

**Université Mohamed Khider de Biskra**



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de l'Environnement  
Département des Sciences de la Matière

# **MÉMOIRE DE MASTER**

Domaine des sciences de la matière  
Filière de Chimie

Spécialité Chimie matériaux

**Présenté et soutenu par :**

**SOUMIA HAZRECHE & TORKIA BOUNOUA**

---

**Etude électrocatalytique d'un matériau pérovskite**

**LaCuO<sub>3</sub>**

---

**Jury :**

Dr	OMRI MAHMOUD	PROF	Université de Biskra	Encadreur
Dr	DAOUD ISMAIL	MCA	Université de Biskra	Président
Dr	BOUNAB KARIMA	MCA	Université de Biskra	Examineur

**Année universitaire : 2020-2021**



# *Remerciement*

**Tout d'abord, nous remercions Allah tout puissant, clément et miséricordieux, pour nous avoir donné le courage et la santé d'accomplir ce travail.**

**Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de chimie, Département de sciences de la matière, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Mohamed Kheider "Biskra". Nous tenons à remercier tout premièrement Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a donné durant toutes ces longues années.**

**Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.**

**En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Mr : Mahmoud Omari, son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.**

**Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.**

**Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragées aux cours de la réalisation de ce mémoire.**

**Merci à tous et à toutes**

# *Dédicace*

*Nous dédions ce travail :*

*A nos parent ;*

*A nos frères et sœurs ;*

*A nos amies et collègues et bons moments passés ensemble ;*

*Et à tous ceux comptent chers à nos cœurs ;*

*Hazreche Soumia*

*Bounoua Torkia*



## *Résumé*

La synthèse et l'étude des propriétés des oxydes mixtes pour la mise en forme de nouveaux matériaux d'électrode à oxygène dans les générateurs électrochimiques (piles à combustibles, batteries Métal / O<sub>2</sub>) a été réalisées. Dans ce travail nous aborderons l'étude de l'effet des conditions de synthèses (température) sur les propriétés physicochimiques de l'oxyde mixte LaCuO<sub>3</sub>. Les échantillons d'oxyde ont été préparés par voie sol-gel et calcinées à différentes températures. La structure pérovskite de ces composés a été confirmée par et par spectroscopie infrarouge IR et UV-Vis. Ainsi l'étude du comportement électrochimique montre que l'électrode calciné à haute température présente la meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement de l'oxygène, et des réactions d'oxydation.

**Mots clés :** LaCuO<sub>3</sub> ; Pérovskite ; synthèse sol-gel ; Analyse spectroscopie IR et UV-Vis ; Propriétés électrochimiques.

## *Liste des figures*

Figure I.1: Deux façons de représenter la structure pérovskite	4
Figure I.2: Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite $ABO_3$	4
Figure I.3: maille élémentaire de la pérovskite simple cubique $ABO_3$ (Origine en A et en B).	5
Figure I.4: Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	6
Figure I.5: Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique $ABO_3$ aux rayons ioniques	7
Figure I.6: Schéma des lacunes et des défauts interstitiels	11
Figure I.7: Schéma de défaut interstitiel substitutionnel	12
Figure I.8: Défauts d'anti-site	12
Figure I.9: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB	13
Figure I.10: (a) Représentation de la structure type pérovskite et ses séquences d'empilement (b).	16
Figure I.11 : Schéma des bandes d'un semi-conducteur	17
Figure I.12: Le principe de fonctionnement d'une pile SOFC	22
Figure II.1: Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel	26
Figure II.2: Le principe de la loi de Bragg	30
Figure II.3: Le principe du diffractomètre à poudre	31
Figure II.4: La diffractomètre de rayons X	32
Figure II.5: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	33
Figure II.6: Présentation de l'appareil infrarouge	34
Figure II.7: Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.	35
Figure II.8: Spectromètre UV-Visible	36
Figure II.9: Appareil Linseis STA PT1600	37
Figure II.10: Schéma de la cellule utilisée pour les mesures électrochimiques	38
Figure II.11: allure générale d'un voltammogramme	40
Figure II.12: Voltalab 40 PGZ 301	40
Figure II.13: Evolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant	41
Organigramme III.1 : les différentes étapes de synthèse sol-gel	44
Figure III.1 : Spectre infrarouge du précurseur et de l'oxyde $LaCuO_3$	45
Figure III.2 : Spectre UV-Vis du précurseur et l'oxyde $LaCuO_3$	47
Figure III.3 : Voltammétrie linéaire de l'oxyde $LaCuO_3$ à différentes températures de calcination.	49

## *Liste des tableaux*

Tableau I.1: Propriétés typiques d'oxydes pérovskites	15
Tableau I.2: Différents types de piles à combustible	20
Tableau II.1: Étude comparatif des différentes méthodes de synthèse	28
Tableau III.1 : Les quantités des précurseurs utilisé pour la synthèse de la pérovskite LaCuO <sub>3</sub> .	45
Tableau III.2 : Effet de la température de calcination sur la densité de courant i.	49

# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des organigrammes

Introduction générale

1

Référence bibliographique

## Chapitre I: Etudes bibliographique

I. Généralités sur les oxydes a structure Pérovskite.....	3
I.1. Structure pérovskite idéale.....	3
I.2. Distorsions de la structure idéale.....	5
I.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	6
I.3.1. Pérovskite tétragonale.....	9
I.3.2. Pérovskite Rhomboédrique.....	9
I.3.3. Pérovskite Orthorhombique.....	9
I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	10
I.3.5. Polymorphisme.....	10
I.4. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite.....	10
I.5. Défauts dans la structure pérovskite.....	11
I.5.1. Description des défauts dans les cristaux.....	11
I.5.2. Défauts ponctuels.....	11
I.5.3. Association des défauts ponctuels.....	13
I.5.4. Représentations des défauts ponctuels.....	13
I.5.5. Mécanisme de la diffusion des défauts.....	14
II. Propriétés des matériaux pérovskites.....	14
II.1. Empilement des plans dans la structure pérovskite.....	15
II.2. Propriétés électriques des pérovskites.....	16
II.3. Propriétés catalytiques des pérovskites.....	18
II.4. Le pérovskite LaCuO <sub>3</sub> .....	18
III. Pile à combustible.....	19
III.1. Principe de fonctionnement.....	19
III.2. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC).....	21
III.2.1. Le principe de fonctionnement.....	21
III.3. Les conducteurs.....	23

Référence bibliographique

## Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

I. Méthode de synthèse.....	24
I.1. Synthèse par voie solide (céramique).....	24
I.2. La synthèse par la method humide.....	25
I.2.1. La méthode sol _ gel.....	25
I.2.1.1. Principes physicochimiques de la méthode sol_gel.....	25
I.2.2. Méthode de co-précipitation d'hydroxydes.....	26
I.2.3. La méthode de combustion.....	27
I.3. La comparaison entre ces méthodes.....	28
II. Méthodes de caractérisations.....	28
II.1. Diffraction des rayons x.....	28
II.1.1. Principe de diffraction des rayons X.....	29
II.1.2. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre.....	31



II.1.3. Appareillage.....	32
II.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	32
II.2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge .....	33
II.2.2. L'analyse des spectres infrarouges .....	33
II.2.3. Appareillage .....	33
II.3. Spectroscopie UV-Visible.....	34
II.3.1. Principe.....	34
II.3.2. Appareillage .....	35
II.3. Analyses Thermique (ATD) et (ATG).....	36
III. Techniques électrochimiques expérimentales	37
utilisées.....	
III.1.Le montage expérimental utilisé .....	37
III.2. La cellule électrochimique de mesure .....	38
III.3. Les électrodes .....	38
III.4. Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé.....	39
III.4.1.Etude par voltammétrie cyclique à Balayage.....	39
III.4.2.Etude par Chronoampérométrie.....	41
Référence bibliographique	
<b>Chapitre III: Résultats et discussions</b>	
III.1.Introduction .....	42
III.2. Préparation de l'oxyde LaCuO <sub>3</sub> par voie sol-gel .....	42
III.3.Caractérisation structural des poudres LaCuO <sub>3</sub> .....	45
III.3.1.Spectroscopie infrarouge.....	45
III.3.2. Spectroscopie UV- Visible .....	47
III.4. Etude électrochimiques .....	48
III.4.1.Introduction .....	48
III.4.2.Etude par voltammétrie linéaire.....	48
Référence bibliographique	
<b>Conclusion générale</b> .....	50
<b>Résumé</b>	



# INTRODUCTION



## Introduction

La structure pérovskite, de formule générale  $ABO_3$ , fait partie des structures de base en chimie du solide. Sa relative simplicité ainsi que les multiples substitutions chimiques possibles sur les sites A, B et O font de ce type structural l'un des plus importants et des plus étudiés par les cristallographes. Les matériaux appartenant à ce type structural ou ses dérivés ont un vaste domaine d'applications en tant que matériaux fonctionnels électroniques et magnétiques.

Catalytiques dans divers champs d'applications et une stabilité thermique élevée sont considérés comme de catalyseurs potentiels en substitution aux métaux nobles tels que le platine et le palladium [1,2].

De nombreux travaux ont montré que la taille, la morphologie, la texture et la non-stœchiométrie des poudres jouent un rôle très important sur les propriétés intrinsèques des ces matériaux [3,4]. La méthode classique de synthèse dite sèche offre l'avantage d'être simple et peu onéreuse mais nécessite plusieurs traitements à température élevée pour arriver à homogénéiser le produit. Malgré cela les matériaux obtenus ont de grandes tailles de grains et de faibles surfaces spécifiques [5]. Pour ces raisons nous avons opté pour une méthode de synthèse qui est souvent utilisée dite méthode de chimie douce ,(méthode aux-citrates).

A l'heure actuelle, les piles à combustibles des oxydes solides opèrent à l'hydrogène ou à des hydrocarbures, principalement le méthane, partiellement ou complètement converties en gaz de synthèse. Les nouvelles anodes doivent répondre à des critères : elles doivent être stables dans les milieux réducteurs, être compatibles chimiquement avec l'électrolyte, être de bons conducteurs ionique et électronique et posséder de très bonnes activités catalytiques et électro-catalytiques.

Dans les piles à combustible la distribution et la taille des pores jouent un rôle significatif dans la perméabilité de l'oxygène gazeux aussi bien dans la réduction de l'oxygène en ions [2]. L'homogénéité de ces oxydes est un autre aspect qui nécessite d'être étudié pour prédire le produit de réaction quand l'interaction a lieu avec l'électrolyte solide. Ces caractéristiques dépendent des conditions opératoires mais sont difficilement contrôlables dans les processus de synthèse conventionnels basé sur la diffusion des composantes à l'état solide à haute température.

## Introduction générale

---

Notre travail consiste alors à étudier les études électrocatalytiques d'un matériau pérovskite.

Ce travail se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives aux oxydes mixtes de type pérovskite, ainsi que leurs propriétés électrochimiques et un rappel sur les électrodes à oxygène.
- Le deuxième chapitre a fait l'objet des techniques expérimentales : méthodes de préparation des oxydes mixtes, les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques (IR, UV-Vis et ATG-ATD) et la description du montage expérimental utilisé pour la partie électrochimique.
- Le troisième chapitre a porté sur la synthèse et la caractérisation d'un matériau pérovskite  $\text{LaCuO}_3$  par la méthode sol-gel. Cette partie (Chapitre 3) a pour but de décrire la voie de synthèse utilisée pour l'obtention des nanopoudres, et aussi de caractériser les composés après synthèse. Plusieurs techniques expérimentales ont été mises en œuvre (Absorption infrarouge (FTIR) et UV-Vis), ainsi que l'étude du comportement électrochimique des oxydes par voltammétrie cyclique pour trois températures 600, 700 et 800 °C.

A la fin, une conclusion générale relative à l'ensemble de ce travail

## *Référence bibliographique*

---

### **Référence :**

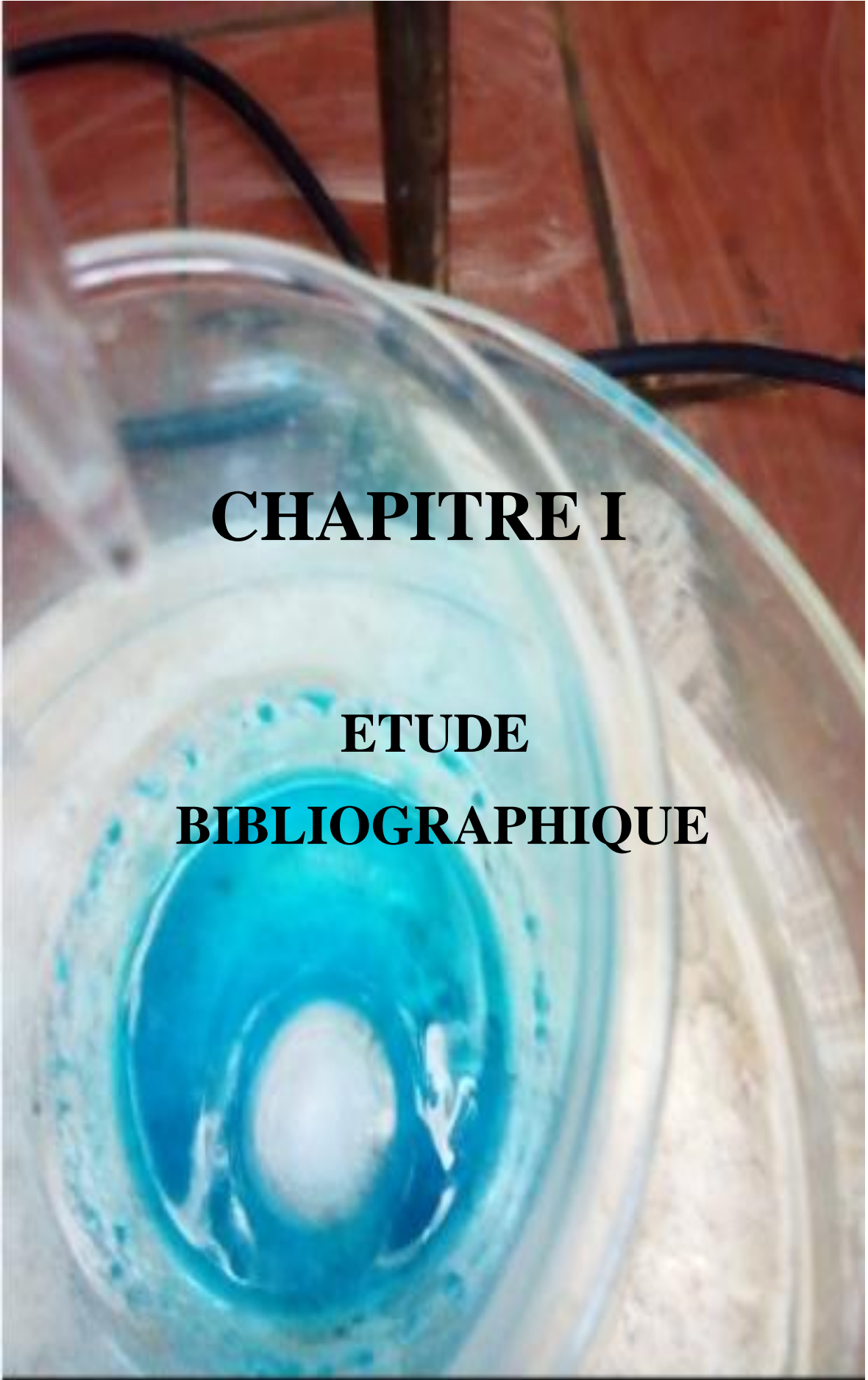
[1] R.L. Garten, R.A. Dalla Betta, J.C. Schlatter, in : G. Ertl, H. Knozinger, J. Wertkamp , Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol.4, VCH, Weinheim, Germany, (1998).

[2] L.Simonot, F. Garin, G. Maire, Appl. Catal. B 11 (1997) 167.

[3] P. Barbero, J. A. Gamboa, L.E. Cadus, Appl. Catalys. B, 65 (2006).

[4] L.P. Rivas-Vasquez, J.C. Rendon-Angeles, J.L. Rodriguez-Galicia, C.A. Gutiérrez Chavarria, J.J. Zhu, K. Yanagisawa, J. Europ. Ceram. Soc., 26(2006) 81-88.

[5] S.Guillemet-Fritsch, P. Alphonse, C. Calmet, H. Coradin, P. Tailhades, A. Rousset, C.R. Chimie 8 (2005) 219-2.



# **CHAPITRE I**

**ETUDE**

**BIBLIOGRAPHIQUE**

## I. Généralités sur les oxydes a structure Pérovskite :

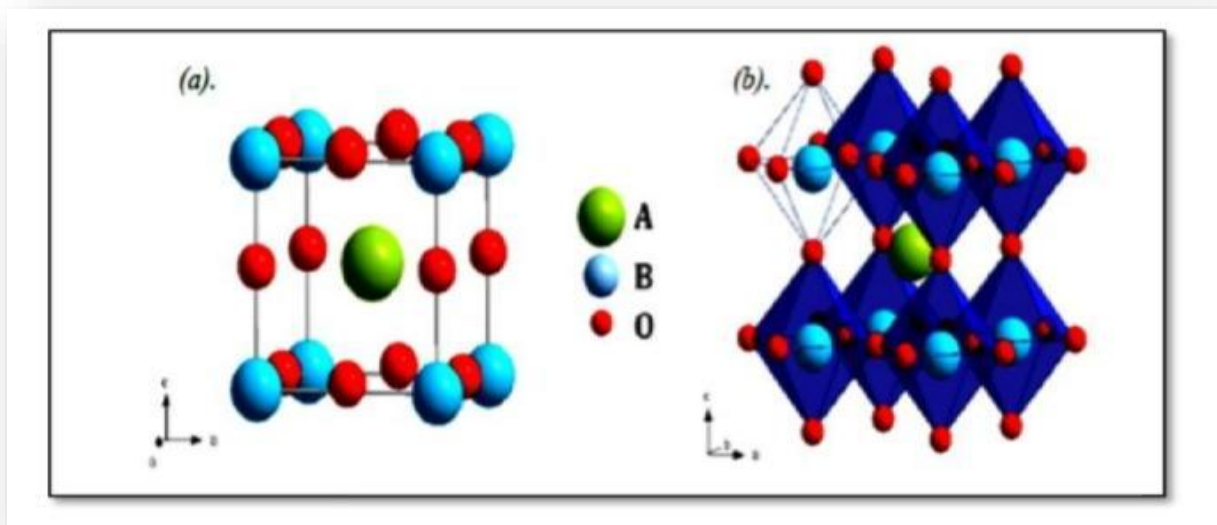
La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  avec une structure cubique simple, mais le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

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition  $\text{ABX}_3$ , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

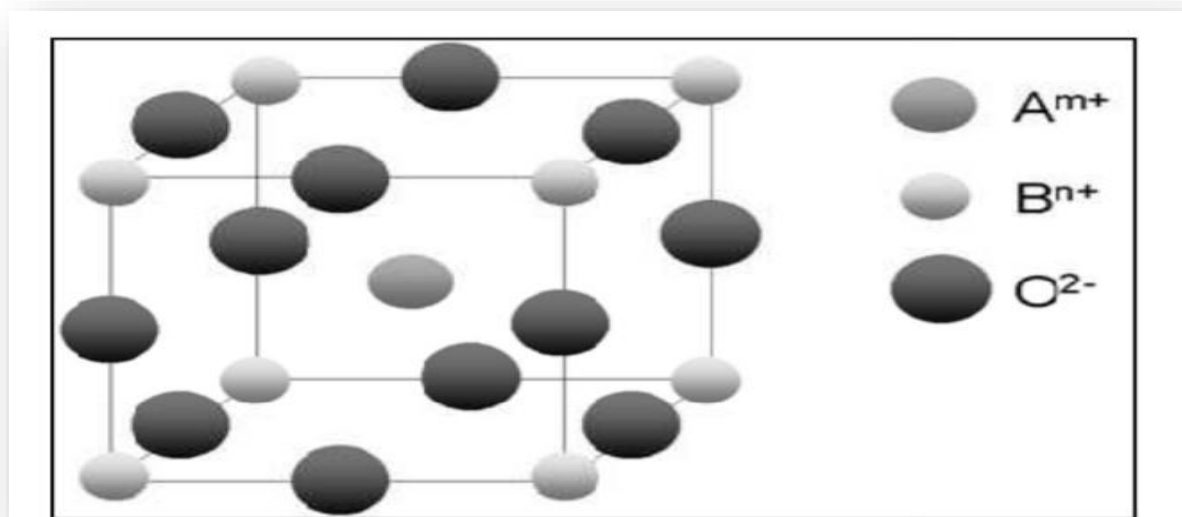
Afin de présenter une introduction générale consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristallographie de ce type structural sera donnée.

### I.1. Structure pérovskite idéale:

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $\text{ABO}_3$ . Sa maille contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  où A représente 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, W, 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:** Deux façons de représenter la structure pérovskite.



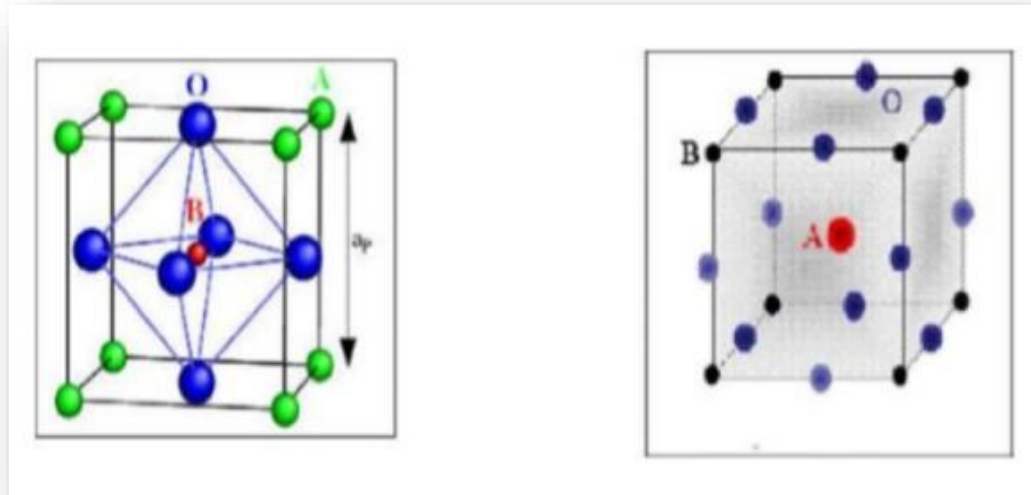
**Figure I.2:** Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite  $ABO_3$ .

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:  $PbTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,  $KNbO_3$ ,...



2- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes: elles constituent les pérovskites complexes:  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ ,  $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ ,...



**Figure I.3:** maille élémentaire de la pérovskite simple cubique  $\text{ABO}_3$  (Origine en A et en B).

### I.2. Distorsions de la structure idéale:

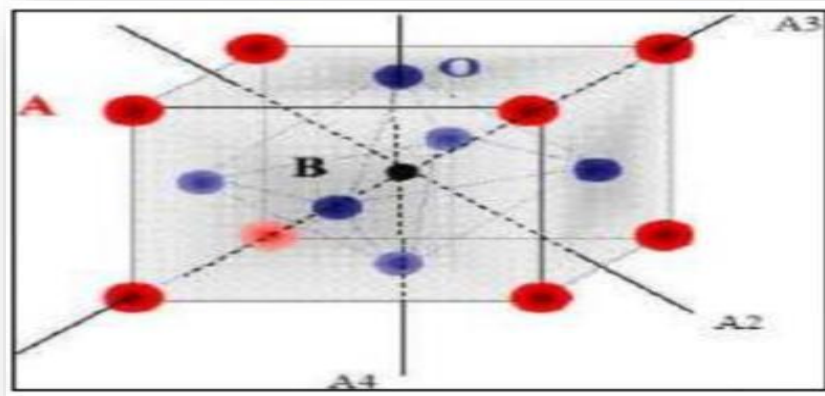
La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres  $\text{BO}_6$ .

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant

(Figure I.4):

- les 3 axes d'ordre 4 (L4) dans la phase quadratique;
- les 6 axes d'ordre 2 (L2) dans la phase orthorhombique;
- les 4 axes d'ordre 3 (L3) dans la phase rhomboédrique;

**Figure I.4:** Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans, l'octaèdre.



Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo-octaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par A [1].

### I.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

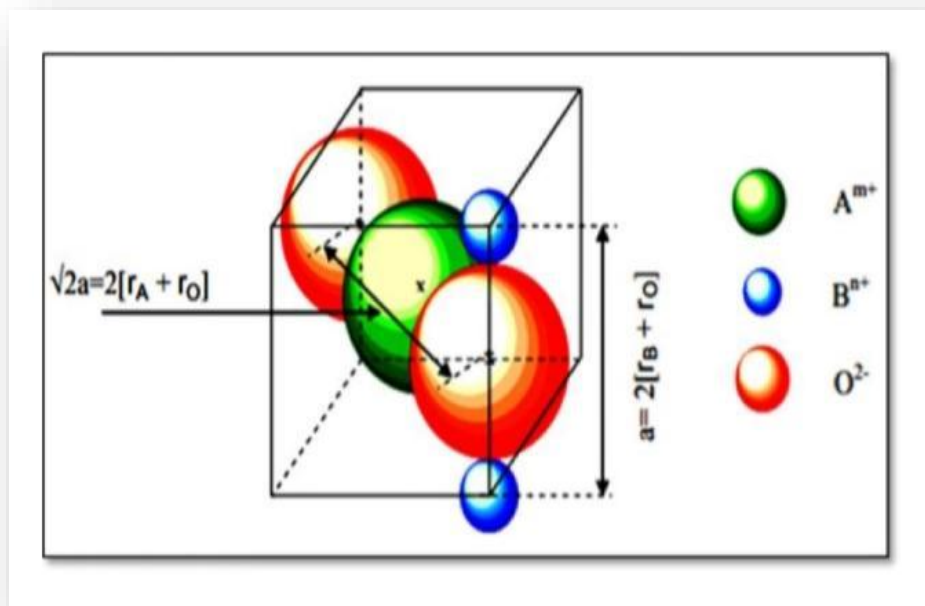
La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs:

**a) Facteur de tolérance t :** Gold Schmidt [1]. A défini un critère dimensionnel, de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures 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

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

pour le facteur de tolérance  $t$  en utilisant les rayons ionique 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  $1,36\text{\AA}$ ;  $0,64\text{\AA}$ ;  $1,40\text{\AA}$ .



**Figure I.5:** Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique  $ABO_3$  aux rayons ioniques [2].

**b) L'ionicité des liaisons anions-cations:** Le caractère ionique d'une composition  $ABO_3$  est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence d'électronégativité:

$$\Delta E = [(X_A - O) + (X_B - O)]^2$$

Ou:

$(X_A - O)$  et  $(X_B - O)$  et sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O,

B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.

Il faut noter que dans notre cas (surtout pour les composés substitués), l'utilisation des rayons ioniques n'est pas vraiment fiable. En fait, pour beaucoup de cations ainsi que d'anions les valeurs de rayons ionique de Shannon et Prewitt représentent un modèle de sphères dures qui n'arrive pas bien prendre en compte tous le facteur qui les influencent comme la distorsion de polyèdres de coordination, la présence des lacunes, la covalence des liaisons ou leur caractère métallique. Les quantités pertinentes dans cette situation sont plutôt les distances interatomiques obtenues par analyse cristallographique du composé.

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 dès lors que  $A^{m+}$  est un cation de la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition, et  $B^{n+}$  un cation de la famille des métaux de transition ou des terres rares. 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 2).

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 [3].

### I.3.1. Pérovskite tétragonale:

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du  $\text{BaTiO}_3$  ferroélectrique à la température ambiante, avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$ . Dans l'iso type  $\text{PbTiO}_3$ , les polyèdres  $\text{TiO}_6$  sont plus tordus que dans  $\text{BaTiO}_3$ , cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et la rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [1].

### I.3.2. 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  $\alpha \sim 60^\circ$ . Ce pendant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha \sim 60^\circ$ . Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$ .  $\text{LaCoO}_3$  a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes se transformant à une autre phase rhomboédrique ( $R3c$  à  $R3$ ), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de  $937^\circ\text{C}$  une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace  $R3$  est maintenu mais l'angle change abruptement de  $60.4$  à  $60.0^\circ$ [2].

### I.3.3 .Pérovskite Orthorhombique:

La structure  $\text{GdFeO}_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est  $P_{bnm}$  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 à la pseudo maille cubique  $a'$  par :  $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$  et  $c \sim 2a'$ .

Dans cette structure les octaèdres de  $\text{FeO}_6$  sont distordus et inclinés [4]. En outre le polyèdre  $\text{GdO}_{12}$  est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4).

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique distordue sont  $\text{NaUO}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$  et un grand nombre de composés de lanthanide de type  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaRhO}_3$ , etc.

### I.3.4 .Pérovskite monoclinique et triclinique:

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

### I.3.5. Polymorphisme:

Comme indiqué précédemment, 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  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

**Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique**

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

La phase  $\text{LaFeO}_3$  d'après la base de données (fichier JCPDS-070-7777) .

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

Pour les systèmes simples d'oxyde  $\text{ABO}_3$ , 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 :  $\text{A}_{1-x} \text{A}_x' \text{BO}_3$ ,  $\text{AB}_{1-x} \text{B}_x' \text{O}_3$ ,  $\text{A}_{1-x} \text{A}_x' \text{B}_{1-y} \text{B}'_y \text{O}_3$ ,  $\text{A}_2 \text{BB}' \text{O}_9$ , etc....

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

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

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [5].

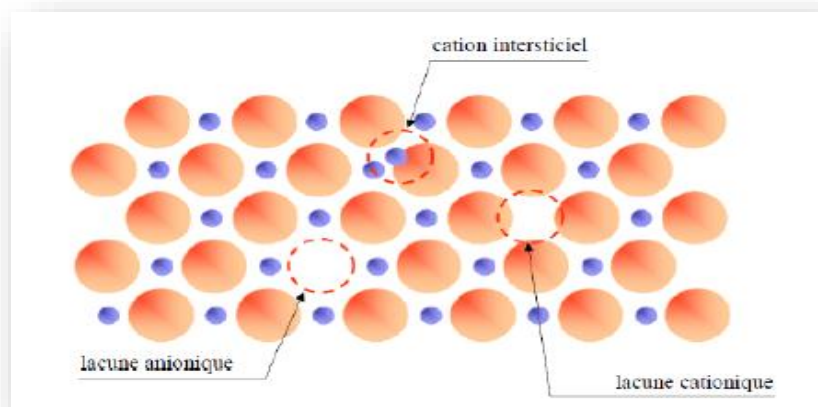
#### I.5.1. Description des défauts dans les cristaux:

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

#### I.5.2. Défauts ponctuels:

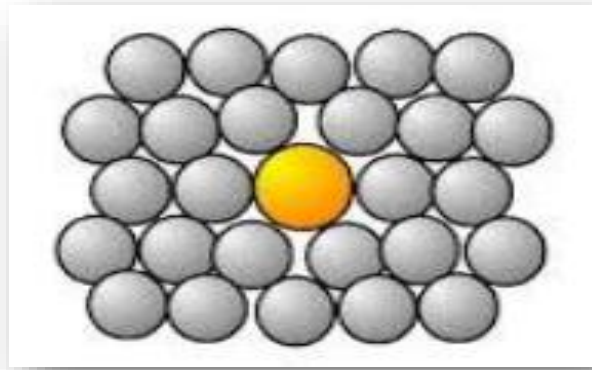
Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts.

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



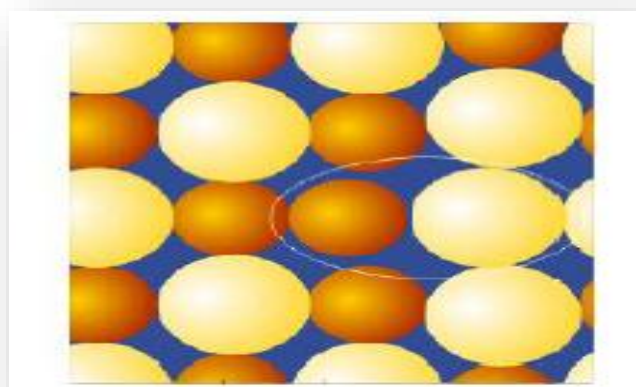
**Figure I.6 :** Schéma des lacunes et des défauts interstitiels.

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



**Figure I.7 :** Schéma de défaut interstitiel substitutionnel.

- **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. 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.

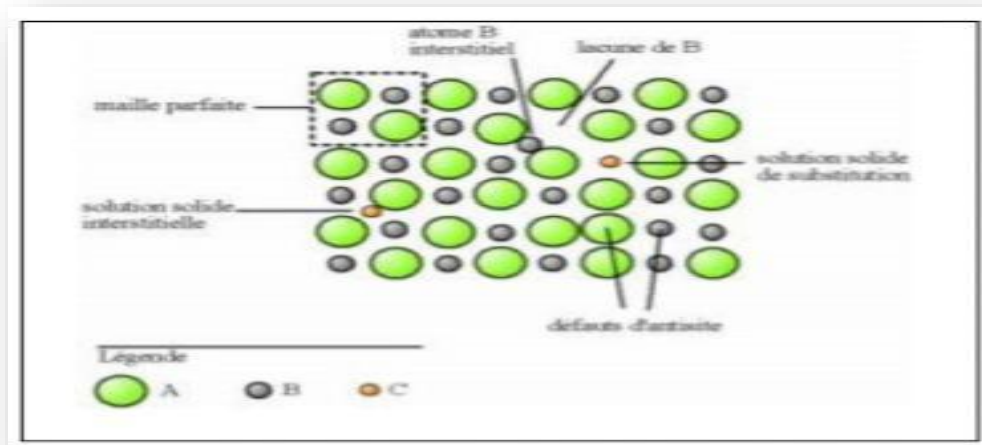


**Figure I.8 :** Défauts d'anti-site.



### I.5.3. Association des défauts ponctuels:

- **Défaut de Schottky:** représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.
- **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.
- **Amas de défauts:** que l'on, peut y avoir des combinaisons plus complexes de défaut :  
Appelle « amas » ou de « complexes ».



**Figure I.9:** Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

### I.5.4. Représentations des défauts ponctuels:

Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de 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  $X^c_y$  avec:

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

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

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

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

## **II. Propriétés des matériaux pérovskites :**

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc., en raison de la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, piézoélectrique et propriétés électro-optique, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz, ...etc. [6,7]. Cependant, les journaux au sujet de leur rendement photocatalytique ont été rarement signalés jusqu'à présent. Parmi les divers photocatalyseurs semi-conducteurs d'oxydes, l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) a été avéré être l'un des matériaux les plus appropriés pour des applications environnementales répandues, en raison de ses exceptionnelles propriétés optiques et électroniques, une forte puissance d'oxydation, de non toxicité, faible coût et à long terme de stabilité contre la photocorrosion

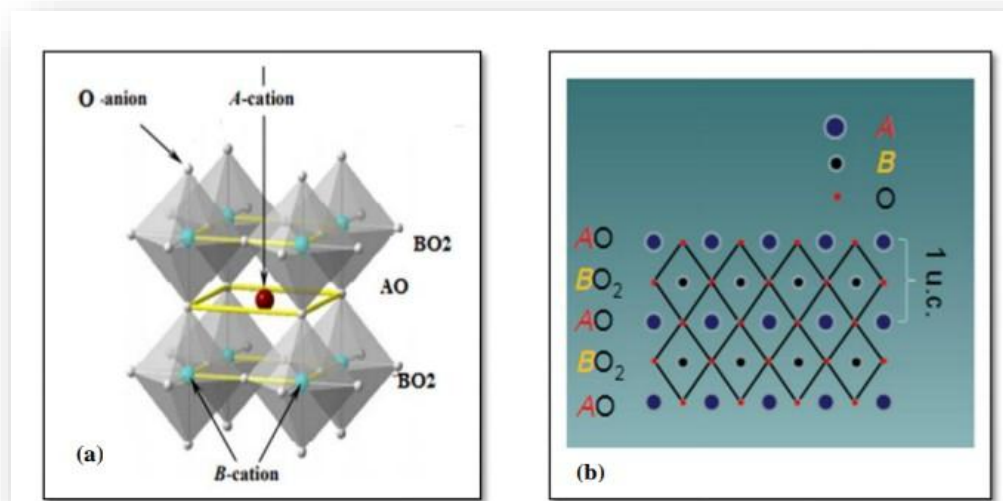
[8,9]. Mais, l'efficacité de l'utilisation de lumière solaire est très faible en raison de la largeur de bande interdite (3,2 eV) de  $\text{TiO}_2$  [9]. Bien que les méthodes de modification diverses sont employées pour améliorer  $\text{TiO}_2$ , la technique de photo catalytique ne peut pas toujours satisfaire les besoins pratiques. Par conséquent, il est intéressant de développer un nouveau type de photo catalyseur. Dong et al. [10] et Yin et al. [11] ont rapporté certains journaux sur l'activité photo catalytique des matériaux pérovskites nouvelles. Comme un important matériau fonctionnel,  $\text{LaFeO}_3$  avec une structure de pérovskite type  $\text{ABO}_3$  typique a de nombreux champs d'application, tels que oxydation catalytique, états de surface électroniques et ces caractères sensibles au gaz [12,13] de structure pérovskite de type  $\text{ABO}_3$ .

**Tableau I.1:** Propriétés typiques d'oxydes pérovskites.

Propriétés typique	Composé typique
Propriété ferromagnétique	$\text{BaTiO}_3$ ; $\text{PbTiO}_3$
Piézoélectricité	$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ; $(\text{Ba},\text{Na})\text{O}_3$
La conductivité électrique	$\text{ReO}_3$ ; $\text{SrFeO}_3$ ; $\text{LaCoO}_3$
Supraconductivité	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_3$ ; $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Ion conductivité	$\text{La}(\text{Ca})\text{AlO}_3$ ; $\text{CaTiO}_3$ ; $\text{La}(\text{Sr})\text{GaMgO}_3$
Propriété magnétique	$\text{LaMnO}_3$ ; $\text{LaFeO}_3$ ; $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$
Propriété catalytique	$\text{La}_0\text{CoO}_3$ ; $\text{LaMnO}_3$ ; $\text{BaCuO}_3$
Electrode	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ; $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$

## II.1. Empilement des plans dans la structure pérovskite :

La structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  peut être considérée comme un empilement perpendiculaire à l'axe c de feuillets de composition AO et  $\text{BO}_2$  [14] (Figure I.7.a) selon:  $\text{AO} + \text{BO}_2 = \text{ABO}_3$ . Ainsi, la séquence d'empilement est : -AO- $\text{BO}_2$ -AO- $\text{BO}_2$ -AO- (Figure I.7.b).



**Figure I.10:** (a) Représentation de la structure type pérovskite et ses séquences d'empilement (b).

## II.2. Propriétés électriques des pérovskites :

Les pérovskites idéales sont des isolants électriques car tous les sites cristallins sont occupés et les fortes liaisons ioniques, c'est-à-dire les forces attractives entre les cations et les anions, immobilisent les atomes et leurs électrons. De ce fait, les électrons ne se propagent qu'avec difficulté dans le réseau cristallin [15]. La conductivité électrique de LaMnO<sub>3</sub> est très faible à température ambiante ( $<10^{-4} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) [16]. Le manganèse trivalent s'oxyde en manganèse tétravalents pour assurer l'électroneutralité dans le matériau lorsqu'on substitue le La<sup>3+</sup> par des éléments alcalino-terreux (Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), ou lorsque l'oxyde La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> est sous stœchiométrique en lanthane [17,18]. La présence du couple rédox Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> conduit à l'augmentation de la conductivité électrique. Ces oxydes peuvent avoir une conductivité ionique par ions oxyde comparable à celle des électrolytes solides connus ( $0,07 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). La figure I. 3 rapporte les courbes publiées par Yamamoto et al. [19] sur une série de composés de structure perovskite

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),

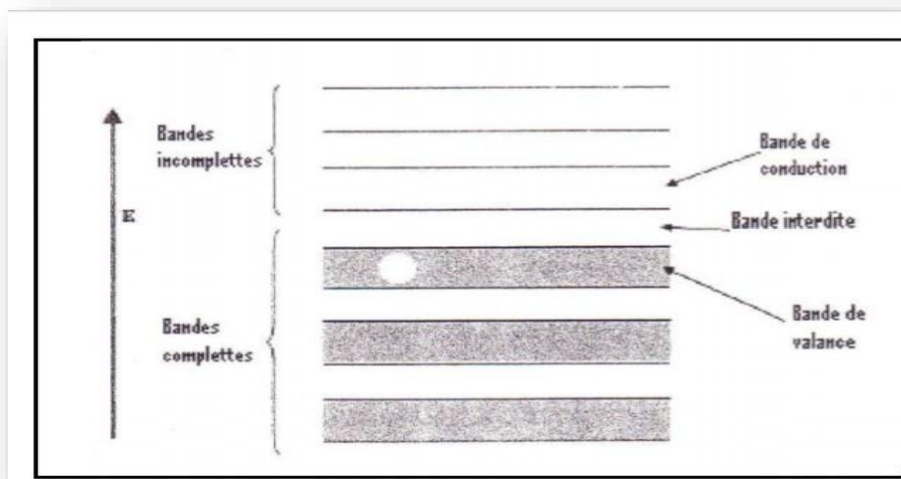
accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

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

1. Semi-conducteurs de type n : les porteurs de charge majoritaires sont des électrons
2. Semi-conducteurs de type p : la conductivité électrique est assurée par les trous positifs

qui correspondent physiquement à des lacunes électriques



**Figure I.11** : Schéma des bandes d'un semi-conducteur.

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

De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux [20]. Elles ont révélé un rôle électro catalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante.

### II.3. Propriétés catalytiques des pérovskites :

Les pérovskites ont été largement étudiées ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [21], notamment, comme des électrocatalyseurs dans les piles à combustibles [22]. Plusieurs études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalin [23,24]. Elles ont révélé un comportement électrocatalytique très important vis-à-vis du dégagement et de réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Notons que ces travaux ont signalé que l'activité catalytique des pérovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes. Récemment, W. S. Kim et al. [25] ont montré que l'activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène des pérovskites  $\text{LaMnO}_3$  calcinées à des températures élevées est meilleure que celle des mêmes composés calcinés à des températures basses. Ils ont lié ce comportement, non seulement à la surface spécifique de ces oxydes, mais aussi à leur cristallinité.

Ainsi beaucoup de recherches sont orientées vers l'étude des catalyseurs de substitution à base d'oxydes métallique, tant vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures [26], que vis-à-vis de la réduction d'oxydes d'azote [27].

### II.4. Le pérovskite $\text{LaCuO}_3$ :

La perovskite de formule  $\text{LaCuO}_3$  peut présenter différentes structures en fonction de sa composition en oxygène et de la pression utilisée lors de son élaboration. Lorsqu'il est stoechiométrique et élaboré à haute pression, la structure est rhomboédrique avec un groupe d'espace  $Rc$  [28,29]. Dans le cas d'une sous stoechiométrie en oxygène de type  $\text{LaCuO}_{3-y}$  où  $0 < y < 0,2$  après une élaboration à basse pression, ce composé est quadratique avec un groupe d'espace  $P4/m$  [28,30,31]. La distorsion quadratique est due à une élongation des octaèdres  $\text{CuO}$  du type Jahn-Teller. Cependant cette structure est métastable [28]. Même à température ambiante  $\text{LaCuO}_{3-y}$  perd une partie de son oxygène

donnant lieu à une phase monoclinique qui cristallise dans des groupes d'espace  $P2/m$  [30,32] ou  $C2/c$  [31,32].

Trois méthodes permettent de préparer  $\text{LaCuO}_3$ , elles utilisent une réaction soit entre  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuO}$  [28,32], soit entre  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et  $\text{CuO}$  [31,33], soit l'oxydation de  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  obtenu par une réaction préalable entre  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuO}$ . Dans le cas de l'utilisation d'oxyde de lanthane, un prétraitement à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  dans l'air de l'oxyde est nécessaire pour enlever l'eau et le  $\text{CO}_2$  présents dans la poudre. Le recuit puis la trempe du mélange oxyde de lanthane et oxyde de cuivre permet, sous une pression d'oxygène de 5 GPa aux températures supérieures à  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , d'obtenir la structure rhomboédrique de  $\text{LaCuO}_3$ . Dans le cas d'un recuit à la température de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  à 4 GPa, un mélange de phases quadratique et rhomboédrique a été obtenu [32]. Enfin, dans le cas de l'utilisation de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , les réactifs sont chauffés à  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 5 min puis trempés. Ceci permet l'obtention de la structure rhomboédrique [33].

### III. Pile à combustible :

Ces piles sont des générateurs électrochimiques convertissent sans combustion direct des gaz ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) en électricité, chaleur eau et gaz carbonique. Elles se composent d'un électrolyte et de métaux d'interconnexion. Le combustible, est oxyde à l'anode par les ions  $\text{O}^{2-}$  produits par la réduction de l'oxygène gazeux à la cathode. Les piles à combustibles à l'électrolyte solide travaillent à température comprise entre  $600$  et  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

De nombreuses recherches s'orientent sur l'utilisation d'oxyde de structure pérovskite en tant que cathode ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ ) ( $B = \text{Mn, Fe, Co}$ ). Depuis peu, on note également un regain d'intérêt pour des pérovskites lacunaires en oxygène en tant que composantes de l'électrolyte solide [34].

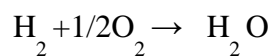
Le meilleurs compose à l'heur actuelle, dont les performance égale celle de la cerne à base température est  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.8}\text{O}_{2.85}$  [35].

Le schéma de principe de la pile SOFC planaire est reporte ci-dessous. Il représente un cœur de pile cathode/électrolyte/anode (note C-E-A).

#### III.1. Principe de fonctionnement :

Le principe de la pile à combustible fut mis en évidence en 1839 par Sir William Grove, juriste à la royale institut de londrès. Il étudia ce qui se révélera être un précurseur de ce type de générateur électrochimique. Il était constitué de deux électrodes de platine placées l'une dans une atmosphère d'oxygène, l'autre dans une atmosphère d'hydrogène. Elle était

reliées entre elles par un électrolyte liquide, ici de l'acide sulfurique concentré (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Le but était de réaliser l'électrolyse de l'eau «à l'envers», c'est-à-dire récupérer l'énergie de la réaction chimique suivante entre l'oxygène et hydrogène sous forme d'électricité.



A la différence des procédés classiques de production d'électricité, le principe de la pile à combustible ne repose pas sur la conversion direct d'énergie mécanique en énergie électrique, mais sur la conversion direct d'énergie chimique. Une pile combustible est constituée de plusieurs cellules électrochimiques sont le siège d'une réaction d'oxydoréduction comparable à celle de l'électrolyse inverse de l'eau citée plus haut. La réaction était exothermique, il y a en plus un dégagement de chaleur

Tableau I.2: Différents types de piles à combustible.

Type de pile	Température de travail (C°)	Electrolyte	Combustible	Rendement	Ion utilisé	Application
Alcaline Fuel (AFC)	60_90	Potasse (liquide)	H <sub>2</sub>	35%	OH <sup>-</sup>	Spatial Transport
Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell (PEMFC)	80_110	Polymère (Solide)	H <sub>2</sub> réformé	35%	H <sup>+</sup>	Portable Transport Stationnaire
Phosphoric acid (PAFC)	160_200	Acide phosphorique (liquide)	H <sub>2</sub> réformé	49%	H <sup>+</sup>	Stationnaire
Molten Carbonat Fuel(MCFC)	600_800	Sels fonds (liquide)	H <sub>2</sub> /CO réformé	>50%	CO <sup>2-3</sup>	Stationnaire
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	600_1000	Céramique (Solide)	H <sub>2</sub> /CO/CH <sub>4</sub> réformé	>50%	O <sup>2-</sup>	Stationnaire Transport



Dans une cellule élémentaire de pile à combustible, contrairement aux piles électriques classique, l'oxydant et le réducteur sont apportés en continu. Il y a renouvellement des réactifs. Les électrodes ne sont pas donc pas consommées. .

Le tableau I.2 présente quelques une des principales caractéristiques des différents types de piles. Tous ces types de piles exploitent le même principe de fonctionnement, mais de par les différents électrolytes utilisés présentent en conséquence des différences importantes au niveau des matériaux constitutifs, des porteurs de charges, des températures de fonctionnement et des rendements avec des applications.

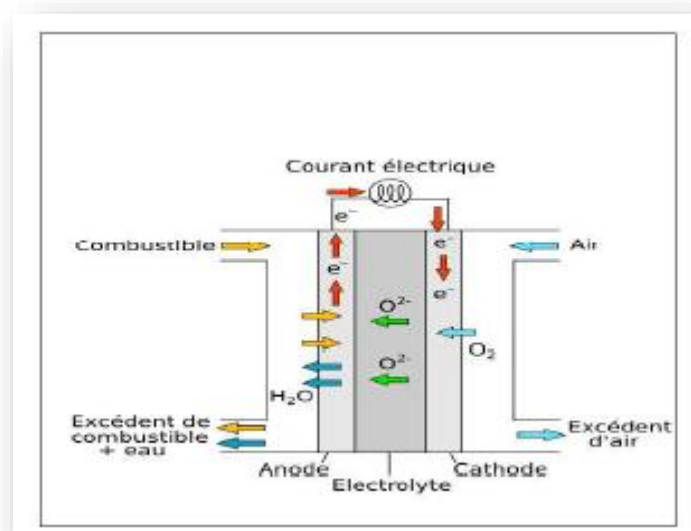
### **III.2. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC):**

Nous nous intéressons plus particulièrement ici aux piles de type SOFC (Solid Oxid Fuel Cell).Leurs avantages sont multiples, et lies notamment à leur haute température de fonctionnement (nécessaire à une conductivité ionique de l'électrolyte suffisante), rendement élevé, possibilité d'utilisation de plusieurs combustible (reformage interne), chaleur générée réutilisable. Un dernier avantage par rapport aux autres types de piles vient de l'état solide de l'électrolyte. Il n'y a ainsi nullement besoin d'une pompe afin d'assurer la circulation de l'électrolyte chaud. Ainsi, des petites SOFC planaires peuvent être élaborées avec des couches très fines dans un ensemble compact.

#### **III.2.1. Le principe de fonctionnement:**

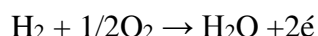
Le principe de fonctionnement simplifié d'une pile SOFC est présente dans la figure I.12. La conversion de l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique se fait continuellement tant que le dispositif est alimente en gaz combustible (hydrogène ou hydrocarbure) du côté de l'anode et en gaz comburant (oxygène de l'air) du cote de la cathode.

Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte solide qui doit offrir une bonne conduction des ions  $O^{2-}$  .

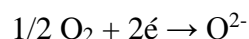


**Figure I.12 :** Le principe de fonctionnement d'une pile SOFC.

Une cote anodique, l'oxydation en eau de l'hydrogène (ou de l'hydrocarbure) par les  $O^{2-}$  provenant de l'électrolyte libère deux électrons par molécule de  $H_2$  selon la réaction :



Ces électrons sont collectés par l'anode reliée directement au circuit électrique extérieur. Ils permettent ainsi du côté cathodique la réduction de l'oxygène de l'air en ions  $O^{2-}$  (qui peuvent à leur tour diffuser dans l'électrolyte). Selon la réaction:



L'équation bilan de la réaction électrochimique s'écrit donc:



Cette équation est précisément l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau, au lieu de nécessiter de l'électricité pour casser les molécules d'eau en oxygène et hydrogène, la pile à combustible fait réagir les deux gaz pour former de l'eau et permet de récupérer l'énergie restante sous forme d'électricité. Dans une telle configuration, la pile ne dégage que de l'eau d'où son intérêt comme source d'énergie non polluante.

### III.3. Les conducteurs:

Les matériaux conducteurs électroniques ou essentiellement électroniques utilisés comme cathode de pile SOFC sont des pérovskites formulées  $ABO_3$  où A est généralement une terre rare et B un métal de transition. Les SOFC sont en réalité des objets relevant d'une technologie extrêmement délicate. La raison de cette complication réside dans l'assemblage et le fonctionnement dans des conditions physico-chimiques et thermiques extrêmes d'un électrolyte compact, d'électrodes poreuses et de matériaux d'interconnexion.

La plupart des phases solides présentent une conductivité électrique mesurable à température ordinaire, même en l'absence d'un champ électrique élevé. Suivant la nature, la concentration des porteurs de charges et la structure du réseau, cette conductivité s'échelonne à température ordinaire, entre des valeurs très faibles ( $10^{-15} \text{ S.m}^{-1}$ ) dans le cas des métaux. On peut distinguer trois types de conducteurs, suivant que le transport du courant est assuré de manière prédominante:

- **Par des électrons:** conducteurs électroniques (métaux, semi-conducteurs, Supraconducteurs).
- **Par des atomes chargés:** conducteurs ioniques, ou à la fois avec des contributions de même ordre de grandeur.
- **Par des électrons et des atomes chargés:** conducteurs mixtes.

## *Référence bibliographique*

---

### **Référence:**

- [1] E.J.Baran, P.J.Aymonino, An.Asoc.Quim.Argent. 56, 11 (1989).
- [2] Smyth, D. M., Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors, Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater, 18, 1-3,(1989) 355-375.
- [3] P.M.Raccah ,J.B.Goodenough, Phys.Rev. 155, 932 (1967).
- [4] S.Geller, E.A.Wood, Acta Crystallogr. 9, 563 (1989).
- [5] O.MDller , R.Roy, The Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).
- [6] L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, J. Solid State Chem. 175, 88 (2003).
- [7] Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong, J. Am. Chem. Soc 125, 15718 (2008).
- [8] N. Serpone, E. Pellizzetti, Photocatalysis: Fundamental and Applications, Wiley Publisher, (1989), p. 1.
- [9] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69.
- [10] W.H. Dong, G.K. Hyun, S.L. Jae, K. Jindo, L. Wei, O.H. Se, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2093.
- [11] J. Yin, Z.G. Zou, J.H. Ye, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 12790.
- [12] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, Appl. Catal. B 29 (2001) 239.
- [13] K.Y. Li, D.J. Wang, F.Q. Wu, T.F. Xie, T.J. Li, Mater. Chem. Phys. 64 (2000) 269.
- [14] C. Autret, Etude des pérovskites de manganèse (et structure dérivées) à propriétés de magnéto-résistance colossale, Université de Caen-France, (2002).
- [15] R. M. Hazen, Sci. Am. 258, 74 (1988).
- [16] J. B. Goodenough, Les Oxydes Des Métaux de Transition (A. Casalot, Éd.) Gauthier Villars Paris, (1973).
- [17] J. Topfer and J. B. Goodenough, J Solid State Chem 130, 117 (1997).

## *Référence bibliographique*

---

- [18] J. H. Kuo, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, *J. Solid State Chem.* 83, 52 (1989).
- [19] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, and M. Noda, *Solid State Ion.* 22, 241 (1987).
- [20] Zhang, R., Jiang, B. and CAO, W. elastic piezoelectric and dielectric properties of multidomain  $0.67\text{PB}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.33\text{PbTiO}_3$  single crystals. *Journal of Applied Physics*, (2001). 90(7):p3471-3475.
- [21] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, and J. M. Tascón, *Adv. Catal.* 36, 237 (1989).
- [22] S. Müller, K. Striebel, and O. Haas, *Electrochimica Acta* 39, 1661 (1994).
- [23] Y. Matsumoto and E. Sato, *Electrochimica Acta* 24, 421 (1979).
- [24] C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang, *J. Power Sources* 241, 225 (2013).
- [25] W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, *J. Catal.* 344, 578 (2016).
- [26] Wachowski, L. Decomposition of 2-propanol over Binary oxides with perovskite-type structures, *surf. Coat. technol.*, 29, (1986) p.303
- [27] Voorhoever, R. J. H., Johnson, D. W. Jr., Remeika, J., Gallagher, P. K., perovskite oxides: Materials science in catalysis, *science*, 195 (1977), pp.827-833.
- [28] M. Karppinen, H. Yamauchi, H. Suematsu, et O. Fokunaga, « Synthesis of various  $\text{LaCuO}_{3-y}$  phases by high-pressure technique and subsequent post-annealing treatments », *Physica C: Superconductivity*, vol. 264, (1996); p. 268-274.
- [29] F. Tietz, A. Schmidt, et M. Zahid, « Investigation of the quasi-ternary system  $\text{LaMnO}_3\text{--LaCoO}_3\text{--"LaCuO}_3\text{"--I}$ : the series  $\text{La}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{--}$  », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, (2004), p. 745–751.
- [30] J. F. Bringley, B. A. Scott, S. J. La Placa, T. R. McGuire, F. Mehran, M. W. McElfresh, et D. E. Cox, « Structure and properties of the  $\text{LaCuO}_3\text{-}$  perovskites », 1993, *Physical Review B*, vol. 47, (1993), p. 15269.
- [31] G. Demazeau, A. Baranov, G. Heymann, H. Huppertz, A. Sobolev, et I. Presniakov,

## *Référence bibliographique*

---

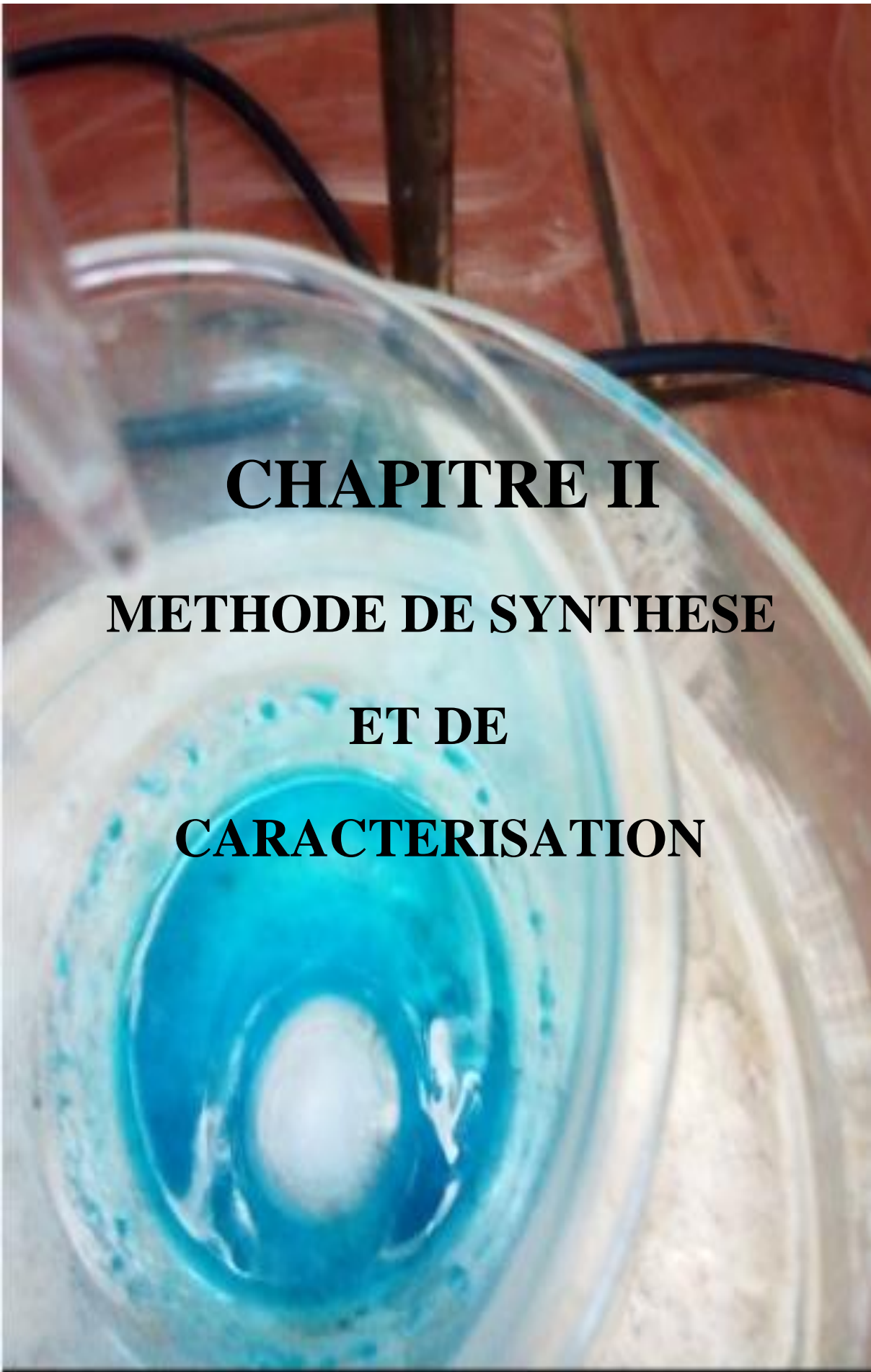
« A novel preparation process for LaCuO<sub>3</sub> involving a high pressure oxidation of precursor derived from the preovskite structure: An appropriate route for doping with <sup>57</sup>Fe Mössbauer probe », *Solid State Sciences*, vol. 9,(2007), p. 376-379.

[32] M. Karppinen, H. Yamauchi, H. Suematsu, K. Isawa, M. Nagano, R. Itti, et O. Fukunaga, « Control on the Copper Valence and Properties by Oxygen Content Adjustment in the LaCuO<sub>3-y</sub> System (0<y<0.5) », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 130,(1997), p. 213-222.

[33] D. B. Currie et M. T. Weller, « Structure of LaCuO<sub>3</sub> by powder neutron diffraction », *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 47,(1991), p. 696– 698.

[34] The electrochemical proceedings SOFC V (1997).

[35] Nitdorit T. et Misono M., *J. Catal.*9, 459, 19



**CHAPITRE II**  
**METHODE DE SYNTHESE**  
**ET DE**  
**CARACTERISATION**

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (Spinelle, 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 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, comme la voie sol-gel, l'hydrolyse de flamme, la méthode de Co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide, l'état humide.

Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuse du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue [1]. Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories :

- La synthèse par la méthode solide .
- La synthèse par la méthode humide.

## **I. Méthode de synthèse :**

### **I.1.Synthèse par voie solide (céramique):**

La méthode céramique ou la réaction à l'état solide est la voie la plus simple et répandue à la préparation des solides. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme de poudres solides non volatiles qui sont intimement mélangées [2,3]. En fait, cette méthode consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides qui s'effectue en milieu alcoolique à l'aide d'un broyeur à une température inférieure à leurs températures de fusion de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle.

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 phase pure.



## I.2. La synthèse par la méthode humide:

La synthèse par voie humide est très développée ces dernières années. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

- Le mélange de précurseur à décomposer.
- L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination.

Parmi les procédés les plus courants citons la synthèse par la co-précipitation et la synthèse sol-gel.

### I.2.1. La méthode sol\_ gel:

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique (les couches optiques et protectrices [5,6]) ou électro-optiques [5], les guides d'onde optiques [6,7], l'électronique [8,9], les biomatériaux [10,11], les membranes [12], les matériaux ferroélectriques [13], supraconducteurs [14], les capteurs [15] et les supports de séparation (chromatographie).

Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [16].

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

- **Les xérogels** : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [17].
- **Les aérogels** : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [18].

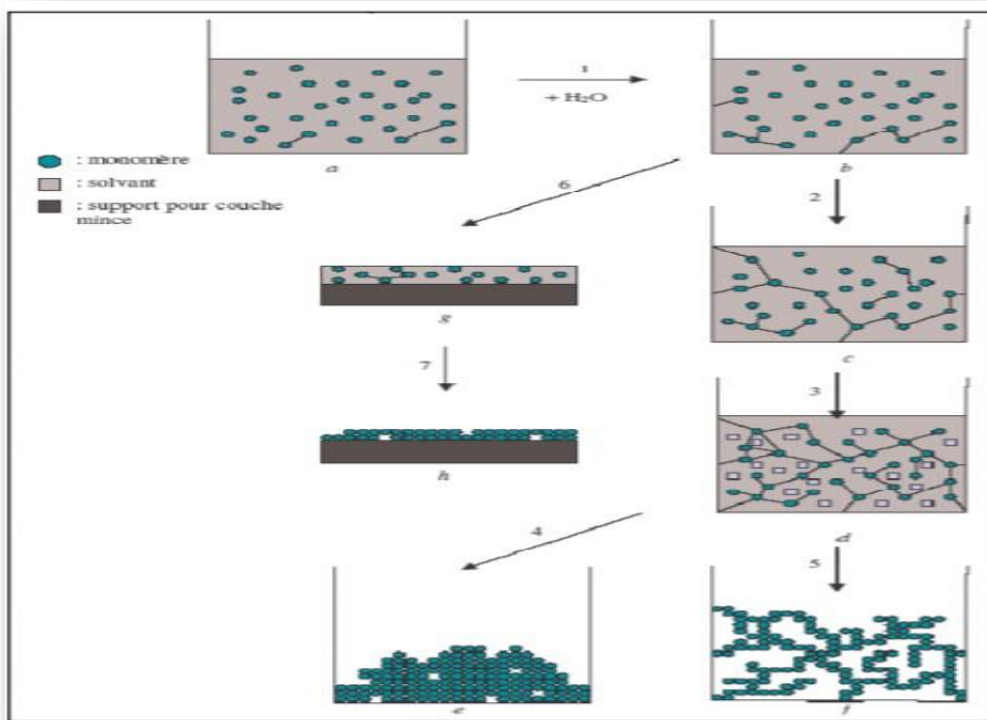
#### I.2.1.1. Principes physicochimiques de la méthode sol-gel :

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps [19,20]. La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de

composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Et peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.



**Figure II.1:** Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

### I.2.2. Méthode de co-précipitation d'hydroxydes :

Cette méthode consiste à utiliser des solutions de nitrates de métaux ajoutées à une solution de KOH [21,22]. Les hydroxydes des métaux précipités sont filtrés, séchés à une température de 110°C environ sous vide, ensuite, chauffés à l'air entre 600°C et 750°C pendant 24 heures. Les précipités d'hydroxydes sont, en général, très inhomogènes et ne donnent qu'exceptionnellement à des oxydes mixtes. En plus, la substitution partielle d'un métal est difficile, par suite de réactions différentes des métaux étrangers à introduire

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles:

(décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel...), la co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [23].

Il est nécessaire de maîtriser les vitesses de quatre étapes cinétiques intervenant lors de la co-précipitation d'un solide, afin de contrôler la morphologie, la taille et la distribution de taille des particules à l'issue de la co-précipitation, 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 et température.

### **I.2.3. La méthode de combustion :**

La méthode de combustion ou la synthèse autopropagée à haute température (SHS) est encore une voie de synthèse chimique qui nécessite plus de calcination, cette méthode a été accidentellement découverte en 1988 au sein de laboratoire de Prof.Ptil en Inde. Pour n'importe qu'elle combustion le combustible et le comburant sont nécessaires, pour la synthèse des oxydes par combustion les nitrates des métaux sont utilisés comme comburant et les combustibles utilisés sont des composés à base d'hydrazine ou l'urée ou la glycine [24].

La réaction de synthèse autopropagée à haute température est caractérisée par la température adiabatique de combustion  $T_{ad}$  qu'est définie comme la limite supérieure de n'importe quel système de combustion [25], en général la combustion se produit pas si  $T_{ad} < 1200^{\circ}\text{C}$  et la combustion autopropagée se produit si  $T_{ad} > 2200^{\circ}\text{C}$ , lorsque  $1200^{\circ}\text{C} < T_{ad} < 2200^{\circ}\text{C}$  l'onde de combustion peut pas propager mais peut produire à l'aide des techniques spéciales comme le préchauffement des réactifs, les avantages principaux de cette méthode est que la durée de la réaction est courte par rapport aux méthodes conventionnels, les matériaux inorganique sont synthétisées dans une seule étape utilisant l'énergie chimique des réactifs (Figure I.12), les produits de la réaction sont extrêmement poreux, 50% de la densité théorique [26].

### I.3. La comparaison entre ces méthodes :

Les méthodes présentées permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une utilisation en catalyse. Le tableau 4 reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode [27].

**Tableau II.1:** Étude comparatif des différentes méthodes de synthèse.

Méthode	Avantages	Inconvénients
Voie solide	Stabilité thermique	Activité plus faible
Sol gel	Flexible, dispersion homogène, technologie mature	Solvant, résidus carbonés
Co_précipitation	Fortes surfaces, faible contamination C, stabilité thermique	Solvants, méthode dépendant de la pérovskite
Synthèse par combustion	Structure basse température, moins d'étapes de synthèse, fabrication in-situ sur monolithe	Résidus carbonés, émission de gaz polluants

Toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la pérovskite préparée, et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent aussi des facteurs importants.

## II. Méthodes de caractérisations:

### II.1. Diffraction des rayons x :

La découverte des rayons X était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide [28].

La diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux.

La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux [29]. La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre.

### II.1.1. Principe de diffraction des rayons X:

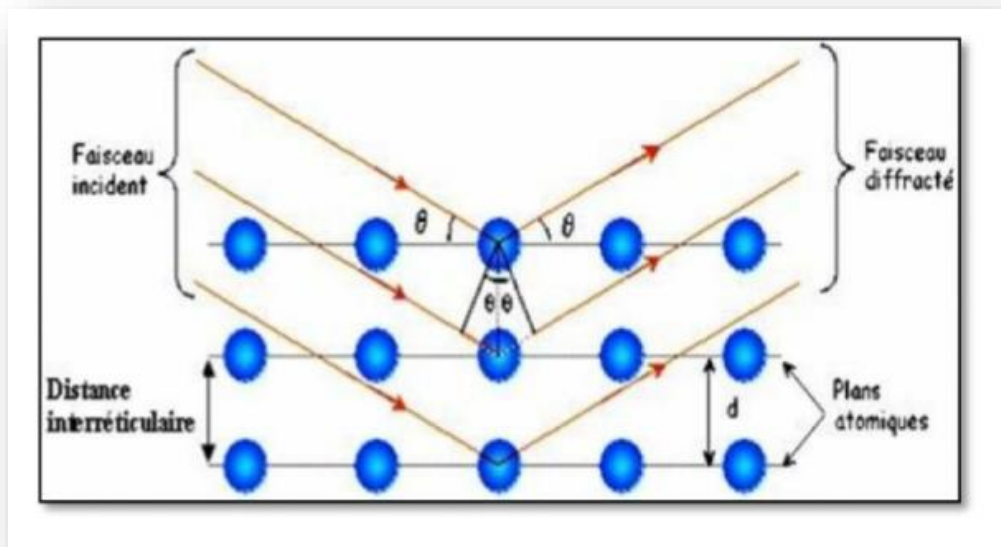
La diffraction des rayons X consiste à bombarder un matériau par un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ). Ce rayonnement, qui est produit par une anticathode de cuivre, pénètre le cristal [30], il ya absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques (hkl) (Figure II.4) qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg:  $2 d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$

Où :  $d_{hkl}$  : La distance inter-réticulaire.

$\lambda$ : La longueur d'onde de l'anticathode utilisée.

$\theta$ : L'angle de diffraction.

n: L'ordre de la réflexion.



**Figure II.2:** Le principe de la loi de Bragg.

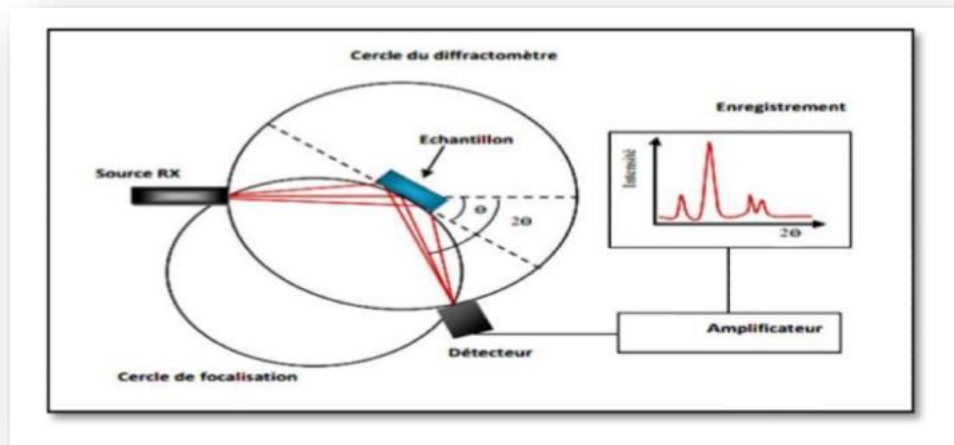
Cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

- ✓ structure périodique du cristal.
- ✓ nature électromagnétique des rayons X.

En fait, l'échantillon est placé au centre d'un dispositif rotatif et tourne lui-même d'un mouvement uniforme autour de l'axe situé dans son plan (cercle goniométrique). Le faisceau incident qui se diffracte sur la structure cristalline du matériau vérifie la loi de Bragg.

Le cercle goniométrique mesure l'intensité du rayonnement X diffracté sur le matériau. L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

Un détecteur tourne autour du même axe de l'échantillon. L'angle mesuré par le déplacement du compteur sera ( $2\theta$ ). Le rayon diffracté sera transmis sous forme de signal qui est enregistré sous forme de diagramme (Figure II.3).



**Figure II.3:** Le principe du diffractomètre à poudre.

### II.1.2. Analyse d'un diagramme de diffraction 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 comportant 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 [31].

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl).

L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM: American Society for Testing Materials).

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [31]:

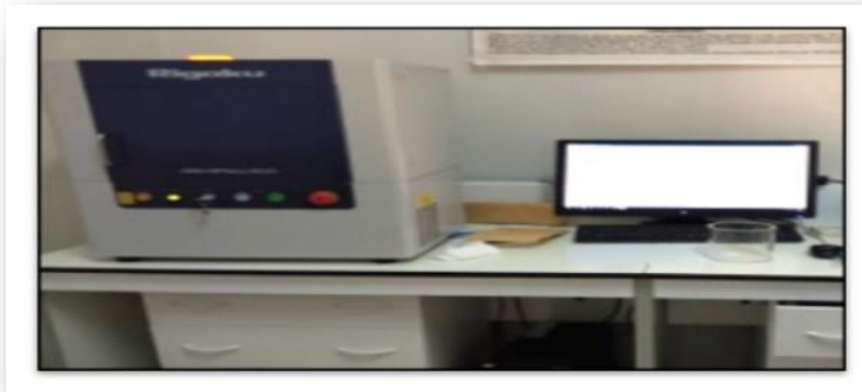
- **La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.

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

### II.1.3. Appareillage:

L'analyse par diffraction des rayons X sont réalisée par un diffractomètre de poudres du type (MiniFlex600 RigaKu), au sein du laboratoire de physique des couches minces et applications « Ipcma » de l'université de Biskra

(Figure II.6).



**Figure II .4 :** La diffractomètre de rayons X.

## II.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation- oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Qualitatifs :** 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.

### II.2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge :

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II.5 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

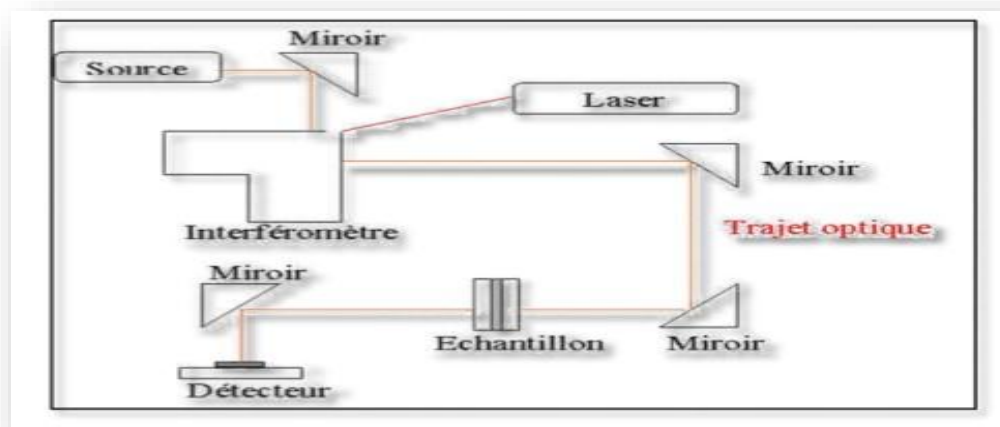


Figure II.5: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

### II.2.2. L'analyse des spectres infrarouges :

Pour analyser l'échantillon, 0.001g de la poudre à analyser et 0.2g de KBr seront préparés. Sous pression on forme une pastille translucide, ensuite on fait l'analyse à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier.

Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectués par le rayonnement infrarouge. Le rayonnement incident pénètre la pastille, alors on aura une transmission par l'échantillon, ce phénomène conduit à identifier les espèces chimiques [32].

### II.2.3. Appareillage :

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 4000-400cm<sup>-1</sup>

(Figure II.6).



**Figure II .6:** Présentation de l'appareil infrarouge.

### II.3. Spectroscopie UV-Visible:

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre 200 et 800 nm, pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [33]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [28] et il ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes. Il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, où le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée ( $\lambda_{\max}$ ), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde ( $\xi_{\max}$ ) [29].

#### II.3.1. Principe:

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental ( $\sigma$ ,  $p$  ou  $\pi$ ) à un état excité (anti liante  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ) (Figure. II.7) [34]. Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible [31].

Lors d'une telle transition électronique, l'énergie absorbée dépend de la différence d'énergie entre les deux états, donc de la longueur d'onde de cette transition selon la relation de Bohr:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h \nu$$

Où :

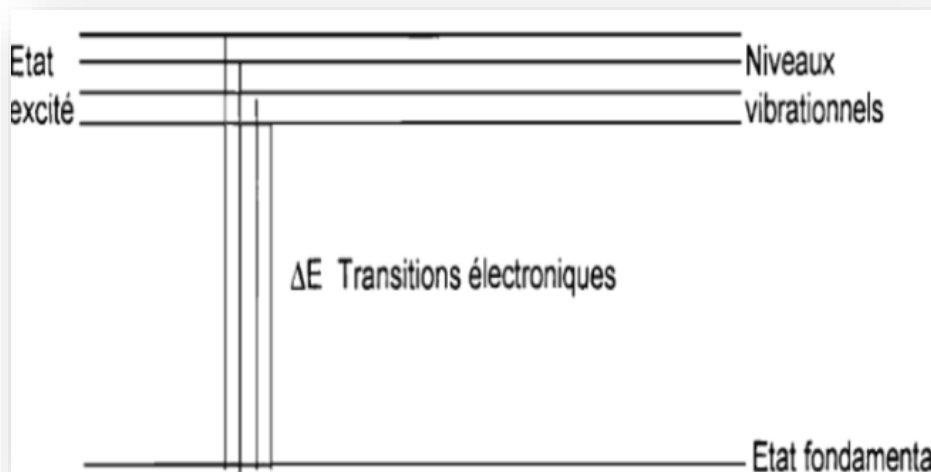
$\Delta E$ : différence d'énergie (J).

$h$ : constante de Planck  $6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s.

$c$ : vitesse de la lumière  $3.108$  m/s.

$\lambda$ : longueur d'onde (m).

$\nu$ : fréquence ( $s^{-1}$ ).



**Figure II.7:** Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.

### II.3.2. Appareillage :

Les analyses pour nos échantillons, en solution, ont été réalisées sur un spectromètre UV-Visible de type Perkin Elmer Lambda 25 UV (Figure II.8).



**Figure II.8:** Spectromètre UV-visible.

#### II.4. Analyses Thermique (ATD) et (ATG) :

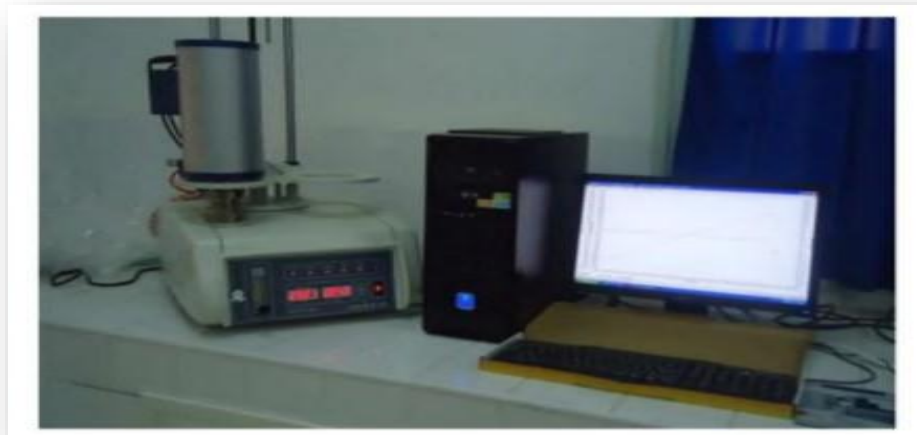
C'est l'oeuvre de Le **Chatelier** en 1887, avec ces recherches sur les argiles, qui attirera l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique.

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des transformations de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume,...etc. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en oeuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé Linseis 2400 (Figure II. 3) qui peut atteindre 1200°C. Dans le cadre de cette étude, des creusets en alumine ont été utilisés pour les différentes mesures. Compte tenu de la capacité des creusets, les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 50 mg [35].

La thermogravimétrie est utilisée pour l'étude des phénomènes chimiques et/ou physiques qui, sous l'effet de la température, se traduisent par une variation de masse de l'échantillon. Ainsi, on peut avoir accès à des informations variées comme : le comportement des composés sous diverses atmosphères (Ar, mélanges H<sub>2</sub>-Ar, O<sub>2</sub>, ...etc), la caractérisation du processus de réduction (ou oxydation) totale ou partielle, l'estimation de la stoechiométrie en oxygène des oxydes. Il est également possible d'effectuer la synthèse de composés à contenu d'oxygène contrôlé.

L'analyse thermique différentielle est une technique de choix pour caractériser les

Phénomènes endothermiques ou exothermiques pendant la réaction de formation de la phase finale à partir des précurseurs [36].



**Figure II.9:** Appareil Linseis STA PT1600.

### **III. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées:**

La voltammétrie hydrodynamique et la voltammétrie linéaire ou cyclique, deux techniques électrochimiques parmi les plus couramment employées, sont présentées ci-dessous. Enfin, le chrono ampérométrie, correspondant à une électrolyse à potentiel imposé, représente également une méthode de choix, notamment pour l'étude de réactions chimiques couplées.

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).

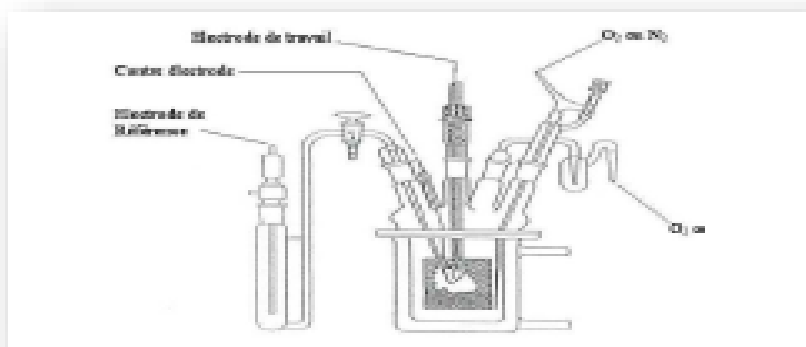
#### **III.1. Le montage expérimental utilisé est constitué de :**

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 (Ag/AgCl) saturé en KOH 1M (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).

### III.2. 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.



**Figure II.10:** Schéma de la cellule utilisée pour les mesures électrochimiques.

### III.3. Les électrodes : [37]

#### ✚ L'électrode de travail :

C'est l'oxyde mixte  $\text{LaCuO}_3$ , déposé par peinture sur un support de Nickel.

La poudre est mise en suspension dans un solvant de cétone 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  $1\text{cm}^2$ .

L'électrode est ensuite séchée à  $100^\circ\text{C}$  pendant 6 heures. Pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

#### ✚ L'électrode de référence :

Le deuxième composant clé de toute cellule voltammétrique. C'est une électrode de mercure oxyde de mercure ( $\text{Hg}/\text{HgO}$ ) de marque Tacussel, remplie d'un électrolyte alcalin contenant  $\text{KOH}$  (1M), son potentiel est de  $0.098\text{V}$  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 à électrode de travail.

Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

### ✚ L'électrode auxiliaire

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

### ✚ La solution électrolyte

La solution contient le solvant (eau). Un électrolyte inerte en grande concentration (1M KOH) pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le (ou les) composé(s) à analyser.

Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte ( $N_2$ ) afin d'éliminer l'oxygène dissous. Ceci est nécessaire car l'oxygène, qui est présent en concentration relativement grande (environ  $3 \times 10^{-4}$  M en solution saturée avec l'air).

## III.4. Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé:

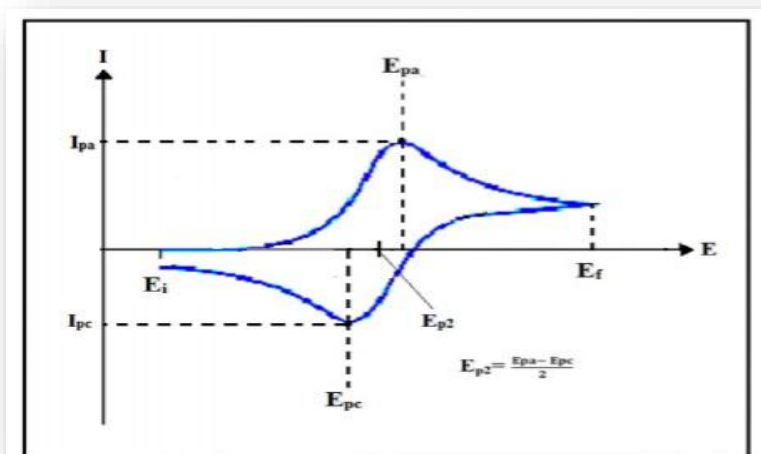
### III.4.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage:

La voltammétrie à balayage linéaire de potentiel et la voltammétrie cyclique sont des techniques expérimentales permettant l'étude de système en régime de diffusion pure, et sont régies par les mêmes types d'équations. La voltammétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. L'avantage de la voltammétrie cyclique résulte de sa capacité à obtenir rapidement des informations sur les processus redox, sur la cinétique des réactions de transfert électronique hétérogène, des réactions chimiques couplées, ou encore des processus d'adsorption. De plus, elle est très employée pour la caractérisation de nouveaux systèmes et l'étude de réactions complexes.

Le potentiel est fonction de la vitesse de balayage des potentiels ( $r$ ) et du temps ( $t$ ):

$$E = E_i \pm r.t$$

**$E_i$**  désigne le potentiel initial, ou potentiel de départ. Dans la plupart des cas, celui-ci est choisi égal au potentiel à intensité nulle ( $E_i = 0$ ) afin de s'assurer qu'aucune réaction électrochimique n'ait lieu au début du tracé de la courbe intensité-potentiel.



**Figure II.11:** allure générale d'un voltammogramme.

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode [38]. Le principe général de la voltammétrie 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 volta lab 40 PGZ 301 (Figure II.12) ci-dessous.

Comme illustré sur la Figure ( II.12), elle consiste en l'application d'un balayage linéaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour).



**Figure II.12:** Voltalab 40 PGZ 301.



### III.4.2. Etude par Chronoampérométrie:

La Chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Si une espèce électro active s'oxyde ou se réduit au potentiel appliqué, une décroissance de la densité de courant avec le temps est observée. Dans le cas d'un régime de diffusion pure et pour des durées de manipulation de quelques dizaines de secondes, cette décroissance de courant suit la loi de Cottrell. Dans ce cas, la concentration en solution de l'espèce oxydée ou réduite est invariable (microélectrolyse). Au contraire, l'application d'un potentiel durant une longue période (macro électrolyse) entraîne une modification de la composition de la solution. La concentration de l'espèce en solution diminue en fonction du temps, la loi de Cottrell n'est alors plus applicable [39].

La loi de Cottrell est exprimée comme suit:  $I = n.F.A.C.\sqrt{(D/\pi.t)}$

Où:  $F$  = Faraday constante = 96500 C/ mole.

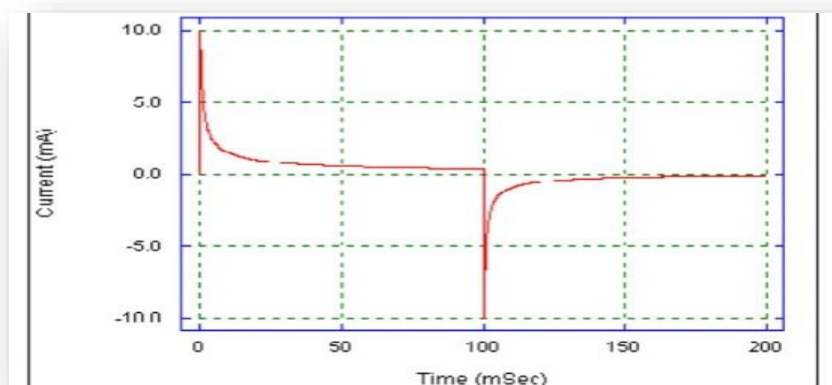
$n$  = nombre d'électrons transférer / molécule.

$A$  = Surface d'électrode en (cm<sup>2</sup>).

$D$  = coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>).

$t$  = temps (seconde).

Comme illustré sur la Figure II.13.ci-dessous un exemple de chronoampérométrie.



**Figure II.13:** Evolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.

L'aire sous la courbe  $I = f(t)$  représente la quantité totale d'électricité ( $Q$ ) passant à travers l'interface. Cette charge, exprimée en coulomb, est reliée à la quantité d'espèces consommées au cours de l'électrolyse.

$$Q = \int_0^t I(t).dt$$

D'après la loi de Faraday, la charge est également reliée à la quantité d'espèces oxydées ou réduites. La Chronoampérométrie ou coulométrie permet donc d'estimer la quantité totale d'espèces consommée au cours de l'électrolyse.

## ***Référence bibliographique***

---

### **Référence :**

- [1] Yazid.Bouznit, Synthèse et caractérisation de perovskites à base de lanthane, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel ,(2007).
- [2] G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp, Preparation of Solid Catalysts, Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN 9783527298266, (1999).
- [3] C.PERCA, Structure cristalline et magnétique de perovskites  $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  (où  $\delta = 0$  et 0,5), Université Paris Sud de Paris XI, (2005).
- [4] S.Soumia et S.Benchaabane. Synthèse et Caractérisation physicochimiques de la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$ . Université Mohamed Boudiaf M'sila ,(2018).
- [5] D.H. Kim, H.S. Kwok, « Pulsed laser deposition of  $\text{BaTiO}_3$  thin films and their optical properties » , Applied Physics Letters 67 (1995) 1803-1805.
- [6]R. Fournié, R. Coehlo, «Diélectriques–Bases théoriques», Techniques de l'ingénieur ; D2-300.
- [7] S. Orłowska, «Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale», Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, France (2003).
- [8] P. Robert, « Matériaux pour l'électronique». Chap. 4 p 225, Dunod.
- [9] J.M. Dorlot, J.P. Bailon, J. Masounave, «Des matériaux», Editions de l'Ecoles Polytechnique de Montréal (1989) 267-269.
- [10] J.C. Niepce et J.M. Haussonne, «  $\text{BaTiO}_3$ : matériau de base pour les condensateurs céramiques », collection forceram, Editions Septima (1994).
- [11] J.C. Mage, M. Labeyrie, " Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquence ", L'onde électrique 70 [5] (1990) 6-13.
- [12] C. Kittel, «Introduction to solid state physics», John Wiley and son, New York (1961).

## ***Référence bibliographique***

---

- [13] V. Tolmer, «Optimisation du frittage et des propriétés diélectriques de la perovskite complexe BaZn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>», Thèse de doctorat, Université de Caen (1996).
- [14] R.D. Richtmyer, «Dielectric Resonators », Jour. Applied Physics, 10 (1939) 391-398.
- [15] J. C. Mage, «Les résonateurs diélectriques », Revue technique Thomson-CSF, 14 (1982) 19-26.
- [16] E. E. Havinga, «The temperature dependence of diélectric constants », J.Phys. Chem. Solids 18 (1961) 253 – 255.
- [17] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, « Solid State Physics », Edited by the Saunders College– USA [ISBN 0-03-083993-9] ( 1976 ).
- [18] A.J. Bosman, E.E. Havinga, « Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds », Physical Review 129 (1963) 1593-1600.
- [19] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica E 13, 403 (2002).
- [20] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Nano letters. 1, 6, 309 (2001).
- [21] J. Ebelmen, “Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether“, Ann. Chim. Phys., Sér. 3, 57, (1846), 319-355.
- [22] W. Geffcken, E. Berger, Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser, Deutsches Reichspatent 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (1939).. Jaschinski, W. Langbein, Nano letters, Vol 1, No 6, 309, (2001).
- [23] R. J. H. Voorhoeve, D. W. Johnson, J. P. Remeika, and P. K. Gallagher, Science 195, 827 (1977).
- [24] K. D. Mandal, L. Behera, and K. Ismail, J. Alloys Compd. 325, L17 (2001).
- [25] Y. Zhang, S. Andersson, and M. Muhammed, Appl. Catal. B Environ. 6, 325 (1995).

## ***Référence bibliographique***

---

- [26] K.N.Shinde, S.J.Dhoble, H.C.Swart, K.Park, Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2012).
- [27] Schubert,N.Hüsing, Synthesis of Inorganic Materials, Wiley.Germany(2012).
- [28] M.J. Buerger, In X-R Cristallography, J. Wilen and Sons New York-INC, ISBN: OL14469826M, (1963).
- [29] K.Rida, synthèse et caractérisation et propriétés catalytique des oxydes La(1-x)MxCrO3 ( M= Sr et Ce), université de Mentouri de Constantine, (2008).
- [30] J.W.Jeffry, Method In X-R Cristallography et Radiographie, Academic Press - London, ISBN: 9780123822505, (1971).
- [31] G.Beri, R.Deihez, S.Norval, B.Peplinski, E.Tolle, J.Verollet, Standardisation of X- ray powder diffraction methods, Trans Tech Publications-Switzerland, 443-444, (2004),(31-34).
- [32] R.Xu, W.Pang, Q.Huo, Modern Inorganic Chemistry. Elsevier B.V.Netherland (2011).
- [33] P. Miquel «Réduction catalytique de NOx par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base de pérovskite », Université de Lille 1. (2009).
- [34] J.W.Jeffry, Method In X-R Cristallography et Radiographie, Academic Press - London, ISBN: 9780123822505,(1971).
- [35] Bochart H.J. and Daniels F. Application of Différentiel Thermal Analysis 79 (1957) 41–46.
- [36] F.Saouli, Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite à base de lathane, université Mohamed Khider de Biskra ; (2011).
- [37] Rollet A-P. and Bouaziz R. T. Paris 1 : Gauthiers-Villars (1972) 357.
- [338] Reys. Elaboration de céramique piézo-électrique pour réseau d'électrographie thèsematériau .Institut national de science appliquée, 1992.240p.
- [39] H. H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in Electroanalytical Chemistry, A. J. Bard.; Marcel Dekker New York - ed., 1989.

A photograph of a laboratory setup. In the center, a clear glass beaker contains a bright blue liquid. A white, solid substance is being added to or stirred in the liquid. The beaker is placed on a white surface, possibly a lab bench. In the background, there are some black cables and a reddish-brown wall. The text "CHAPITRE III" is overlaid in the upper middle part of the image.

**CHAPITRE III**

**RESULTATS**

**ET**

**DISCUSSION**

### III.1. Introduction:

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenus sur les composés de structure pérovskite  $\text{LaCuO}_3$ .

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la co-précipitation, et le procédé sol-gel.

La synthèse par voie solgel a été utilisée car elle donne des poudres de taille très fine, de bonne homogénéité et, de bonne surface spécifique [1].

Ce travail a consisté à l'élaboration par voie solgel de l'oxyde mixte de type pérovskite  $\text{LaCuO}_3$ , en étudiant les propriétés électrocatalytique sur cet oxyde mixte.

- La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse de la poudre  $\text{LaCuO}_3$  Par voie solgel.
- La seconde partie, décrit les différentes techniques de caractérisation tels que :
  - L'analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
  - L'analyse par la spectroscopie UV-Vis.
  - La voltammétrie linéaire LSV afin de rationaliser le comportement électrochimique des matériaux à trois températures de calcination (600, 700, 800°C).

Enfin, nous discuterons les différents résultats d'analyses effectuées.

### III.2. Préparation de l'oxyde $\text{LaCuO}_3$ par voie sol-gel :

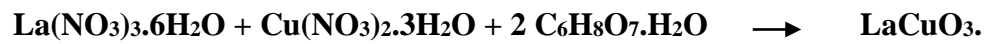
La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde  $\text{LaCuO}_3$  comme le montre la Figure III.1. Elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, en respectant la condition

$n_{\text{acide citrique}} = n_{\text{Cu}^{2+}} + n_{\text{La}^{3+}}$ , et le volume du solvant correspondant à :

$$n_{\text{solvant}} = 2 \cdot n_{\text{Acide citrique}}.$$

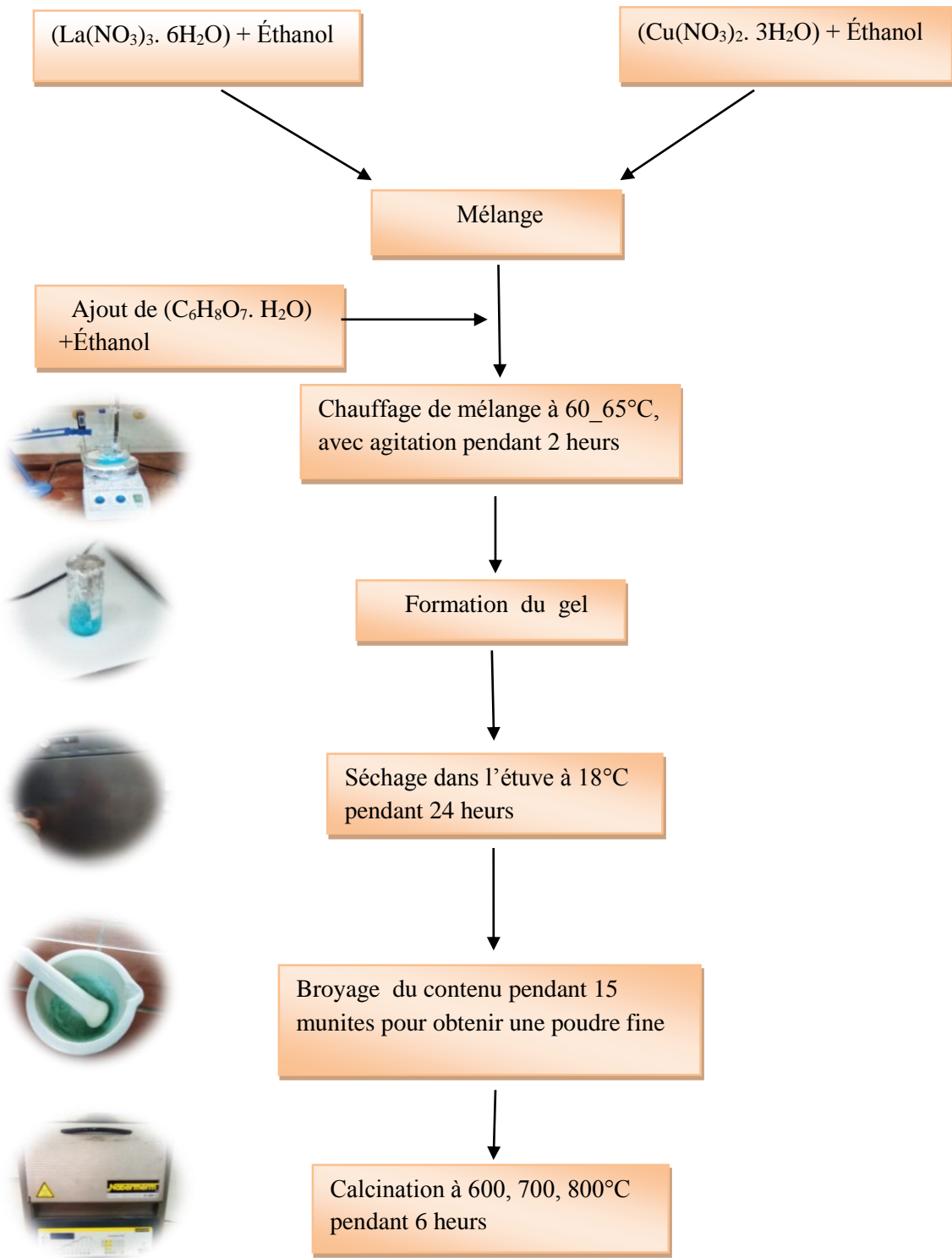
Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité. Les précurseurs utilisés pour synthétiser le composé  $\text{LaCuO}_3$  sont généralement des nitrates (nitrates de Lanthane et nitrates de Cuivre) avec l'acide citrique comme agent de gélification sont dissoutes dans l'éthanol. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 60\_65°C jusqu'à obtention, après 2 heures environ, d'un liquide visqueux (gel) [2].

Selon la réaction suivant :



Le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 18°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à différentes températures de calcination : 600, 700, 800°C avec une vitesse de chauffage de 2°C/min [2].





Organigramme III.1 : les différentes étapes de synthèse sol-gel.

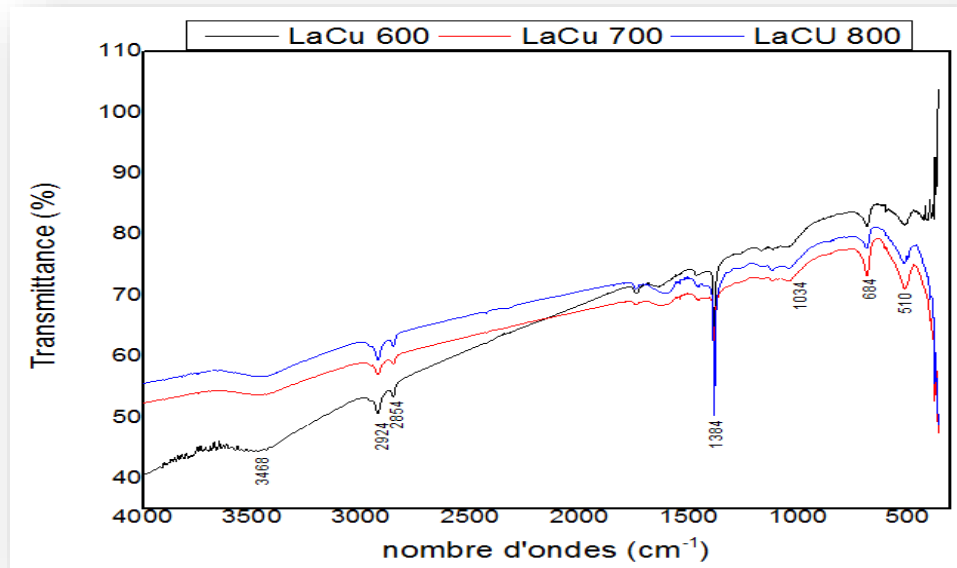
**Tableau III.1** : Les quantités des précurseurs utilisé pour la synthèse de la pérovskite  $\text{LaCuO}_3$ .

Produits	m(g)	M (g/mol)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.72	432.9
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.964	241.54
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.676	420.00
$\text{LaCuO}_3$	1	250.445

### III.3. Caractérisation structurale des poudres $\text{LaCuO}_3$ :

#### III.3.1. Spectroscopie infrarouge :

Les spectres infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier. **Pye\_UMCAM FT.IR- 8400s**. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 200 mg de **KBr**). Les températures de calcination à 600 ; 700 800°C pendant une durée fixée à 6 heures. Ont été choisies dans le but de montrer le maximum des composés spécifiques durant la formation de l'oxyde. Les spectres infrarouges en transmission de ces échantillons sont représentés sur la figure III.1 [3]



**Figure III.1 :** Spectre infrarouge du précurseur et de l'oxyde  $\text{LaCuO}_3$ .

Les essais de FITR ont permis de confirmer que les matériaux analysés ont une structure cristalline des oxydes ou des pérovskites.

Les résultats ainsi obtenus dans la Figure III.1 sont en concordance avec ceux publiés dans la littérature pour les oxydes et les pérovskites analysés.

Le spectre infrarouge obtenu pour l'échantillon calciné à 600, 700, 800°C présente plusieurs bandes d'absorption, les plus caractéristiques sont à : 3468, 2924, 2854, 1384, 684 et 510  $\text{cm}^{-1}$ .

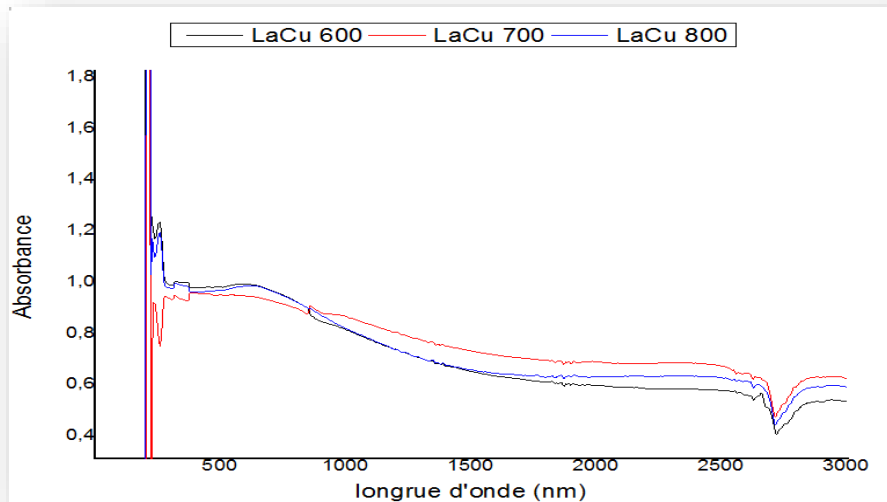
La bande à 3468  $\text{cm}^{-1}$  de forte intensité qui correspondante à la vibration de valence de la liaison O-H alcool lié, on note aussi deux bandes à 2924, 2854  $\text{cm}^{-1}$  de forte intensité qui relie à la vibration de valence de la liaison C-H alcane, on plus une bande fine de forte intensité aussi à 1384  $\text{cm}^{-1}$ , pourrait être attribuée à l'adsorption du  $\text{CO}_2$ . Les bandes d'absorption à 510 et 684  $\text{cm}^{-1}$  de forte intensité attribuées aux vibrations de la liaison La-O ou Cu-O et la déformation O-Cu-O dans la pérovskite  $\text{LaCuO}_3$ . Toutes ces bandes présentes dans les trois cas de température de calcination (600, 700 et 800°C).

- Une première entre 700 et 600  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique pour la vibration de lien M-O.
- L'autre entre 600 et 500  $\text{cm}^{-1}$  spécifique pour la vibration de valence M'-O-M'' [4].

On peut conclure que les échantillons traités à  $T \geq 600^\circ\text{C}$  présentent la même structure cristalline pérovskite.

### III.3.2. Spectroscopie UV \_Visible :

La spectrophotométrie ultraviolette-visible (200-3000 nm) est basée sur l'absorption du rayonnement lumineux par la matière. Cette absorption est occasionnée par un transfert d'énergie du rayonnement vers la structure électronique de la molécule.



**Figure III.2 :** Spectre UV-Vis du précurseur et l'oxyde LaCuO<sub>3</sub>.

Les longueurs d'ondes sont 365, 345, 335 nm donnent une énergie du gap  $E_g$  3.4, 3.6 et 3.7 eV pour LCu600, LCu700 et LCu800 respectivement. Les valeurs de  $E_g$  sont supérieures à 3 eV indiquant le caractère semi conducteur de ces pérovskites. Elles sont comprises entre 0 et 5 eV qui explique que les spectres d'absorptions sont dus aux transitions électroniques entre les hautes bandes internes des états  $O_{2p}$  et  $La_{5d}$  [5] et peuvent être utilisés dans le processus de dégradation de polluants organiques [6].

### III.4. Etude électrochimique :

#### III.4.1.Introduction :

Une étude électrochimique a été réalisée en reposant sur les méthodes électrochimiques décrites au chapitre II. L'étude de l'influence de multiples paramètres Physicochimiques a permis d'appréhender les caractéristiques de la réaction d'électrode (vitesse de transfert électronique, phénomène de diffusion, transport de matière,...). Les résultats de cette étude ont permis de préciser le comportement électrochimique de l'oxyde, lors de l'oxydation d'électrolyte méthanol sur une électrode de travail recouverte d'oxyde.

Afin d'obtenir une détection électrochimique plus spécifique, plusieurs protocoles de modification de surface d'électrode ont été développés [7,8]. Dans l'étude présentée ici, un matériau d'électrode du système  $\text{LaCuO}_3$  a été choisi afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans le milieu  $\text{KOH}$  1M.

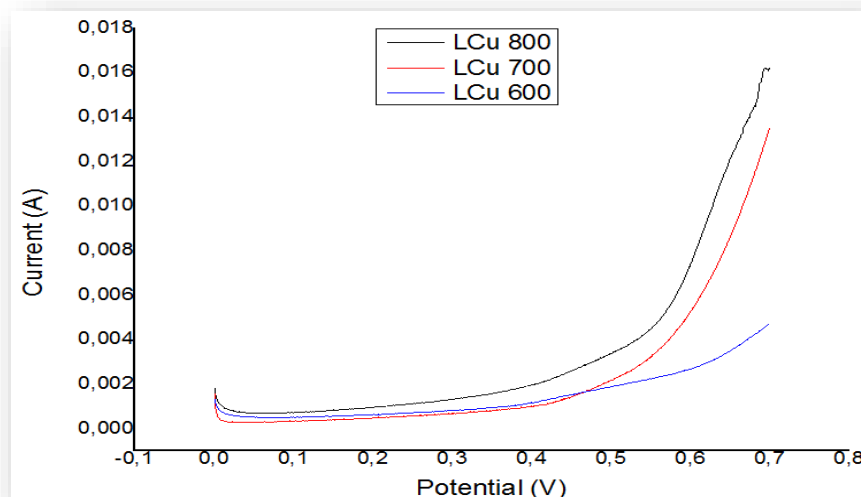
- cellule électrolytique.
- Electrode de travail :  $\text{LaCuO}_3$
- Electrode de référence :  $\text{Ag}/\text{AgCl}$
- Electrode d'auxiliaire : fil de platine

#### III.4.2.Etude par voltammétrie linéaire:

##### ➤ Effet de la température de calcination :

La courbe montrent les voltammogrammes linéaires dans le milieu de  $\text{KOH}$  (1M), pour la vitesse de balayage de potentiel 50 mV /s, à différentes températures de calcination).

Dans le but d'étudier le comportement électrochimique de l'électrode préparée précédemment, le dispositif électrochimique utilisé est constitué d'une cellule en verre mono compartimentée, une électrode de référence  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  saturée en  $\text{KOH}$  (1M), une électrode auxiliaire en Pt, un potentiostat – galvanostat de type Parstat 4000.



**Figure III.3 :** Voltammétrie linéaire de l'oxyde LaCuO<sub>3</sub> à différentes températures de calcination.

**Tableau III.2 :** Effet de la température de calcination sur la densité de courant *i*.

KOH (1M)						
Vitesse (mV. s <sup>-1</sup> )	Température de calcination (°C)	<i>i</i> (A / cm <sup>2</sup> )				
		50	600	0.00104	0.00111	0.00189
	700	0.00127	0.00117	0.0026	0.00559	0.0124
	800	0.00131	0.00192	0.00326	0.00648	0.0161

Les voltammogrammes à balayage linéaire obtenus, dans le milieu KOH (1M) pour de balayage des potentiels choisies (50 mV. s<sup>-1</sup>), montrent que la densité de courant *i* croit avec l'élévation de la température de calcination de l'oxyde LaCuO<sub>3</sub>. Il est clair que l'échantillon calciné à haute température à 800 °C et 0.6 V a un meilleur comportement électrochimique par rapport aux autres températures 600 et 700°C. Ce ci indique probablement que la ou les phases présentes à 800 °C sont plus actives que celles de basse température.

## *Référence bibliographique*

---

### **Référence :**

- [1] D.louiza, D. Nabila. Effet de la concentration de l'acide citrique sur la caractérisation de l'oxyde  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  par voie sol-gel. Mémoire De Master. Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).
- [2] B. Abdelhakim. Synthèse et propriétés des oxydes  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ . Université Mohamed Khider-Biskra, (2018).
- [3] L. Mahmoud. Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$ . Université Mohamed Khider-Biskra, (2012).
- [4] G. Abderezak. Synthèse et propriétés électrochimique du système  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_3$  M : (Sr, Ca). Université Mohamed Khider – Biskra, (2017).
- [5] L. Guan, B. Liu, L. Jin, J. Guo, Q. Zhao, Y. Wang, G. Fu, Solid State Commun. **150**, (2010 ).
- [6] A. Hernández-Ramirez, I. Medina-Ramirez, Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications Springer, New york, (2014)
- [7] H.Han, H.Tachikawa; Electrochemical of thiols at single-wall carbon nanotubes and PQQ modified electrodes. Front.Biosci, 10,(2005),931.939.
- [8] W.T.Suarez, L.H.Marcolino Jr., O.Fatibello-Filho, voltammetric determination of Nacetylcystéine using a carbon poste electrode modified with copper(II) Hexacyanoferrate (III) Microchem.J.82,(2006),163-167.

କର

# CONCLUSION

କର



## Conclusion générale

---

### Conclusion

Dans notre travail, l'élaboration de nos matériaux par la méthode de synthèse dite sol-gel ou (aux-citrates) dans le solvant (Ethanol) à différentes températures de calcinations et la caractérisation physicochimique du système  $\text{LaCuO}_3$ , nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- ❖ Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde  $\text{LaCuO}_3$  pour différentes températures (600, 700, 800°C) réalisés montrent que les bandes liées au groupement hydroxyde ont complètement disparues. La bande intense observée vers  $560 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence qui indique la formation de la liaison Cu-O dans tous les échantillons de l'oxyde  $\text{LaCuO}_3$  élaborée dans le solvant à différentes températures de calcination pour former la structure pérovskite.
- ❖ Les spectres UV-Vis relative à l'oxyde  $\text{LaCuO}_3$  pour différentes températures de calcination (600, 700 et 800°C) montrent que les longueurs d'ondes sont 365, 345, 335nm donnent une énergie du gap  $E_g$  supérieurs à 3 eV elles sont comprises entre 0 et 5 eV dans les trios températures de calcination indiquant le caractère semi conducteur de la pérovskite  $\text{LaCuO}_3$ .
- ✚ D'autre part, l'étude du comportement électrochimique sur des électrodes à base d'oxyde  $\text{LaCuO}_3$  élaborée à différentes températures de calcination (600, 700 et 800°C) dans le solvant, caractérisés par un technique montrent que:
  - ❖ La voltammétrie linéaire, nous a permis de caractériser l'interface des électrodes étudiées dans la solution de KOH 1M. L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons de l'oxyde vis - à -vis de la réduction et l'oxydation du milieu et du dégagement de l'oxygène montre que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grands quand la température de calcination dans le matériau d'électrode est élevée, et les meilleurs valeurs de densités de courant sont dans la haut température.

En conclusion la méthode sol-gel est favorable à la formation d'une structure à gros grains et ceci est du peut être du à la quantité du diluant utilisé.

## Résumé

La synthèse et l'étude des propriétés des oxydes mixtes pour la mise en forme de nouveaux matériaux d'électrode à oxygène dans les générateurs électrochimiques (piles à combustibles, batteries Métal / O<sub>2</sub>) a été réalisées. Dans ce travail nous aborderons l'étude de l'effet des conditions de synthèses (température) sur les propriétés physicochimiques de l'oxyde mixte LaCuO<sub>3</sub>. Les échantillons d'oxyde ont été préparés par voie sol-gel et calcinés à différentes températures. La structure pérovskite de ces composés a été confirmée par et par spectroscopie infrarouge IR et UV\_Vis. Ainsi l'étude du comportement électrochimique montre que l'électrode calciné à haute température présente la meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement de l'oxygène, et des réactions d'oxydation.

**Mots clés :** LaCuO<sub>3</sub> ; Pérovskite ; synthèse sol-gel ; Analyse spectroscopie IR et UV\_Vis ; Propriétés électrochimiques.

## Abstract

The synthesis and study of properties of mixed oxides to form new oxygen electrode materials in electrochemical generators (fuel cells, batteries Metal / O<sub>2</sub>) from a technological point view. In this work we will study the effect of synthesis conditions (temperature) on physicochemical properties of the mixed oxide LaCuO<sub>3</sub>. Oxide samples were prepared by sol-gel method. The perovskite Structure of these compounds was confirmed by infrared spectroscopy IR and UV\_Vis, , and therefore higher specific surface area which affects the catalytic activity of the system. Thus the study of electrochemical behavior shows that the high-temperature electrode has a better electrocatalytic activity vis-à-vis the reduction reactions and oxygen evolution, and oxidation reactions.

**Keywords :** LaCuO<sub>3</sub>, perovskite, synthesis by sol-gel, infrared spectroscopy IR and UV\_Vis, electrochemical properties.

## ملخص

يهتم هذا البحث بتحضير ودراسة خصائص مركبات الاكاسيد المختلطة من اجل استعمالها كمواد جديدة في بطارية المحروقات ذات المحلول القاعدي وبطارية معدن/ O<sub>2</sub> في هذا العمل نتطرق إلى دراسة تأثير شروط التحضير من الحرارة على الأكسيد LaCuO<sub>3</sub>. لقد تم تحضير عينات منه بطريقة sol\_gel وكلفتها في درجات حرارة مختلفة لتحديد بنيتها ومميزاتها أجريت بعض التحاليل بواسطة أشعة تحت الحمراء IR والأشعة البنفسجية UV\_Vis وبينت الدراسة الكهروكيميائية لهذه المركبات إن الالكترود في درجة الحرارة العالية له فعالية جيدة كمحفز كهربائي إزاء تفاعلات الإرجاع وانطلاق غاز الأوكسجين ,تفاعلات الأوكسدة .

الكلمات المفتاحية: LaCuO<sub>3</sub>, تركيب sol-gel, UV-Vis, IR, الخصائص الكهروكيميائية.