérées ce qui facilite leur mise en suspension pour l'étalement des films épais.

Malheureusement, certains précurseurs, non solubles, ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres. De plus, le maintien d'une pression est un inconvénient majeur de ce procédé.

Récemment, cette méthode a été exploitée pour la synthèse de poudres d'oxyde nanocristallins, tels que l'aluminate de zinc [38].

à présent, sauf celles pour l'eau pure et une solution aqueuse saline simple. Ainsi, un mécanisme complet et bien fondé n'est pas encore présenté et les études actuelles contiennent beaucoup d'incohérences. En outre, dans divers cas, les mécanismes hydrothermiques sont différents les uns des autres.

#### ✓ Principe de la synthèse hydrothermale

cette méthode peut considérer comme une méthode de synthèse des monocristaux, la croissance cristalline s'effectue dans un appareil dit autoclave, l'avantage possible de la

méthode hydrothermale par rapport aux autres méthodes de croissance cristalline est que la capacité de créer une phase cristalline sans besoin de calcination [39], la méthode hydrothermale utilise l'eau sous pression et température au-dessus de son point d'ébullition normal pour le but d'accélérer la réaction entre les solides, l'eau liquide ou vapeur sert comme un milieu de transmission de pression [40].

La synthèse hydrothermale de poudres céramiques possède deux avantages principaux: l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses.

### **I.5 Techniques de caractérisation**

#### **I.5.1 Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par des rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Par ailleurs, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Elle se décline sous différents principes et techniques.

##### **- Principe de fonctionnement**

La technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin. La condition d'interférence constructive est donnée par la loi de Bragg

Pour une série de plans réticulaires parallèle équidistante de distance inter réticulaire  $d_{hkl}$  dont les indices de Miller (hkl). Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence  $\theta_{hkl}$ . Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est:  **$2d \sin\theta$  (figure I.17)**. D'après la loi de Bragg :

« Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde ». L'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme :

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

Avec:

$d$ : distance interatomique en Å ou nm selon  $\lambda$

$\lambda$ : longueur d'onde des rayons X ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54188 \text{ \AA}$ )

$\theta$ : angle d'incidence ou l'angle de Bragg de la raie considéré (en radian)

$n$ : ordre de la réflexion ( $n$  étant entier)

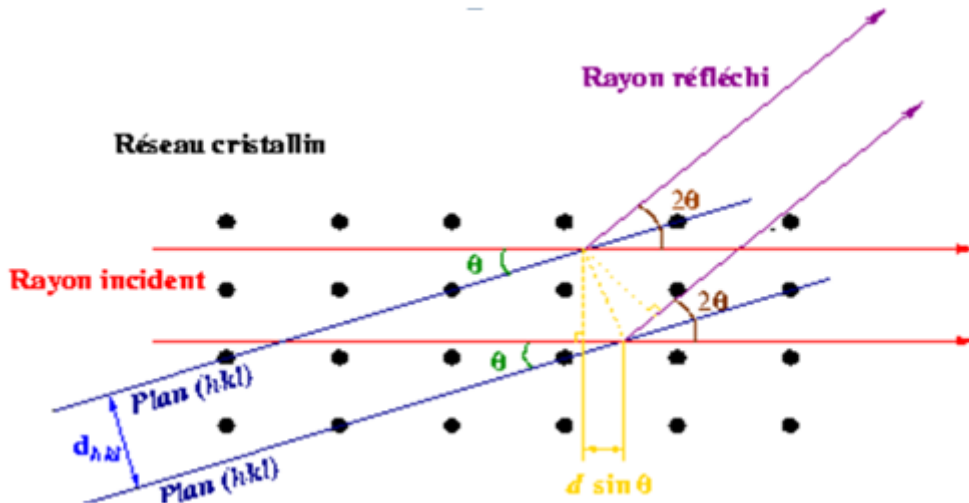


Figure I.17: Diffraction des X

La Diffraction des Rayons X permet de déterminer les paramètres de Maille à partir des distances interarticulaires. Celles-ci sont déduites grâce au fichier international JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de la valeur de l'angle de diffraction  $2\theta$ .

#### - Indexation et détermination des paramètres de maille

L'indexation consiste à attribuer à chaque pic de diffraction les indices de Miller hkl correspondants. Ceci implique la connaissance de la maille cristallographique (e.g. cubique, hexagonale, quadratique...). En conséquence, il faut d'abord déterminer le système cristallin et ensuite définir les indices hkl. Cette recherche est réalisée, le plus souvent, à l'aide de programmes de calcul et d'algorithmes adaptés.

#### I.5.2 Mesure de la texture (BET)

La connaissance de la texture d'un matériau est importante en catalyse. En effet, les performances catalytiques demeurent étroitement corrélées à la surface active disponible ainsi



qu'au nombre, à la forme et aux dimensions des pores du matériau. Les grandeurs utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont :

- la surface spécifique SBET
- la surface microporeuse
- le volume des pores en fonction de leur taille

Selon leur taille les pores ont été classés en trois catégories :

- les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm
- les méso pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm
- les macro pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

### **I.5.3 Microscopie électronique à transmission MET**

Le microscope électronique à transmission (MET) permet d'accéder à la topographie, à la structure des phases étudiées et à la composition chimique lorsque qu'il est couplé à un système d'analyse élémentaire. Le pouvoir de résolution est supérieur à celui du microscope électronique à balayage (de l'ordre du nanomètre). Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés à  $10^5$  Volts sur un échantillon ultra-mince (quelques centaines de nanomètres) et d'analyser le faisceau transmis. La structure cristalline des composés peut être identifiée grâce aux propriétés de diffraction des électrons.

### **I.5.4 Spectroscopie de Dispersion d'Energie des Rayons X (EDS ou EDX)**

Cette technique se base sur la détection des photons X émis à la suite de l'interaction des électrons avec les atomes de l'échantillon. Le spectre d'émission caractéristique du matériau étudié dépend de la nature des éléments présents et des niveaux électroniques mis en jeu. Cette technique permet d'identifier la présence de différents métaux et d'accéder à leur composition relative. Celle-ci est déterminée à partir d'échantillons de référence.

### CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les oxydes mixtes, les méthodes de préparation avec avantages et inconvénients et nous avons donné un bref aperçu sur les méthodes dédiées aux caractérisations structurales et microstructurales:

La méthode solide dite (céramique) c'est une réaction en phase solide à haute température donc par voie sèche. Ce procédé consiste à faire réagir à haute température un mélange de plusieurs oxydes ou nitrates solides, en proportion stœchiométriques, à une température inférieure à leurs températures de fusion. Cependant, les poudres obtenues ne sont pas toujours homogènes et la réaction est parfois incomplète.

La méthode sol-gel est une méthode de synthèse de chimie douce qui permet d'élaborer, à température basse, un grand nombre d'oxydes de métaux de transition et même d'oxydes mixtes avec une grande pureté et homogénéité.

La co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations métalliques. La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation.

La méthode hydrothermale peut être considérée comme une méthode de synthèse des monocristaux, elle consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, un autoclave. L'utilisation de plus basses températures est l'un des avantages de cette méthode.

Les principales techniques utilisant l'interaction rayonnement-matière sont:

#### **microscopie:**

- ✓ microscopie électronique à balayage (**MEB**): elle est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière,
- ✓ microscopie électronique en transmission (**MET**): on bombarde d'un faisceau d'électrons un échantillon mince principalement pour en obtenir la figure de diffraction,

#### **rayons X:**

- ✓ diffraction des rayons X,
- ✓ analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX),

#### **rayonnement optique :**

- ✓ spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis),
- ✓ spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF ou FTIR en anglais)

## REFERENCES

- [1] H. Bienayme and J. Zhu, *Multicomponent reactions*: Wiley-VCH, 2005.
- [2] M. A. Whitelaw, "Growth promotion of plants inoculated with phosphate-solubilizing fungi," in *Advances in agronomy*. vol. 69, ed: Elsevier, 1999, pp. 99-151.
- [3] N. C. Norman, *Periodicity and the P-block Elements* vol. 16: Oxford University Press, USA, 1994.
- [4] K. A. e. K. Huheey J. E. , R.L, "Chimie inorganique traduit de l'anglais par POUSSE A. et F I SCHE R J. ," Deboeck université 1993.
- [5] D. Smyth, "Defects and order in perovskite-related oxides," *Annual Review of Materials Science*, vol. 15, pp. 329-357, 1985.
- [6] R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer, *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Structure and Properties of Ceramics/Volume Editor: Michael V. Swain*: VCH, 1994.
- [7] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics* vol. 17: John wiley & sons, 1976.
- [8] G. Aliprandi, M. Porfirione, C. Jouenne, and D. Beruto, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques: éléments de céramurgie et de technologie*: Septima, 1996.
- [9] J. D. Mackenzie, "Applications of the sol-gel process," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, pp. 162-168, 1988.
- [10] C. Cho, M. Jang, S. Jeong, and Y. Kim, "Ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> Powders and Thin Films Derived from Sol-Gel Processing," *Crystal Research and Technology*, vol. 28, pp. 1085-1092, 1993.
- [11] F. Bouremmad, "Les Manganites de type pérovskite," 2010.
- [12] G. Salek, "Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn<sub>3-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 3) et Cu<sub>2</sub>O," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [13] H. Le Trong, "Poudres fines et couches minces de cobaltites de fer de type spinelle: élaboration, caractérisation et étude de la décomposition spinodale," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
- [14] R. H. Mitchell, *Perovskites: modern and ancient* vol. 7: Almaz Press Thunder Bay, 2002.
- [15] J. Lelièvre, "Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type (A,A')(B)O<sub>3</sub> et (A,A')(BB')O<sub>3</sub>," Université de Limoges, 2017.

- [16] V. M. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Skr. Nor. Vidensk.-Akad.1," 1926.
- [17] D. Smyth, "Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors," *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat*, vol. 18, pp. 355-375, 1989.
- [18] M. Lebid, "Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$ ," mémoire de magister, Mohamed kheider-Biskra, 2012.
- [19] T. F. C. [archive].
- [20] D. from Refs, "18. 44, 45 and 46: T. Mizuno and M. Misono, *Shokubai (Catalyst)* 31 (1989) 241. EM Vogel, DW Johnson, Jr. and PK Gallagher," *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 60, pp. 31-33, 1977.
- [21] T. Nakamura, M. Misono, and Y. Yoneda, "Reduction-oxidation and catalytic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ," *Journal of Catalysis*, vol. 83, pp. 151-159, 1983.
- [22] K. Tabata, I. Matsumoto, and S. Kohiki, "Surface characterization and catalytic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ," *Journal of materials science*, vol. 22, pp. 1882-1886, 1987.
- [23] T. Nitadori, M. Muramatsu, and M. Misono, "The Valence Control and Catalytic Properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 61, pp. 3831-3837, 1988.
- [24] K. Chan, J. Ma, S. Jaenicke, G. Chuah, and J. Lee, "Catalytic carbon monoxide oxidation over strontium, cerium and copper-substituted lanthanum manganates and cobaltates," *Applied Catalysis A: General*, vol. 107, pp. 201-227, 1994.
- [25] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki, and M. Misono, "Catalytic properties and surface states of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ," *Journal of materials science*, vol. 22, pp. 4031-4035, 1987.
- [26] S. Rey, "Elaboration de céramiques piézoélectriques pour réseaux d'échographie," Lyon, INSA, 1992.
- [27] R. E. Riman, W. L. Suchanek, and M. M. Lencka, "Hydrothermal crystallization of ceramics," in *Annales de Chimie Science des Materiaux*, 2002, pp. 15-36.
- [28] M. P. Penchini, *US Pat*, 3330697 (1967).
- [29] A. C. Pierre, "Introduction aux procédés sol-gel", 1992.
- [30] C. J. B. e. G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, 1990.

- [31] C. Ruby, A. Géhin, M. Abdelmoula, J.-M. R. Génin, and J.-P. Jolivet, "Coprecipitation of Fe (II) and Fe (III) cations in sulphated aqueous medium and formation of hydroxysulphate green rust," *Solid State Sciences*, vol. 5, pp. 1055-1062, 2003.
- [32] C. D. Chandler, C. Roger, and M. J. Hampden-Smith, "Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors," *Chemical reviews*, vol. 93, pp. 1205-1241, 1993.
- [33] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides," *Progress in solid state chemistry*, vol. 18, pp. 259-341, 1988.
- [34] C. Teichert, "Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy," *Physics Reports*, vol. 365, pp. 335-432, 2002.
- [35] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, and Y. Yajima, "Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 2395-2405, 2000.
- [36] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, and H. Cui, "Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent," *Optical Materials*, vol. 25, pp. 407-412, 2004.
- [37] J. N. Lalena, D. A. Cleary, E. E. Carpenter, and N. F. Dean, *Inorganic materials synthesis and fabrication*: Wiley Online Library, 2008.
- [38] M. Zawadzki and J. Wrzyszc, "Hydrothermal synthesis of nanoporous zinc aluminate with high surface area," *Materials research bulletin*, vol. 35, pp. 109-114, 2000.
- [39] K. Ariga, *Manipulation of Nanoscale Materials: An Introduction to Nanoarchitectonics*: Royal Society of Chemistry, 2012.
- [40] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*: John Wiley & Sons, 2014.

## Résumé

La synthèse chimique des matériaux est devenue une vaste zone avec de nouveaux types de matériaux en cours de préparation fréquemment par de nouvelles méthodes. La recherche de nouveaux matériaux est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères: stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et coût faible.

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxydes mixtes (spinel, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

Le but de ce travail est donc de présenter le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude. Nous avons décrit les méthodes de préparation les plus importantes utilisées, telles que la méthode sol gel, hydrothermale et la méthode solide.

En plus de l'apport bibliographique sur les différentes techniques de synthèse, nous avons abordé les méthodes dédiées aux caractérisations structurales et microstructurales telles que la diffraction des rayons X (DRX), les microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET) puis aux mesures de surface spécifique (BET).

**Mots clés:** oxydes mixtes, méthode sol gel, diffraction des rayons x, méthode hydrothermale.

## ABSTRACT

Chemical synthesis of materials has become a large area with new types of materials being prepared frequently by new methods. The search for new materials is particularly oriented towards the preparation of high-performance catalysts which must meet certain criteria: chemical, mechanic long term stability, high catalytic activity, relative ease of implementation and low cost.

Solid-state chemistry offers various methods of preparing mixed oxide catalysts (spinel, perovskite, pyrochlore). The catalytic properties of the latter depend on the method and conditions of preparation as well as on the synthesis temperature. The aim of this work is therefore to present the general context as well as the bibliographical bases necessary for the understanding of the study. We have described the most important preparation methods used such as the sol gel, hydrothermal and the solid methods. In addition to the bibliographical contribution on the various synthesis techniques, we have approached the methods dedicated to structural and microstructural characterizations such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopes (TEM) and Brunauer, Emmett et Teller (BET).

**Key words:** mixed oxides, sol gel method, X-ray diffraction, hydrothermal method.

## ملخص

أصبح التركيب الكيميائي للمواد مساحة شاسعة مع أنواع جديدة يتم تحضير المواد بشكل متكرر بطرق جديدة. البحث عن المواد الجديدة موجهة بشكل خاص نحو تحضير المحفزات منتجات عالية الأداء يجب أن تلبى معايير معينة: الاستقرار الكيميائي والميكانيكي على المدى الطويل ، نشاط تحفيزي عال ، سهولة التنفيذ وتكلفة منخفضة.

تقدم كيمياء الحالة الصلبة طرقاً مختلفة لتحضير محفزات الأكسيد المختلط (الإسبينيل ، البيروفسكايت ، البيروفسور ، ...). تعتمد الخصائص التحفيزية لهذا الأخير على طريقة وشروط التحضير وكذلك درجة حرارة التوليف.

الهدف من هذا العمل إذن هو تقديم السياق العام وكذلك الأسس البيليوغرافيات اللازمة لفهم الدراسة. لقد وصفنا الأساليب أهم طرق التحضير المستخدمة ، مثل جل محلول ، وماء حراري و طريقة صلبة.

بالإضافة إلى المساهمة البيليوغرافية في تقنيات التوليف المختلفة ، لدينا اقترب من الأساليب المخصصة للتوصيفات الهيكلية والبنية الدقيقة مثل حيود الأشعة السينية (XRD) والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) و الإرسال (MET) ثم إلى قياسات مساحة سطح محددة (BET).

**الكلمات الدالة:** أكاسيد مختلطة ، طريقة جل سول ، حيود الأشعة السينية ، الطريقة المائية الحرارية.