



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté Des Sciences Exactes Et Des Science De La Nature et de la Vie
Département Des Science De La Nature

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Science De La Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
OGBI Nour El Houda & MEKIHHEL Khaoula
Le : dimanche 20 septembre 2020

Caractérisation physicochimique d'un oxyde pérovskite.

Jury :

| | | | |
|-----|---------------|----------------------------|------------|
| Mr | DJANI Faiçal | MCA . Université de Biskra | Président |
| Mr | OMARI Mahmoud | Pr . Université de Biskra | Rapporteur |
| Mrs | CHADLI Ilham | MCB . Université de Biskra | Examineur |

Année universitaire : 2019-2020

Dédicace

*Je tiens à dédier ce modeste travail à mon père et ma très
chère maman qui m'ont
Encouragé à donner le meilleur de moi-même, et qui m'ont
fourni*

Les moyens d'être ce que je suis aujourd'hui.

*A toutes les personnes qui m'ont aidé dans mes années d'étude
et mon travail et spécialement TOUMI Taki eddine*

*Je le dédie aussi à mes sœurs Abir et Hadjer et son fils
Mohamed amine, et Mohamed Djade khalifa; et ma petite sœur
Maria, je leurs souhaite
Une carrière pleine de succès. Que dieu les garde tous.*

A tous mes amis sans exception.

Je le dédie toute la famille OGBI et LEKCIR

A toute mes collègues de promotion 2019-2020

A tous ceux qui me sont chers et qui sont aujourd'hui absents

*Je le dédie spécialement aussi A tous les êtres chers à mon
cœur.*

NOURE EL HOUDA

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère « Ben Achour Naoura »

A mon père « Ammar » école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

Que dieu les gardes et les protège.

A mon frère Abderahmen et son fils Yazen

A ma sœur Miyada et ses enfants Mayar ; Yahya et Tamim

A mes amis : khaoula ; djoumana ; Arafa ; Maraou ; loubna et Nour el houda

A toute promotion « Master 2 » Chimie des Matériaux 2020.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime. Je

dédie ce travail...

Khaoula Mekihel

Remerciements

En premier, à la fin et à l'infini je remercie Dieu tout puissant de m'avoir permis d'arrivé à ce stade, de m'avoir octroyé courage, patience et santé pour achever ce modeste travail.

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier toute Personne qui a contribué de près ou de loin à la Réalisation de cette étude.

Tout d'abord, nous adressons nos vifs remerciements à **Pr. OMARI Mahmoud** Pour nous avoir aidé par ces conseils et ces Encouragements le long de ce travail.

Un profond remerciement à **Drs. CHADLI Ilham** et **Dr. DJANI Faïçal** d'avoir accepté d'examiner et évaluée ce modeste travail en leur qualité d'examineur et membre du jury. J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui, par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté à me rencontrer et répondre à mes questions durant mes recherches.

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier ».

Mes sincères remerciement à Monsieur **TOUMI Taki eddine**, qui a dirigé mes démarches pour la rédaction de mémoire et qui m'a permis d'arrivé à ce stade.

Notre gratitude également à tous les enseignants de Département Génie Mécanique qui ont contribué à notre Formation.

Enfin, je remercie tous mes Ami(e)s de la promotion 2018/2019 pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Sommaire

| | |
|------------------------|----|
| Liste des figures. | IV |
| Liste des tableaux | X |
| Liste d'abréviations | VI |
| Introduction générale. | 1 |
| Bibliographie. | 3 |

Chapitre I : Etude bibliographique

| | | |
|---------|---|----|
| I.1 | Introduction : | 4 |
| I.2 | Structure pérovskite idéale..... | 4 |
| I.3 | Stabilité de la structure..... | 5 |
| I.4 | Types des pérovskites | 6 |
| I.4.1 | Pérovskite tétragonale | 6 |
| I.4.2 | Pérovskite Rhomboédrique | 6 |
| I.4.3 | Pérovskite Orthorhombique | 7 |
| I.4.4 | Pérovskite monoclinique et triclinique..... | 7 |
| I.4.5 | Polymorphisme..... | 7 |
| I.5 | Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite | 7 |
| I.6 | Défauts dans la structure pérovskite | 8 |
| I.6.1 | Description des défauts dans les cristaux : | 8 |
| I.6.1.1 | Défauts ponctuels : | 8 |
| I.6.1.2 | Association des défauts ponctuels..... | 10 |
| I.6.1.3 | Représentations des défauts ponctuels..... | 10 |
| I.7 | Propriétés des matériaux pérovskites..... | 11 |
| I.7.1 | Propriétés électriques | 11 |
| I.7.2 | Propriétés catalytiques..... | 12 |
| I.8 | Applications des oxydes de type pérovskite (ABO ₃)..... | 13 |
| I.8.1 | Introduction | 13 |
| I.8.2 | Principe de fonctionnement..... | 13 |
| I.9 | Les matériaux utilisés dans la pile à combustible (SOFC) | 14 |
| I.9.1 | Anode | 14 |

| | |
|---------------------------|-----------|
| I.9.2 Electrolyte | 15 |
| I.9.3 Cathode..... | 16 |
| Bibliographie..... | 17 |

Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et Caractérisations

| | |
|---|-----------|
| II.1 Méthodes de synthèse des oxydes mixtes | 18 |
| II.1.1 Synthèse par réaction à l'état solide | 18 |
| II.1.2 Synthèse par voie sol-gel | 20 |
| II.1.3 La méthode de coprécipitation..... | 21 |
| II.2 Méthodes de caractérisations | 21 |
| II.2.1 Analyse thermique | 21 |
| II.2.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 22 |
| II.2.1.2 Analyse thermique différentielle (ATD)..... | 22 |
| II.2.2 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF) | 23 |
| II.2.3 Diffraction de rayons X sur poudres..... | 24 |
| II.2.3.1 Principe de la méthode | 24 |
| II.2.3.2 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre..... | 25 |
| II.2.3.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites "La méthode de Scherrer" | 26 |
| II.2.4 Analyse granulométrique..... | 27 |
| II.2.5 Techniques électrochimiques expérimentales utilisées | 27 |
| II.2.5.1 Montage expérimental..... | 27 |
| II.2.5.1.1 La cellule électrochimique de mesure | 28 |
| II.2.5.1.2 Les électrodes | 28 |
| II.2.5.2 Technique électrochimique utilisée | 29 |
| II.2.5.2.1 Etude par voltammétrie cyclique à Balayage | 29 |
| II.2.5.2.2 La méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 30 |
| Bibliographie..... | 31 |

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| III.1 Introduction..... | 32 |
| III.2 Préparation des oxydes La _{1-x} Ni _x Ag ₃ O ₃ | 32 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| III.3 | Caractérisation par diffraction des rayon X | 34 |
| III.4 | Etude de comportement électrochimique des poudres..... | 35 |
| III.4.1 | Introduction..... | 35 |
| III.4.2 | Dispositif expérimental..... | 35 |
| III.4.3 | Mesures électrochimiques | 36 |
| III.4.3.1 | Voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) | 36 |
| | Bibliographie..... | 39 |
| | Conclusion Générale..... | 40 |

RESUME

Liste des Figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1: Structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3 | 05 |
| Figure. I.2: Types de défaut dans un cristal ordonné AB..... | 09 |
| Figure. I.3: Image d'un défaut de Schottky..... | 10 |
| Figure. I.4: Image d'un défaut de Frenkel..... | 10 |
| Figure. I.5: Schéma des bandes d'un semi-conducteur..... | 12 |
| Figure. I.6.: Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC | 14 |
| Figure. II.1: Appareil Linseis STA PT1600..... | 22 |
| Figure. II.2: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S..... | 24 |
| Figure. II.3: Principe de la loi de Bragg..... | 25 |
| Figure. II.4: représentation schématique d'une raie de diffraction..... | 26 |
| Figure. II.5: PARSTAT 4000 Potentiostat/Galvanostat/EIS Analyzer..... | 29 |
| Figure. III.1: Organigramme de synthèse des oxydes $La_{1-x}NiAg_xO_3$ | 33 |
| Figure. III.2: Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyde $La_{0,95}NiAg_{0,5}O_3$ | 34 |
| Figure. III.3: Voltampérogrammes à balayage linéaire des échantillons..... | 36 |
| Figure. III.4: Les courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique des 3 échantillons. | 38 |

Liste des Tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1: Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite [5] | 06 |
| Tableau III.1: Densité de courant pour les différents échantillons à 0.64 V. | 37 |

Tableau des abréviations

| | |
|-------------------------|--|
| ABO ₃ | : Oxyde type pérovskite |
| KOH | : Hydroxyde de potassium |
| CH ₃ OH | : méthanol |
| θ (°) | : Angle de Bragg |
| λ (Å) | : Longueur d'onde du rayonnement |
| d (hkl) | : Distance entre les plans réticulaire |
| a, b, c | : Paramètre de maille de la structure pérovskite |
| α, β, γ | : Angles formés |
| D | : Taille moyenne des cristallites |
| RX | : Diffraction des rayons X |
| IR | : Spectroscopie infrarouge |
| Hg /HgO | : Electrode de mercure |
| SOFC | : Solid Oxide Fuel Cell |
| ZIm (ω) | : Partie imaginaire de l'impédance électrochimique |
| ZRe (ω) | : Partie réelle de l'impédance électrochimique |
| Z | : Impédance électrochimique |
| SIE | : spectroscopie d'impédance électrochimique |

Introduction générale :

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie appliquée est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécaniques à long terme, facilité de mise en œuvre et cout faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau [1].

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

Les pérovskites, ayant une formule générale ABO_3 , sont intéressantes comme catalyseurs d'électrodes d'oxygène en raison de leur haute mobilité ionique. Par substitution partielle des cations A ou B, avec différence de valence, les défauts ioniques ou des changements dans les états de valence de l'actif catalytique métal B peut être induite dans la pérovskite influant sur son activité catalytique et la conductivité [4-5].

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, Co-précipitation, la technique hydrothermale et la sol-gel [6].

Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $La_{1-x}NiAg_xO_3$ ($x=0,05 ; 0,10$) par la méthode sol-gel et d'étudier l'effet de la substitution d'un métaux Ag dans le sous réseau A sur le comportement électrochimique de la pérovskite.

Notre travail est composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre fait une brève présentation générale des pérovskites de type ABO_3 ainsi que les propriétés physiques et électrochimiques.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales : méthodes de préparation, techniques de caractérisation physicochimiques.
- Le troisième chapitre présente la synthèse de l'oxyde $La_{1-x}NiAg_xO_3$ ($x=0,05 ; 0,10$) Ainsi que la caractérisation des échantillons par la diffraction des rayons X ; avec une partie d'étude électrochimique des oxydes. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

En fin, une conclusion générale de ce travail qui rassemble le résumé des résultats obtenus.

Bibliographie

- [1].R. Kamel, « Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{MxCrO}_3$ (M=Sr et Ce) », Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, (2008).
- [2].S. Ponce, M. A. Peña, J.L.G. Fierro, Appl. Catal.B, Vol.24, 193, 2000.
- [3].M. A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem, Rev, Vol 101, 1981, 2001.
- [4].O. Haas, F. Holzer, K. Muller, S. Muller, Fundamentals Technology and Applications John Wiley & Sons, Ltd., England, 2003.
- [5].L. Jorissen, J. Power Sources, Vol 155,23,2006.
- [6].M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, Appl, Catal. A, Vol 245, 231, 2003.

I.1 Introduction :

La structure cristalline de type pérovskite est l'une des structures dont les propriétés sont les plus exploitées dans la technologie moderne. Plusieurs d'entre eux mènent à des applications relevant de tous les domaines de la recherche.

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où **A** étant le cation le plus gros, **B** le plus petit et **X** l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural [1]. Afin de présenter une introduction générale consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristallographie de ce type structural sera donnée.

I.2 Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où **A** représenté un cation de grand rayon avec un nombre de coordination **12** (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination **6** (ex : Ti, Sn, Zr, Nb, Ta, ...). **O** est l'ion oxygène.

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces (**figure I.1**) [2].

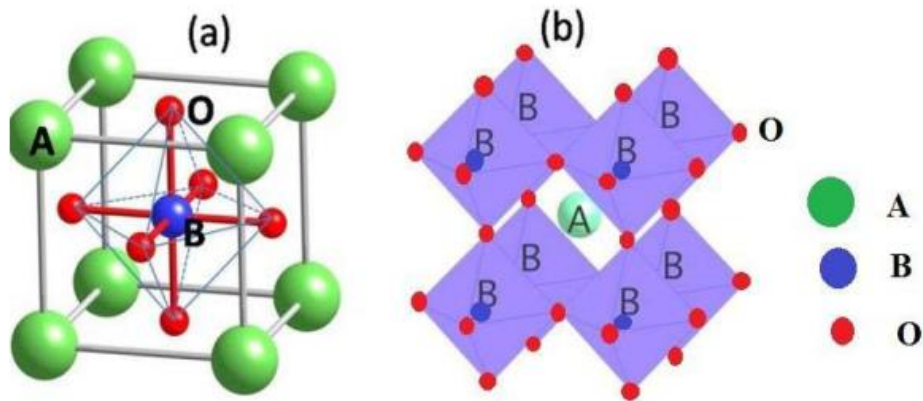


Figure I.1 : Structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3 .

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

1. Les structures ABO_3 dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent **les pérovskites simples** : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$,.....
2. Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent **les pérovskites complexes** : $La_{0.8} Sr_{0.2} Co O_3$, $PbMg_{0.33} Nb_{0.67} O_3$, $PbCo_{0.25} Mn_{0.75} O_3$ [3].

I.3 Stabilité de la structure

Toutes ces distorsions peuvent être prévues en considérant le paramètre de Goldschmidt [4] où facteur de tolérance t qui permet de définir la stabilité de la structure pérovskite.

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

r_A , r_B et r_O désignent les rayons des ions A, B, O respectivement

Expérimentalement la structure pérovskite correspond au domaine des valeurs du facteur de tolérance t , d'où $0,85 < t \leq 1$, et suivant sa valeur, on observe des structures cubiques plus ou moins distordues comme le montre le **tableau (I.1)** :

| Valeur de t | Symétrie observée |
|------------------|----------------------------------|
| $t < 0,85$ | Passage de pérovskite à fluorine |
| $0,85 < t < 0,9$ | Orthorhombique |
| $0,9 < t < 1$ | Rhomboédrique |
| $t = 1$ | Cubique |
| $1 < t < 1,06$ | Hexagonale |

Tableau I.1 : Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite [5].

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

I.4 Types des pérovskites

I.4.1 Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$

Dans ce cas les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA [6].

I.4.2 Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. 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 LaAlO₃, PrAlO₃, LaNiO₃ et LaCoO₃ [7].

I.4.3 Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pnma$ 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 $c \sim 2a'$ [6].

I.4.4 Pérovskite monoclinique et triclinique

Mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées 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 GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une Pseudo- maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [3].

I.4.5 Polymorphisme

Un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications

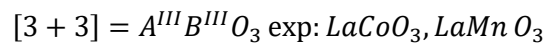
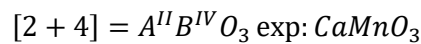
Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique \leftrightarrow Orthorhombique \leftrightarrow Tétragonale \leftrightarrow 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 [3].

I.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 : $A_{1-x} A'_x BO_3$, $AB_{1-x} B'_x O_3$, $A_{1-x} A'_x B_{1-y} B'_y O_3$... etc.

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

I.6 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.

I.6.1 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.6.1.1 Défauts ponctuels :

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la figure ci-dessous, (**Fig. I.2**) :

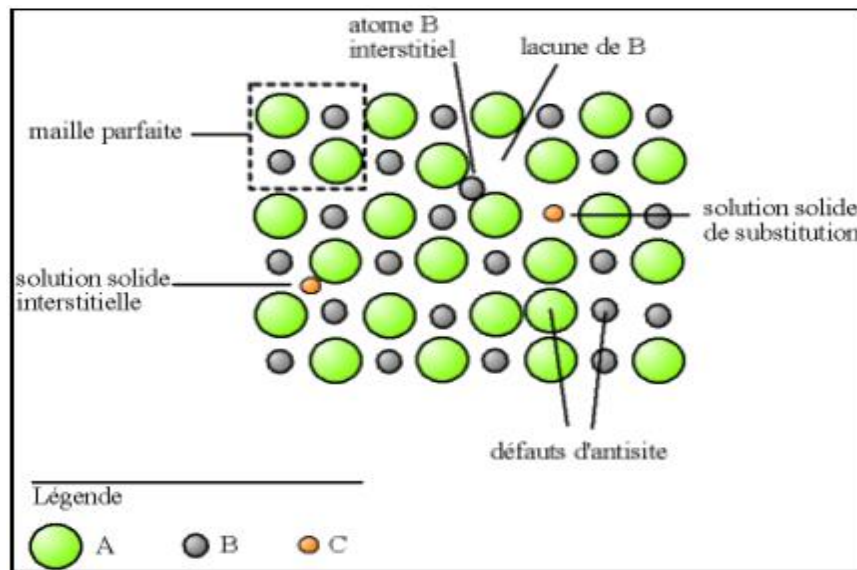


Figure I.2 : Types de défaut dans un cristal ordonné AB.

- **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- **Interstitial** : La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nome solution solide interstitielle.
- **Substitution** : La présence d'un atome étranger a la place d'un atome du réseau se nome solution solide de substitution.
- **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.
- **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.6.1.2 Association des défauts ponctuels

- **Défaut de Schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques (**figure I.3**).
- **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 (**figure I.4**).
- **Amas de défauts** : Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle « amas » ou de « complexes ».

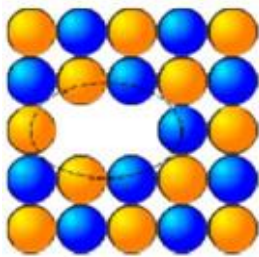


Figure I.3 : Image d'un défaut de Schottky.

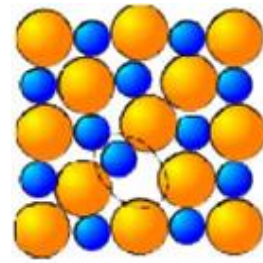


Figure I.4 : Image d'un défaut de Frenkel.

I.6.1.3 Représentations des défauts ponctuels

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de Kröger et Vink :

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_y^c 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.7 Propriétés des matériaux pérovskites

I.7.1 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 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 oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés Semi-conductrices soit de type p, soit de type n [8].

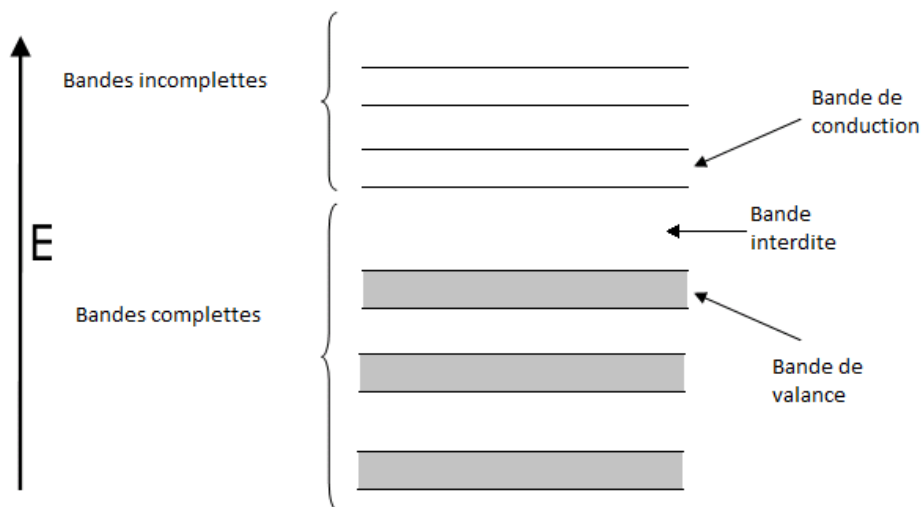


Figure I.5: Schéma des bandes d'un semi-conducteur.

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.

I.7.2 Propriétés catalytiques

Nous nous sommes attachés à ce que les composés préparés présentent potentiellement des propriétés intéressantes, pour cela nous avons été sensibilisées 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

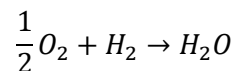
catalytique l'oxygène fixer dans le réseau cristallin et l'oxygène dans la phase gazeuse sont également impliqués. Le mécanisme de phénomène inclut un cycle d'oxydation (qui a lieu à la surface de l'oxyde) entre l'oxygène anionique présent sur la surface (chimiosorbe ou appartenant au réseau) et un réactant chimio sorbe ou en phase gazeuse [9].

I.8 Applications des oxydes de type pérovskite (ABO₃)

I.8.1 Introduction

Les piles à combustible sont parmi les alternatives énergétiques actuelles les plus prometteuses grâce à leurs efficacités et à leurs incidences favorables sur le plan de l'environnement. Elles ont un grand potentiel pour devenir la technologie propre la plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur.

Dans le cas où le combustible est l'hydrogène, la réaction chimique globale est la suivante (la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau) :



La réaction chimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte conducteur ionique.

Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'un matériau d'interconnexion conducteur électronique formant ainsi un empilement ou "stack" [3].

I.8.2 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible à électrolyte solide est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un oxydant (oxygène).

Le schéma de principe de fonctionnement de la cellule élémentaire d'une pile SOFC est reporté sur la **Figure I.6**. La cellule élémentaire SOFC est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte solide.

Le combustible, hydrogène en général, est introduit dans le compartiment anodique où il subit une réaction d'oxydation. Les électrons produits passent dans le circuit électrique externe.

L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions oxyde O^{2-} grâce aux électrons provenant de l'oxydation. Ces ions O^{2-} diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique.

Les matériaux utilisés pour fabriquer les différents composants d'une cellule SOFC doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de préserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile. Une stabilité et compatibilité chimique à la température de fonctionnement sont requises afin d'éviter la formation de phases isolantes.

Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustible) [3].

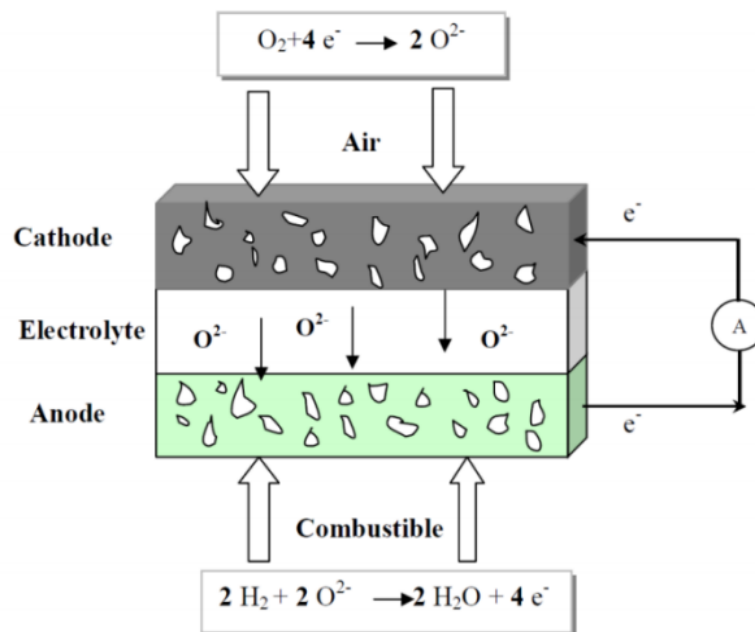


Figure I.6 : Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC.

I.9 Les matériaux utilisés dans la pile à combustible (SOFC)

I.9.1 Anode

L'anode est le siège de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte comme dans le cas de la cathode, le lieu où se produit cette réaction sont les régions de coexistence des électrons, des ions O^{2-} et l'hydrogène gazeux appelées « point triple ».

Poreuse pour acheminer le combustible à l'interface électrolyte-anode, elle sert aussi à évacuer l'eau formée sous forme de vapeur d'eau. Ainsi le matériau d'anode doit satisfaire plusieurs conditions :

- Présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100 $S \cdot cm^{-1}$.
- Être stable chimiquement jusqu'à des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10-25 Pa.
- Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction.
- Avoir un coefficient de dilatation compatible avec celui des autres composants de la pile.

Une conductivité électronique élevée associée à la nécessité d'opérer sous atmosphère réductrice contraint à l'utilisation d'un métal comme anode.

Différents métaux ont été envisagés tels que Ni, Pt [10] ou Ru. Setoguchi et al. [11] ont étudié l'activité électrochimique de Ni, Co, Fe, Pt, Mn et Ru et ont trouvé que le Nickel présentait la meilleure activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

I.9.2 Electrolyte

L'électrolyte doit être un matériau dense afin de séparer les gaz combustible et comburant. Il doit être conducteur ionique pour permettre la migration des ions oxyde O^{2-} de la cathode vers l'anode tout en étant isolant électronique afin d'empêcher le court-circuit entre les électrodes. La performance couramment admise pour le matériau d'électrolyte est la suivante [12]. :

- Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde O^{2-} de l'ordre de 0,1 $S \cdot cm^{-1}$ à 900°C.
- Être stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < pO_2 < 0,2$ atm).
- Être stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile.

- Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques.
- Posséder un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants de la pile.

La conductibilité électrique d'une céramique est liée à trois types de porteurs de charges : les électrons (e), les trous d'électrons (h) et les ions (i). Sa conductibilité totale est donc la somme des contributions de chaque type de porteurs :

$$\sigma = \sum_k \sigma_k$$

Avec $k = e, h, i$

I.9.3 Cathode

À ce jour, la plus forte chute ohmique au sein du cœur de pile est due au matériau de cathode, siège de la réduction de l'oxygène. Le matériau le plus usité est ABO_3 , oxyde de structure pérovskite, conducteur électronique. Tout comme pour l'anode, la réaction a lieu au point triple, contact entre l'électrolyte, la cathode et le gaz. Cependant, les matériaux de cathode aujourd'hui étudiés sont généralement des conducteurs mixtes (conducteurs des électrons et des ions oxygène) pour lesquels une délocalisation de la réduction de l'oxygène sur toute la surface de l'électrode [12].

Tout matériau utilisé comme cathode doit posséder les caractéristiques suivantes :

- Action catalytique vis-à-vis de l'ionisation de l'oxygène.
- Grande conductibilité électronique (et ionique si possible).
- Grande stabilité chimique durant l'élaboration des cellules et l'utilisation.
- Compatibilité avec l'électrolyte.

Les métaux nobles : Ag, Pt, Au... ont été les premiers matériaux sélectionnés ; cependant, leur utilisation est fortement freinée par leur coût et, pour certains, par les températures limites d'utilisation. C'est pourquoi les recherches ont rapidement porté par la suite sur les oxydes métalliques de type pérovskite ABO_3 , ces composés peuvent être à la fois conducteur électronique et conducteur ionique à partir d'une certaine température caractéristique du couple AB [13].

Bibliographie

- [1].R. Kamel, « Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M=Sr et Ce) », Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, (2008).
- [2].R. hasseni, « Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte », Thèse de master, Université Mentouri Biskra ,(2014).
- [3].A. Halilouche, « Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ », thèse de magister, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2015).
- [4].V.M. Goldschmidt, *matemot Naturuid, Klass, N°2*, 1926.
- [5].V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*, Ed. Ely House, London: Oxford University Press (1958).
- [6].E.J. Baran, P. J. Amnion, *An. Asoc. Quim. Argent*, Vol 56, 11, 1968.
- [7].R. Zhang. B, Jiang and W, CAO. elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain $0.67\text{PB}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.33\text{PbTiO}_3$ single crystals. *Journal of applid Physic*, Vol 90, No 7, 3471-3475, 2001.
- [8].A. Benaicha, « Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ », thèse doctorat, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2018).
- [9].L. Djoudi, « Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel », thèse doctorat, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2016).
- [10]. G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, *SSI 120* (1999) 51-60.
- [11]. S.P. Jiang, H. Sasaki, S. Otoshi, A. Kajimura et M. Ippommatsu, *Solid State Ionics*, 62, p.125, (1993).
- [12]. A. BRISSE, thèse de doctorat, Université Joseph- Fourier de Grenoble, (2006).
- [13]. N. Madoui, « Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs », thèse doctorat, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2017).

II.1 Méthodes de synthèse des oxydes mixtes

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro-catalytiques des oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore, ...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, par la voie solide, ou bien par la voie liquide comme la méthode sol-gel, coprécipitation.

II.1.1 Synthèse par réaction à l'état solide

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température retenue avoisine, en général 1000°C. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires [1]. Voici les étapes de préparation de pérovskite, par cette voie :

Chapitre II Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

a) **Matières premières**

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates... etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

b) **Mélangeage et 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.

c) **Calcination**

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

d) **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 [2].

Chapitre II Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

II.1.2 Synthèse par voie sol-gel

Le mot sol-gel est composé de sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. Les méthodes sol-gel sont des méthodes qui ont connu un grand essor ces dernières années. Elles consistent à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés. Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer.

Pour la voie aux hydroxy-acides (dite des nitrates), on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxyacides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques.

La méthode pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer (par chauffage à 80°C environ) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux. En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe. Ce dernier est traité entre 500 et 850°C.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions :

- Il permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO₃.
- Il permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Il permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse [3].

Chapitre II Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

II.1.3 La méthode de coprécipitation

Cette méthode est la plus ancienne dans les techniques de préparation des oxydes (pérovskites) par voie chimique. La coprécipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. 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 de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Une fois séché, le précipité amorphe est ensuite calciné jusqu'à obtention de la phase pérovskite. Cette méthode permet l'obtention de cristaux très fins.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la coprécipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la coprécipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration, température [4].

II.2 Méthodes de caractérisations

II.2.1 Analyse thermique

C'est l'œuvre de Le Chatelier en 1887, avec ces recherches sur les argiles, qui attirera l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique [3].

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie permettent l'étude du comportement thermodynamique des matériaux, par la mesure d'une propriété d'un échantillon lorsque sa température croît linéairement.

II.2.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Elle est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent sous l'effet de la température, par une variation de masse. Elle permet de mesurer la stabilité thermique de l'échantillon et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction.

II.2.1.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

L'ATD représente la variation de la température entre l'échantillon et une référence, elle permet d'identifier les événements exothermiques ou endothermiques lors de la montée en température : évaporation, fusion, cristallisation, oxydation...



Figure II.1 : Appareil Linseis STA PT1600.

Chapitre II Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

II.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient [5].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface.

Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier FTIR- Shimadzu 8400s (Figure II .2), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (Environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).

En conclusion, cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.



Figure II.2 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S.

II.2.3 Diffraction de rayons X sur poudres

II.2.3.1 Principe de la méthode

La diffraction des rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) [6].

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence θ satisfaisant l'équation de Bragg. Ce qui produit une réflexion de Bragg (**Fig.II.3**) [7] :

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

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

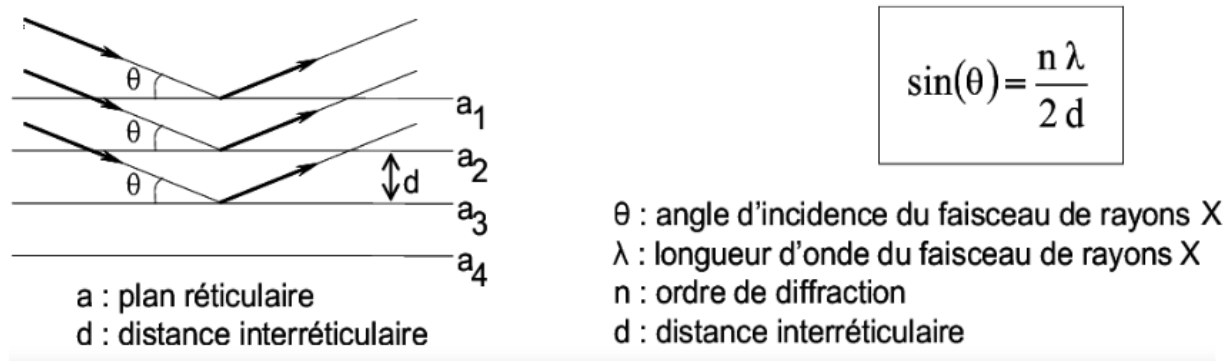


Figure II.3 : Principe de la loi de Bragg.

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [8] : 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.

II.2.3.2 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportement actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards. Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [9].

- La position : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- La forme : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

Chapitre II Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

- Intensité relative : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

II.2.3.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites "La méthode de Scherrer"

L'étude des diagrammes des diffractions des rayons x des poudres permet d'estimer les informations suivantes :

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies.
- La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies.
- La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse de profil des raies.

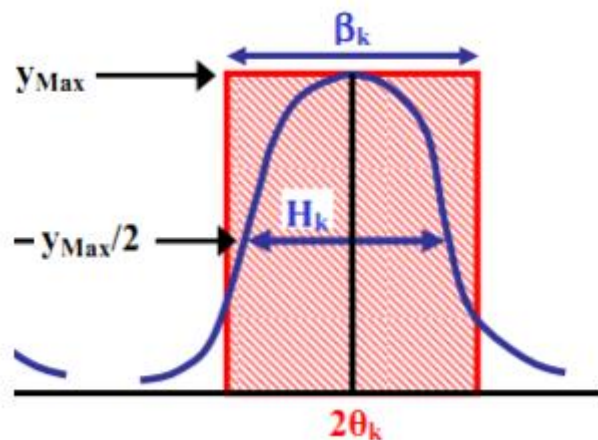


Figure II.4 : représentation schématique d'une raie de diffraction.

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* [10] :

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{H_k \cos \theta}$$

Chapitre II Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

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

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å.

H_K : Largeur angulaire à mi-hauteur H_K ou FWHM (Full Width at Half Maximum), en radian.

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

II.2.4 Analyse granulométrique

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres ainsi d'accéder aux informations telles que la forme de la distribution, les diamètres caractéristiques dont le diamètre moyen, le diamètre médian (d_{50}).

La technique de mesure est basée sur différents types d'interaction entre les particules et le rayonnement laser.

II.2.5 Techniques électrochimiques expérimentales utilisées

II.2.5.1 Montage expérimental

Le dispositif utilisé pour l'étude du comportement des échantillons est constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant les caractéristiques électrochimiques (suivi du potentiel libre et tracé des courbes de polarisation).

Le montage expérimental utilisé est constitué de : Une cellule électrochimique en verre pyrex polycarbonate afin d'éviter toute contamination de la solution. Cette cellule comporte trois électrodes :

- Electrode de travail (échantillon élaboré).
- Electrode de référence au (Hg/HgO) saturé en KOH (permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée).
- Contre électrode en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques).

Chapitre II Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

II.2.5.1.1 La cellule électrochimique de mesure

La cellule d'électrolyse est un cylindre en verre pyrex fermé par un couvercle comportant quatre passages dont trois pour adapter les électrodes, l'autre est destiné au barbotage d'azote. Elle est fermée par un couvercle en verre servant de support pour les trois électrodes à savoir l'électrode de travail, de référence et la contre électrode.

II.2.5.1.2 Les électrodes

a) L'électrode de travail

C'est l'oxyde mixte ($\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NiO}_3$) déposée par peinture sur plaques de nickel (1*1.5cm). La poudre est mise en suspension dans un solvant dichlorométhane content 1% de polystyrène en masse. Avec un pinceau on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur la plaque de nickel d'une surface de 1*1.5 cm² l'électrode est ensuite séchée à 100°C pendant 6 heures pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

b) L'électrode de référence

Le deuxième composant clé de toute cellule voltammétrique. C'est une électrode de mercure oxyde de mercure (Hg/HgO) de marque Tacussel, remplie d'un électrolyte alcalin contenant KOH (0.1M) son potentiel est de 0.098V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Elle se place près de l'électrode de travail afin de minimiser la chute ohmique dans la solution. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini de l'électrode de travail. Ceci est important étant donné que le potentiostat ne permet contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

c) L'électrode auxiliaire

Assure le passage du courant dans la pile et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

d) La solution électrolyte

La solution contient le solvant (eau). Un électrolyte inerte en grande concentration (par ex : 0.1M KOH, 1M CH₃OH) pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le composé à analyser. Avant d'effectuer une mesure voltamétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N₂, Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

II.2.5.2 Technique électrochimique utilisée

II.2.5.2.1 Etude par voltammétrie cyclique à Balayage

La voltamétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode [11]. Le principe général de la voltamétrie est donc l'obtention d'une réponse en courant d'un système soumis à une perturbation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. A partir des courbes obtenues, il est alors possible de déterminer la nature et la concentration des espèces Ox et Red, mais aussi d'évaluer des paramètres de cinétique électrochimique ou encore de cinétique chimique dans le cas éventuel de réactions chimiques couplées au transfert électronique. L'instrument de travail utilisée dans notre étude est l'appareil PARSTAT 4000 Potentiostat/Galvanostat/EIS Analyzer **figure (II-5)** ci-dessous



Figure II.5 : PARSTAT 4000 Potentiostat/Galvanostat/EIS Analyzer.

Chapitre II Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

II.2.5.2.2 La méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de distinguer les divers processus (réaction de transfert de charge, adsorption, transport de masse...) d'une réaction globale lorsqu'elles ont des constantes de temps suffisamment différentes.

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse en courant ou en potentiel selon le type de régulation potentiostatique ou galvanostatique d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale, le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation [12].

L'impédance peut être présentée dans le plan de Nyquist : coordonnées cartésiennes : partie imaginaire en fonction de la partie réelle en utilisant la même échelle (axes orthonormés).

$$-Z_{Im}(\omega) = f(Z_{Re}(\omega))$$

Bibliographie

- [1]. Cristian PERCA, « Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-a}$ (où $a = 0$ et $0,5$) », thèse doctorat, Université Paris XI, (2005).
- [2]. A. Aydi, « Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M= Ba, Ca) » thèse doctorat, Université Bordeaux 1, (2005).
- [3]. A. Halilouche, « Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ », thèse de magister Université de Mohamed Kheider Biskra, (2015).
- [4]. B. V. Tilak, R.S.Y. Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry », Ed Plenum press New York (1982).
- [5]. A. Benhaicha, « Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ », thèse doctorat, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2018).
- [6]. U.D. Altermatt and I. D. Brown, *Acta Cryst.*, A,34,1987.
- [7]. O. Ben Mya, « Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ », thèse doctorat, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2015).
- [8]. J. P. Eberhart, *Structural and Chemical Analysis of Materials*, John Wiley and Sons, (1991).
- [9]. I. Artaki, T. W. Zerda and J. Jonas. Solvent effects on the condensation stage of the sol gel process, *J. Non-Cryst. Sol.* 81 (1986) 381-395.
- [10]. R. Ran, X. Wu, D. Weng, *J. Alloys Compd.* **169**, 414 (2006).
- [11]. Van der Pauw, L. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13:1-9, (1958).
- [12]. R. Leila, « Convection par gradient de susceptibilité magnétique. Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer », Thèse de doctorat, Université de Reims, (2007).

III.1 Introduction

Différentes poudres précurseurs de nickelate de lanthane dopé à l'Argent ont été préparées par chimie douce et calcinés à 750°C. Ces précurseurs conduisant aux oxydes mixtes à structure pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ni Ag}_x \text{O}_3$ ($x=0.05 ; 0.10$) ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). Enfin on a étudié le comportement électrochimique des oxydes synthétisés par voltammétrie cyclique.

III.2 Préparation des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ni Ag}_x \text{O}_3$

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Ni Ag}_x \text{O}_3$ ($x = 0.5 ; 0.10$) comme le montre la Figure III.1. Elle est basée sur l'ajout de l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stœchiométriques de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BIOCHEM), et AgNO_3 (BIOCHEM), et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (JANSEN CHIMICA) sont dissoutes dans de l'eau distillée. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 90-100°C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel).

On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 5 heures dans un four électrique (Pyrolabo) à différentes températures de calcination : 750°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

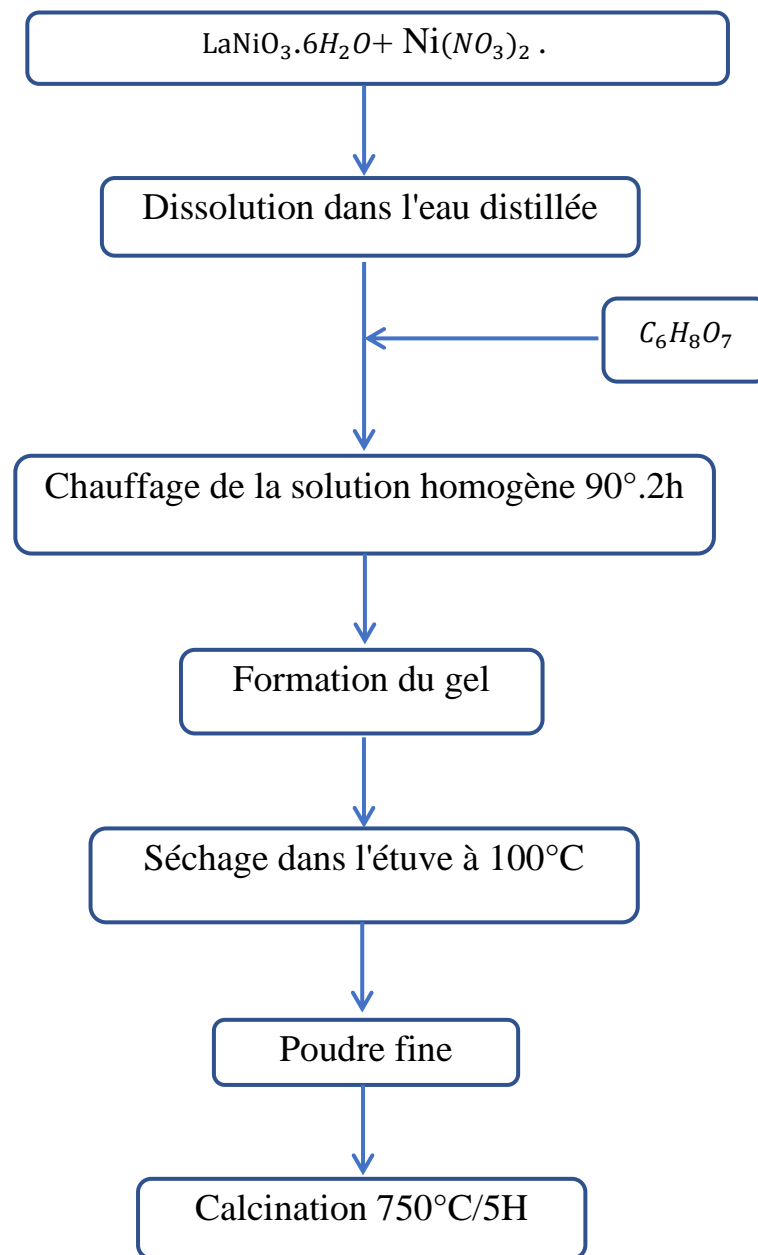


Figure III.1 : Organigramme de synthèse des oxydes $La_{1-x}Ni_xAg_xO_3$.

III.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

L'échantillon a été caractérisé par la technique de la diffraction des rayons X (DRX). Le rayonnement est produit par une anticathode de cuivre Cu ($\lambda_{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$).

Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur domaine angulaire compris entre $20-80^\circ$ (2θ).

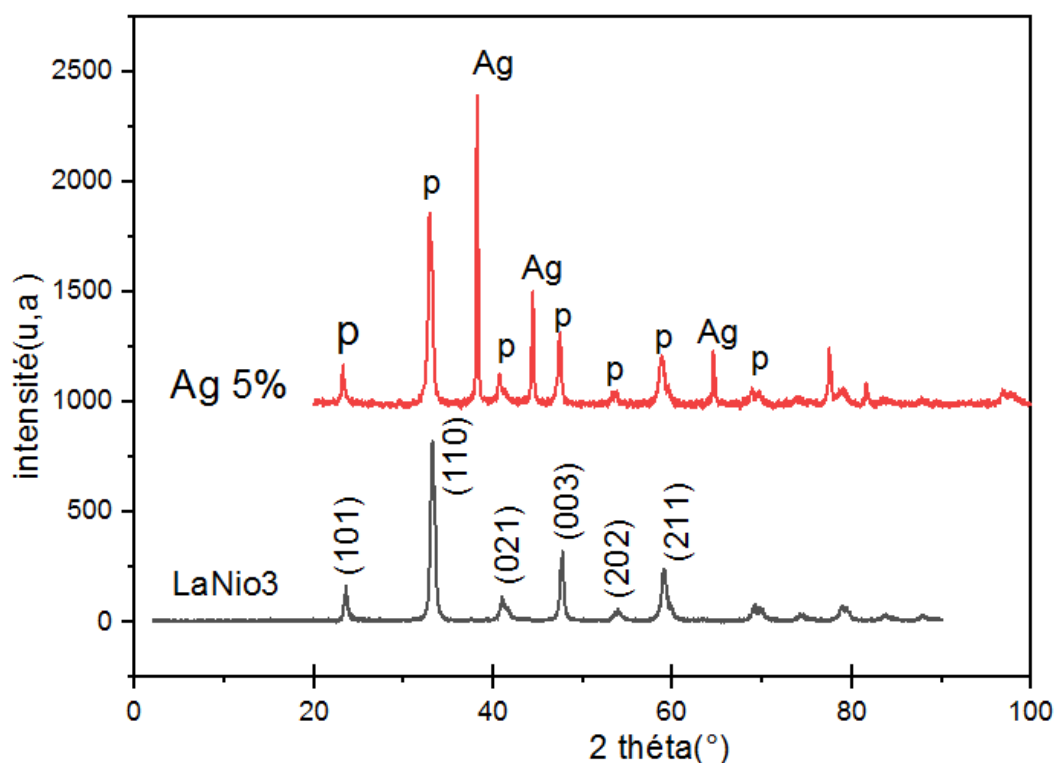


Figure III.2 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyde $\text{La}_{0,95}\text{NiAg}_{0,05}\text{O}_3$.

Les spectres présentés sur la (Figure III.2) permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par la méthode sol-gel des échantillons non dopé LaNiO_3 et dopé avec 5% Ag, calcinés à 750°C à l'air.

D'après la comparaison entre le spectre de LaNiO_3 de la structure rhomboédrique, de groupe d'espace R ; les paramètres $a=b= 5,410$ et $c= 6.5640 \text{ \AA}$ et le spectre de LaNiO_3 dopé on observe l'existence des pics d'Argent.

Elle montre la formation d'une structure composite de la phase pérovskite LaNiO_3 de la structure rhomboédrique avec l'argent de structure cubique.

III.4 Etude de comportement électrochimique des poudres

III.4.1 Introduction

Une étude électrochimique a été réalisée en reposant sur les méthodes électrochimiques décrites au chapitre II. Les résultats de cette étude ont permis préciser le comportement électrochimique de l'oxyde.

Dans l'étude présentée ici, des composées de solution solide du système $\text{La}_{1-x}\text{NiAg}_x\text{O}_3$ et ($x=0.05 ; 0.10$) ont été élaborées par la méthode sol-gel afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans le milieu KOH.

III.4.2 Dispositif expérimental

L'étude électrochimique a été réalisée avec des électrodes de travail d'oxydes $\text{La}_{1-x}\text{NiAg}_x\text{O}_3$ ($x=0.05 ; 0.10$) préparées par peinture sur un support de nickel de dimensions $1 \times 1 \text{ cm}^2$.

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante (25°C) dans une cellule Metrohm à trois électrodes, à l'aide d'un potentiostat Voltalab 40 de marque PGZ 301, l'interface est pilotée par ordinateur.

Electrode de travail : c'est l'oxyde mixte $\text{La}_{1-x}\text{NiAg}_x\text{O}_3$ ($x=0.05 ; 0.10$). La poudre d'oxyde est mise en suspension dans un solvant dichlorométhane content 1% de polystyrène en masse. Par pinceau, on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur un support de nickel d'une surface de 1 cm^2 , l'électrode est ensuite séchée. Pour effectuer les tests électrochimiques, le contacte avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

Electrode de référence : c'est une électrode de ($\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}$) saturé son potentiel est de 0.197 V . Electrode auxiliaire : assure le passage du courant dans la pile et sa mesure. Les solutions électrolytiques : sont constituées d'une solution de KOH (1M).

Avant d'effectuer des mesures voltammétrique à balayage linéaire (LSV) et EIS la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz (azote) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

III.4.3 Mesures électrochimiques

III.4.3.1 Voltampérométrie à balayage linéaire (LSV)

Les résultats des voltammogrammes à balayage linéaire du potentiel LSV des trois échantillons calcinés à 750 °C pendant 6h à une vitesse de balayage 50 mV/s sont représentés sur la figure suivante :

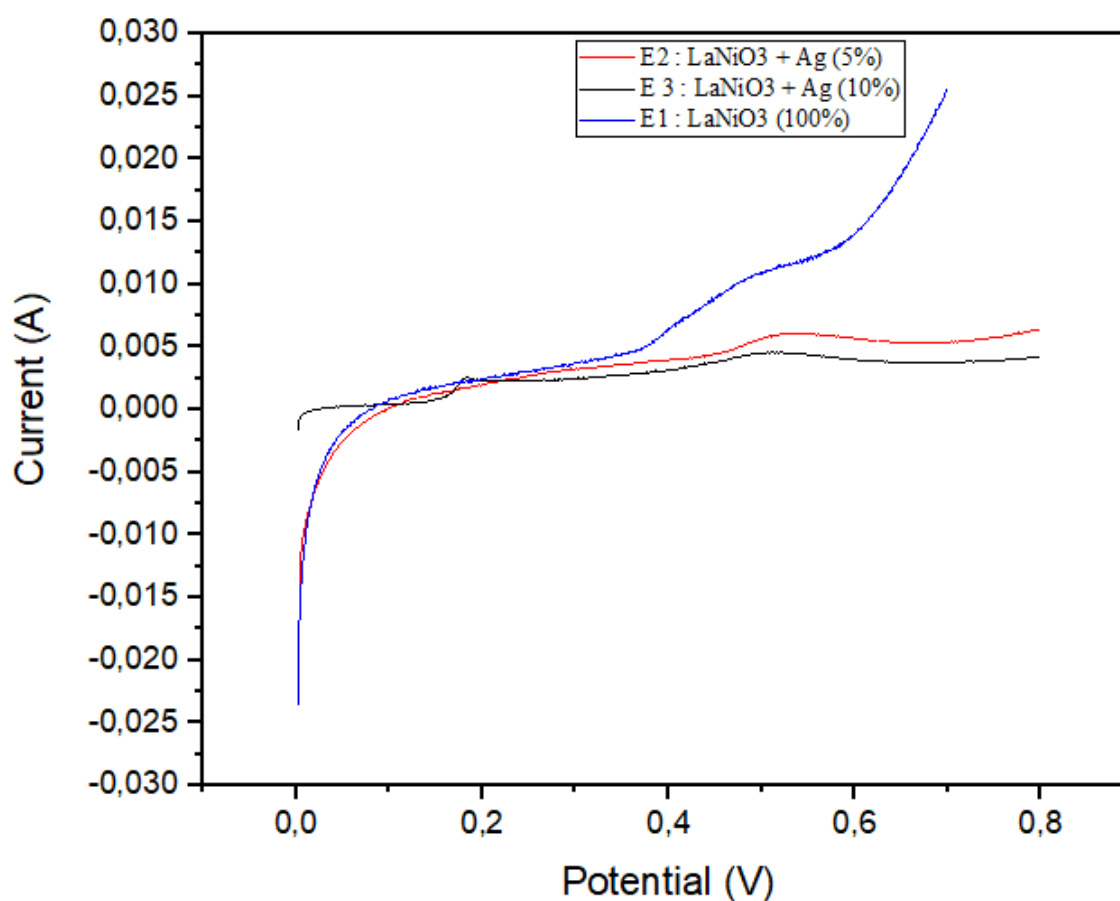


Figure III.3 : Voltampérométrie à balayage linéaire des échantillons.

On note que sur ces courbes la nature de voltampérométrie est presque la même pour tous les échantillons.

Un seul pic anodique entre $450 \text{ mV} \leq E_{pa} \leq 600 \text{ mV}$ est observé avant le début de dégagement d'oxygène. Ces pics qui correspondent probablement au couple Ni (II)/Ni (III) sont dus au contact support nickel et électrolyte [1].

Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH⁻ sont électro-adsorbés sur les sites actifs Ni (II) du substrat avant l'évolution de l'oxygène. Le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives peut être attribuée aux interactions synergiques entre le nickel métal et les films d'oxydes [2].

La densité de courant i à un potentiel de 0.64 V pour les trois échantillons sont regroupés dans le tableau suivant :

| Echantillon | La densité de courant i (A) |
|---|-------------------------------|
| Echantillon 1 LaNiO ₃ (100%) | 0.0176 |
| Echantillon 2 LaNiO ₃ + 5% Ag | 0.0050 |
| Echantillon 3 LaNiO ₃ + 10% Ag | 0.0025 |

Tableau III.1 : Densité de courant pour les différents échantillons à 0.64 V.

On remarque que l'échantillon E1 de structure pérovskite fournit la densité i la plus élevée par comparaison avec l'échantillon E3 de structure rhomboédrique et l'échantillon E2 composite. Ce résultat est probablement due à l'importance contribution des lacunes d'oxygène et le degré d'oxydation du nickel Ni²⁺/Ni³⁺ dans l'échantillon E1 par rapport à E2 et E3 ou la contribution de ces deux paramètres qui devienne plus faible.

Un résultat similaire sur hcp-Ni@NC et fcc-Ni@NC [3]. Il a été montré que que l'électroactivité de hcp-Ni@NC est meilleure que celle de fcc-Ni@NC, indiquant l'effet de la structure cristalline de ces matériaux sur leur propriétés catalytique intrinsèques probablement due aux arrangements atomiques différentes et structures électroniques [4].

Ensuite on a tracé les diagrammes de Nyquist pour ces échantillons et qui sont représentées dans la (**figure III.4**).

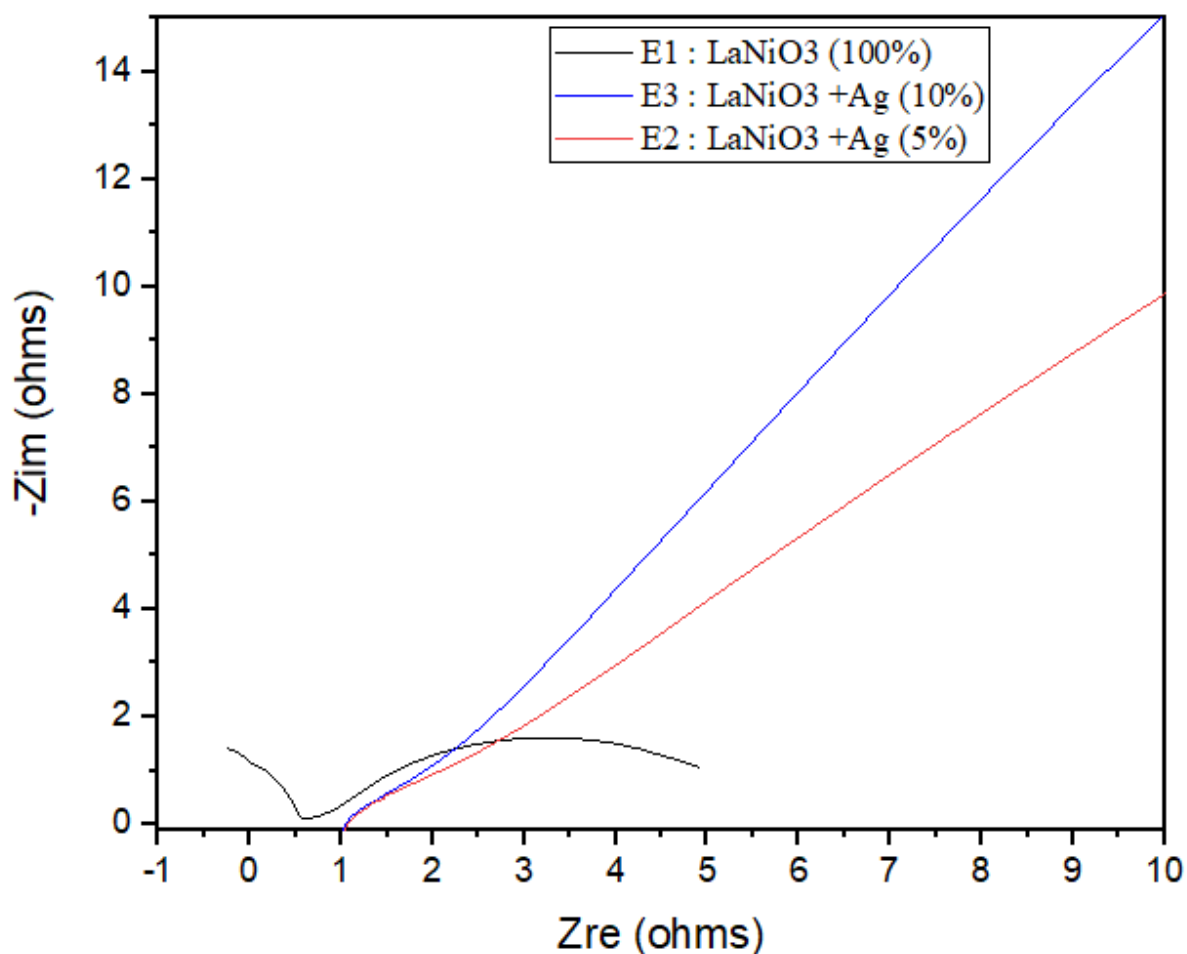


Figure III.4 : Les courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique des 3 échantillons.

On observe 2 demi-cercles pour E1 et un seul demi-cercle pour les 2 autres. Le premier correspond à l'électrolyte et le second à l'électrode. On remarque que la résistance de l'électrolyte est presque la même dans les 3 cas entre 0.5 et 1 ohm.

Pour le demi-cercle correspondant à l'électrode la résistance suit l'ordre suivant : $R_{E1} < R_{E2} < R_{E3}$ qui s'accordent bien avec les résultats LSV.

Bibliographie

- [1]. Singh RN, Madhu, Awasthi R, Tiwari SK (2009) Iron molybdates as electrocatalysts for O₂ evolution reaction in alkaline solutions. *Int J Hydrog Energy* 34:4693-4700.
- [2]. Singh RN, Madhu, Awasthi R, Sinha ASK (2009) Electrochemical characterization of a new binary oxide of Mo with Co for O₂ evolution in alkaline solution. *Electrochim Acta* 54:3020-3025.
- [3]. C. Wang, Y. Wang, H. Yang, Y. Zhang, H. Zhao, Q. Wang, *small*, 2018, 14 (40) 1802895 (1).
- [4]. W. Zhan, J. Wang, H. Wang, J. Zhang, X. Liu, P. Zhang, M. Chi, Y. Guo, G. Lu, S. Sun, S. Dai, H. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 8846.

Conclusion

Dans cette étude, notre contribution a porté sur la synthèse par la méthode sol- gel, la caractérisation physicochimiques et l'étude du comportement électrochimique, de quelques poudres ayant une structure pérovskite de formule générale $\text{La}_{1-x}\text{NiAg}_x\text{O}_3$ ($x=0.05 ; 0.10$).

Les échantillons préparés calcinés à $750\text{ }^\circ\text{C}$, ont été caractérisés par plusieurs techniques (DRX, voltammétrie linéaire (LSV, EIS). Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- L'étude par diffraction des rayons X, nous a montré la formation d'une structure composite de la phase pérovskite LaNiO_3 de la structure rhomboédrique avec l'argent de structure cubique.
- L'étude de comportement électrochimique réalisée sur des électrodes à base d'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{NiAg}_x\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.10$) a montré que :

L'échantillon de la structures pérovskite (LaNiO_3) fournit la densité de courant i la plus élevée par rapport avec les échantillons de structure composite ($\text{LaNiO}_3 + 5\text{Ag}\%$, et $\text{LaNiO}_3 + 10\text{Ag}\%$).

Résumé :

Les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{NiAg}_x\text{O}_3$ ($x=0.05 ; 0.10$) de type pérovskite ont été préparés par la méthode de sol-gel pour déterminer l'effet de la substitution de lanthane par l'argent sur les propriétés de ces oxydes. Les spectres de diffraction des rayons X montrent la formation d'une structure composite de la phase pérovskite LaNiO_3 de la structure rhomboédrique avec l'argent de structure cubique. L'étude électrochimique par voltammétrie linéaire (LSV et EIS) montre que l'échantillon non dopé LaNiO_3 de structure pérovskite fournit la densité i est la plus élevée que l'échantillon dopé avec 10% Ag de structure rhomboédrique et l'échantillon dopé avec 5% Ag composite.

Abstract:

The $\text{La}_{1-x}\text{NiAg}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05; 0.10$) perovskite-type oxides were prepared by the sol-gel method to determine the effect of the substitution of lanthanum by silver on the properties of the oxide, the spectra diffraction tests show the formation of a composite structure of the perovskite phase LaNiO_3 of the rhombohedral structure with the cubic structure silver, The electrochemical study by linear voltammetry (LSV and EIS) shows that the undoped sample LaNiO_3 of perovskite structure provides the current density “I” is higher than the sample spiked with 10% Ag of rhombohedral structure and the sample spiked with 5% Ag composite.

ملخص :

تم تحضير الأكاسيد من نوع البيروفسكيت , $\text{La}_{1-x}\text{NiAg}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05; 0.10$) بطريقة محلول –هلامي من أجل تحديد أثر استبدال لانتان بالفضة على خصائص هذه المركبات تمت معالجتها بواسطة انعكاس الأشعة السينية التي تشير الى تكوين بنية مركب من البيروفسكيت LaNiO_3 لبنية rhomboédrique مع الفضة ذات البنية المكعبة تظهر الدراسة الكهروكيميائية عن طريق قياس الفولتمتر الخطي (LSV et EIS) أن العينة LaNiO_3 بدون إضافة توفر كثافة كهربائية أعلى من العينتين مضاف اليهما نسبة من الفضة 5%,10% على الترتيب .