



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Science De La Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Des Matériaux

Présenté et soutenu par :

Ben Abdallah Soufiane

Le : Mercredi 26 Juin 2019

Etude physico-chimique d'un oxyde mixte

Jury :

Dr	BenAkcha Rachid	MCB	Université Med Khider Biskra	Président
Pr	Omari Mahmoud	Prof	Université Med Khider Biskra	Rapporteur
Dr	Djoudi Lynda	MCB	Université Med Khider Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018-2019

Remerciement

Remercions **Dieu** le tout puissant de m'avoir donné persévérance et volonté pour mener à bien ce travail.

La première personne qui nous tenons à remercier est mon encadreur Monsieur le professeur **Mahmoud Omari** pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un rapport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à Monsieur **Benakcha Rachid**, Maître de conférences à l'université de Mohamed Kheider de Biskra pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame **Djouidi Lynda**, Maître de conférences à l'université de Mohamed Kheider de Biskra, pour avoir accepté de juger mon travail

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans notre étude.

Enfin je remercie tous ce qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.



DEDICACES

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

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

Que dieu les gardes et les protège.

*A mes sœurs **Ahlem, Karima, Rima***

*A mes frères : **Imed eddine, Issam et Mohamed Islem***

A mes amies : Nouno, Amina, Imed, Amira, Kader, Oum Elkhier, Yassine, Younes, Mokhtar, Ali, Madani, Okba, Mourad

A Mr Hadji Fawzi

A ma grand-mère, mes oncles et mes tantes

A toute promotion « Master 2 » Chimie des Matériaux 2019.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime. Je dédie ce travail...

Ben Abdallah Soufiane

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Références	3
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. 1. Généralités sur les oxydes mixtes.....	4
I. 2. Structure pérovskite.....	4
I.2.1. Introduction	4
I.2.2. Structure pérovskite idéale	5
I.2.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale	6
I.2.4. Stabilité de la structure	7
I.2.5.1.Pérovskite tétragonale.....	8
I.2.5.2.Pérovskite Rhomboédrique	8
I.2.5.3.Pérovskite Orthorhombique.....	9
I.2.5.4.Pérovskite monoclinique et triclinique	9
I.2.5.5.Polymorphisme	9
I.2.6. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite.....	10
I.2.7. Propriétés physiques des pérovskites.....	10
I.2.8. Description des défauts dans les cristaux	11
I.2.8.1.Défauts.....	11
I.2.8.2.Défauts ponctuels.....	11
Références	15
Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation	
II.1. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes	16
II.1.1. La méthode de synthèse par voie solide (céramique).....	16
II.1.2. Méthode Sol-Gel	17
II.1.2.1.Terminologie et définitions	17
II.1.3. La Co-précipitation.....	18
II.1.4. Les avantages et inconvénients de ces méthodes	19

SOMMAIRE

II.2. Méthodes de caractérisations.....	20
II.2.1. Analyse thermique différentielle ATD et thermogravimétrie ATG.....	20
II.2.1.1. Analyse thermogravimétrie ATG	20
II.2.1.2. Analyse thermodifférentielle ATD	20
II.2.2. Diffraction des rayons X.....	21
II.2.2.1. Principe de l'analyse.....	21
II.2.2.2. Identification des phases	22
II.3. Etude de comportement électrochimique	23
II.3.1. Etude par voltammétrie cyclique à balayage.....	23
II.3.1.1. Montage expérimental.....	24
II.3.1.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques	26
Références	27
Chapitre III : Etude Physico-chimique des oxydes	
III.1. Introduction	29
III.2. Préparer des oxydes $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ avec $\text{M} = \text{Ni}; \text{Co}$ et $0 \leq x \leq 0.2$ par voie sol-gel	29
III.2.1. Produit de départ.....	31
III.2.2. Synthèse des oxydes $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2/\text{M} = \text{Ni}; \text{Co}$) par voie Sol- gel.....	32
III.3. Méthodes de Caractérisation des poudres	34
III.3.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D) du précurseur.....	34
III.3.2. Caractérisation par diffraction des rayon X.....	35
III.4. Etude de comportement électrochimique des poudres	37
III.4.1. Introduction	37
III.4.2. Etude par voltammétrie cyclique à balayage.....	37
III.4.2.1. Les Voltammogrammes cycliques pour la série $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M)	39
III.4.2.2. Les Voltammogrammes cycliques pour la série $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M).....	40
III.4.2.3. L'évolution de l'activité catalytique.....	42

SOMMAIRE

III.4.2.4. La variation du courant (pic anodique) en fonction de la racine carrée de la vitesse des deux systèmes dans la solution KOH (1M) ..	44
III.4.3. Comparaison entre les deux systèmes.....	46
III.4.3.1. Effet de substitution dans les deux systèmes.....	46
III.4.3.2. L'évolution de l'activité catalytique	47
III.4.3.3. La variation du courant (pic anodique) en fonction de la racine carrée de la vitesse des deux systèmes dans la solution KOH (1M) ..	48
Références	49
Conclusion générale	50

Listes des figures

Chapitres I :

Figure. I.1: Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3	5
Figure.I.2 : structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3	5
Figure I.3 : Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	6
Figure. I.4: La structure rhomboédrique.....	8
Figure I.5 : Schéma des défauts ponctuels.....	11
Figure 1.6 : Lacune : absence d'un atome.....	11
Figure 1.7 : Schéma de cristal avec d'atomes étrangers.....	12
Figure I.8 : Schéma présente le défaut de Fränkel dans un cristal ionique.....	13
Figure I.9 : Schéma présente de défaut de Schottky dans un cristal ionique.....	13

Chapitre II :

Figure II.1 : Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel.	18
Figure II. 2 : Appareil ATD/ATG utilisé LabSys.....	21
Figure II.3 : Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.....	22
Figure II.4 : Le diffractomètre des rayons X	22
Figure II. 4 : Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_λ d'un système rapide.....	23
Figure. II.5 : Voltammogrammes cycliques pour des systèmes réversible(A).quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D)	24
Figure II.6 : PARSTAT 4000A Potentiostat Galvanostat.....	25

Chapitre III

Figure III.1. Poudres de départ.....	31
Figure III.2: Organigramme de synthèse des oxydes $CaFe_{1-x}M_xO_3$ par la méthode Sol-gel.....	32
Figure III.3: Synthèse par la méthode sol-gel	33
Figure III.4: Courbe ATD-ATG de l'oxyde $CaFeO_3$	34

Liste des tableaux

Figure III.5: les diffractogrammes des rayons des échantillons CaFeO_3 (CF non dopée) ; $\text{CaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{CaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ calciné à 700°C pendant 6h ; ▲ $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	35
Figure III.6: Évolution de position de la raie (112).....	36
Figure III.7: les diffractogrammes des rayons des échantillons CaFeO_3 (CF non dopée) ; $\text{CaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{CaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ calciné à 700°C pendant 6h ; ▲ $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ avec les fiches ASTM.....	37
Figure III.8: voltammogrammes cycliques des échantillons a= CF (x=0), b= CFC10 (x=0.1) et c= CFC20 (x=0.2) calcinés à 700°C pendant 6h à différentes vitesses de balayages 10, 20, 50, 100, 250 et 500 mV/s.....	40
Figure III.9: voltammogrammes cycliques des échantillons a= CF (x=0), b= CFN10 (x=0.1) et c= CFN20 (x=0.2) calcinés à 700°C pendant 6h à différentes vitesses de balayages 10, 20, 50, 100, 250 et 500 mV/s.	41
Figure III.10: Densité de courant des échantillons CF, CFC10 et CFC20 aux potentiels 0.66 et 0.68V à 50 mV/s et 1M KOH.	43
Figure III.11 : Densité de courant des échantillons CF, CFN10 et CFN20 aux potentiels 0.66 et 0.68V à 50 mV/s et 1M KOH.	44
Figure III.12: la densité de courant à 0.66V en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les compositions CF, CFC10 et CFC20.....	45
Figure III.13 : la densité de courant à 0.66V en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les compositions CF, CFN10 et CFN20.....	45
Figure III.14: voltammogrammes cycliques des échantillons CF (x=0), CFC10 (x=0.1), CFC20 (x=0.2), CFN10 (x=0.1) et CFN20 (x=0.2) calcinés à 700°C pendant 6h à une vitesse de balayage 50 mV/s.....	46
Figure III.15: Densité de courant des échantillons des deux systèmes aux potentiels 0.66 et 0.68V , à 50 mV/s et 1M KOH.....	47
Figure III.16: Variations du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage.....	48

Liste des tableaux

Listes des tableaux

Tableau II.1 : Étude comparatif des différentes méthodes de synthèse.	19
Tableau III.1 : Liste des réactifs ; puretés et producteur.....	30
Tableau III.2 : Quantités des sels précurseur de nitrates en grammes pour chaque oxyde.....	30
Tableau III.3 : Volumes d'eau distillé ajouté séparément pour des sels précurseurs de nitrates pour chaque oxyde	30

Liste des abréviations

ABO₃ : Oxyde de type pérovskite

ATG: Analyse thermogravimétrie

ATD: Analyse thermodifférentielle

DRX : Diffraction des rayon X

CV : Voltammétrie cyclique

CF : oxyde pérovskite CaFeO₃

CFC 0.1 : oxyde pérovskite CaFe_{0.9}Co_{0.1}O₃

CFC 0.2 : oxyde pérovskite CaFe_{0.8}Co_{0.2}O₃

CFN 0.1 : oxyde pérovskite CaFe_{0.9}Ni_{0.1}O₃

CFN 0.2 : oxyde pérovskite CaFe_{0.8}Ni_{0.2}O₃

Introduction Générale

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie appliquée est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et cout faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau [1]. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimique, l'arrangement atomique la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux.

Les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours sur les matériaux de type pérovskite démontrent la richesse de cette famille. En effet, il existe de multiples combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations utilisés, on peut avoir des combinaisons I-V comme KNbO_3 , II-IV comme SrCoO_3 ou bien III-III comme LaCoO_3 . D'autres combinaisons sont encore possibles en remplaçant l'oxygène par un autre anion comme S ou F.

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

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

Introduction générale

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

Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}; 0 \leq x \leq 0.2$) par la méthode sol-gel et d'étudier l'effet de la substitution de deux différentes métaux Co et Ni dans le sous réseau B sur le comportement électrochimiques de la pérovskite .

Notre travail est composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre fait une brève présentation générale des pérovskites de type ABO_3 ainsi que les propriétés physiques et électrochimiques.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des méthodes expérimentales de préparation des oxydes type pérovskites par voie solide et par voie humide qui comporte la technique sol-gel et la technique de la co-précipitation. On présente aussi la méthode de caractérisation utilisée (ATG/ATD, DRX) et la voltammétrie cyclique comme une méthode d'étude de comportement électrochimique d'oxyde.
- Le troisième chapitre présente la synthèse de l'oxyde $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}; 0 \leq x \leq 0.2$). Ainsi que la caractérisation des échantillons par l'analyse thermique (ATD-ATG) et la diffraction des rayons X ; avec une partie d'étude électrochimique des oxydes. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

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

Références bibliographiques :

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

Chapitre I

Etude Bibliographique

I. 1. Généralités sur les oxydes mixtes

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

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

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- **Les pérovskites** : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$.
- **Les spinelles** : des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} cas de ($MgAl_2O_4$) et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).
- **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ [1].

I. 2. Structure pérovskite

I.2.1. Introduction

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

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural [1].

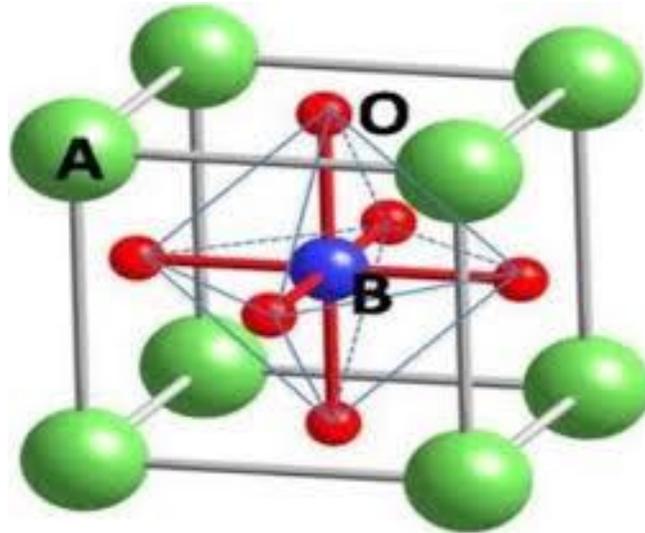


Figure. I.1: Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3 .

I.2.2. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où A 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 $Pm\bar{3}m$ où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces (figure I.1)[2].

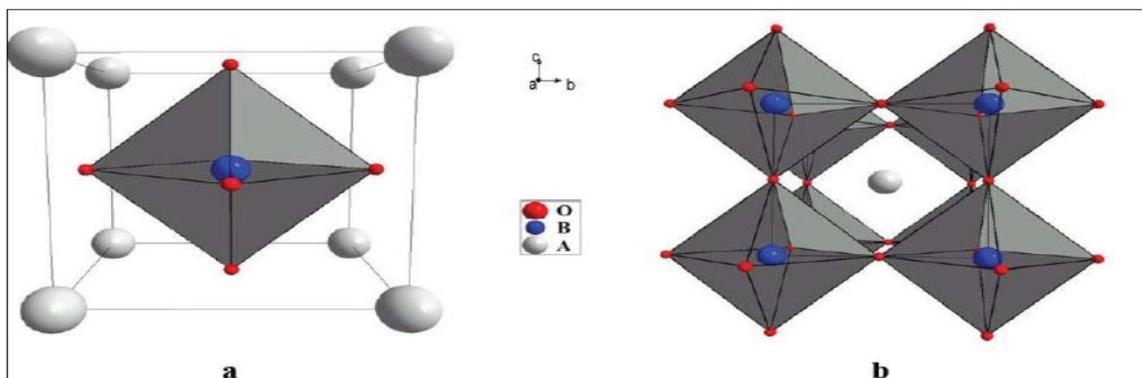


Figure.I.2 : structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3

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

- 1- Les structures **ABO₃** dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les **pérovskites simples** : PbTiO_3 , BaMnO_3 ,...
- 2- Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les **pérovskites complexes** : $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ [3].

I.2.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale

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 où 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 :

Les 3 axes d'ordre 4 (**A4**) dans la phase quadratique.

Les 6 axes d'ordre 2 (**A2**) dans la phase orthorhombique.

Les 4 axes d'ordre 3 (**A3**) dans la phase rhomboédrique

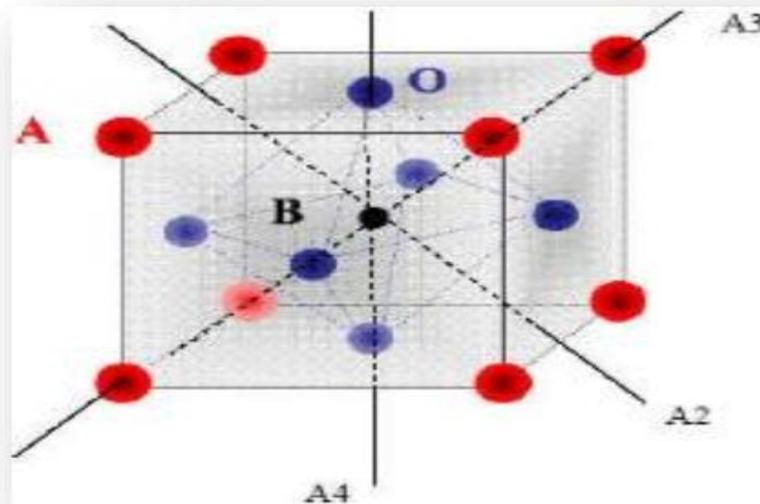


Figure I.3 : Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Les déplacements des ions **B** sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons

BO. Le tassement de la charpente d'octaèdre 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 rapport à l'ion A [3].

I.2.4. Stabilité de la structure

L'existence et la stabilité de cette structure, pour une large gamme de rayons ioniques, est déterminée de manière intuitive par des considérations stériques. En effet, la taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure.

Les liaisons entre les oxygènes et les atomes A et B étant iono-covalentes, V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité [4], dit facteur de tolérance t, qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion O par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

R_A , R_B et R_O désignent les rayons des ions A, B, O respectivement.

Dans le cas idéal où $t = 1$, la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes :

- $1 < t < 1.06$: distorsion hexagonale (ex : BaTiO₃, NaNbO₃).
- $t = 1$: structure cubique (ex : BaZrO₃).
- $0.9 < t < 1$: distorsion rhomboédrique (ex : RbTaO₃, KNbO₃).
- $0.85 < t < 0.9$: distorsion orthorhombique (ex : PbTiO₃, GdFeO₃, LaMnO₃).

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion – cation. Le caractère ionique d'une composition ABO₃ est quantifié d'après l'échelle de Pauling [5] à partir de la différence de l'électronégativité

$$\delta = \frac{X_{A-O} - X_{B-O}}{2} \quad (2)$$

X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O.

X_{B-O} : la différence d'électronégativité entre B et O.

I.2.5. Types des pérovskites

I.2.5.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [6].

I.2.5.2. 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 $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$ [7].

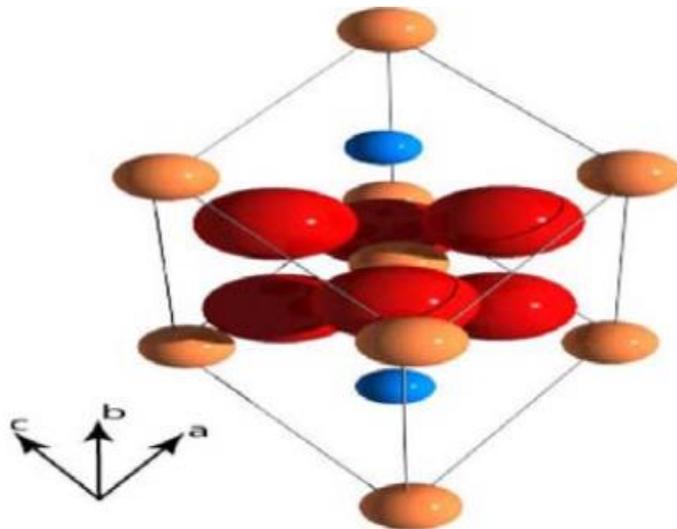


Figure. I.4: La structure rhomboédrique

I.2.5.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [6].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu.

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 , etc [8].

I.2.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [9].

I.2.5.5. 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.

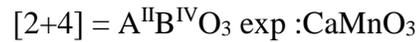
Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

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 [9].

I.2.6. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

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



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$... etc.

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

I.2.7. Propriétés physiques des pérovskites

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

➤ **Supraconductivité**

Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.

➤ **Piézoélectricité**

Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.

➤ **Catalyseurs**

Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.

➤ **Magnétorésistance**

Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.

➤ **Ferroélectricité**

La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme $BaTiO_3$ et PZT [2].

I.2.8. Description des défauts dans les cristaux

I.2.8.1. Défauts

Un défaut dans un solide est un phénomène perturbant la répétition 3D et triplement périodique de tous ses constituants selon les translations du réseau, tout en respectant l'électro neutralité de façon absolue [10].

I.2.8.2. Défauts ponctuels

Ce sont des défauts qui concernent un atome ; ce dernier occupe un volume fini, mais ce volume est très faible devant le volume total du cristal, il peut donc être considéré comme un point de dimension zéro.

Les défauts ponctuels (Figure 1.5) sont les impuretés chimiques, les sites vacants du réseau (lacune) et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (atome interstitiel).

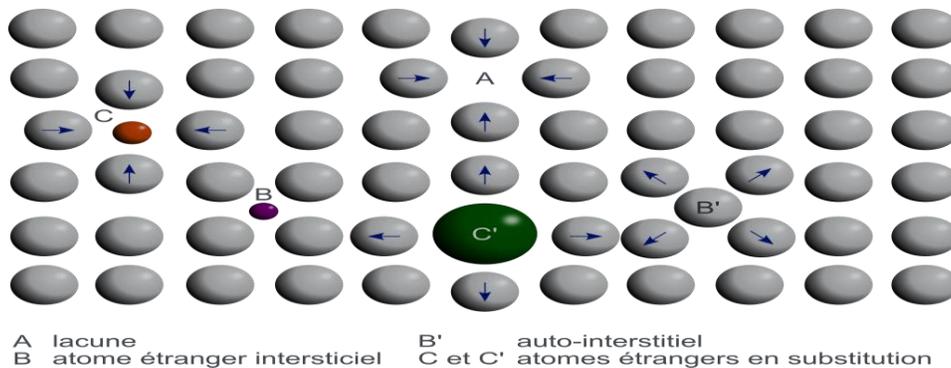


Figure I.5 : Schéma des défauts ponctuels

I.2.8.2.1. Lacunes

Le défaut ponctuel le plus répandu est la lacune, qui correspond au déficit d'un atome sur un site du réseau idéal.

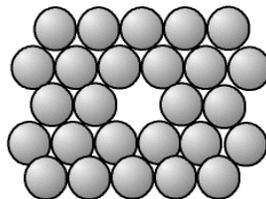


Figure 1.6 : Lacune : absence d'un atome.

Dans le cristal parfait, les charges s'équilibrent, il y a autant de charges positives (+) que de charges négatives (-), il y a une neutralité électrique. S'il manque un cation (charge

plus), il y a localement plus d'anions (charge moins), on a donc localement une charge négative ; Une lacune cationique a donc une charge négative, et de même, une lacune anionique a une charge positive.

Il peut sembler curieux de parler de la charge d'un "trou", mais ce n'est qu'une manière pratique de décrire la répartition des charges dans l'espace moins et qui plus; cette manière de voir permet d'expliquer bien et simplement de nombreux phénomènes [11].

I.2.8.2.2. Atomes étrangers :

Un atome ne faisant pas partie de la composition chimique du cristal parfait peut s'y insérer ; il s'agit d'impuretés ou bien d'éléments d'alliages. Il peut prendre la place d'un atome "normal", on dit alors qu'il est en "substitution". Mais, les atomes étant des boules, il reste de la place entre elles (au minimum 36 % de vide) un petit atome peut donc se glisser dans les interstices ; l'atome est alors dit "en insertion" ou en "position interstitielle" [12].

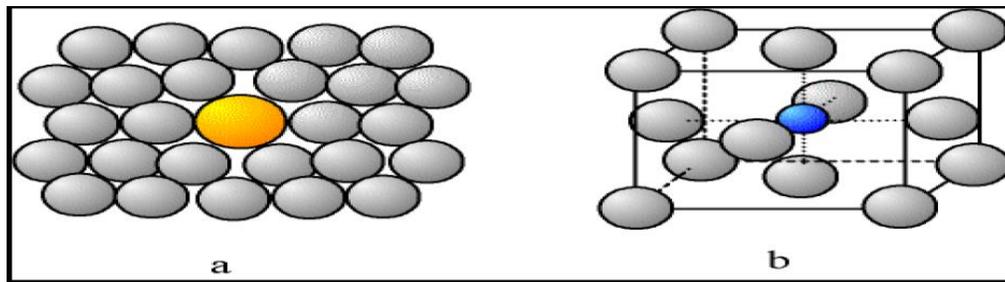


Figure 1.7 : Schéma de cristal avec d'atomes étrangers.

a - Atome en substitution ; b - Atome en insertion.

I.2.8.2.3. Types des défauts ponctuels

On distingue les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques.

a. Les défauts intrinsèques

Les défauts intrinsèques résultent du fait que certains atomes du réseau n'occupent pas la position attendue.

On peut avoir deux types de défauts intrinsèques associés, soit que la création d'un défaut entraîne l'autre, par exemple, un atome se met en auto substitution et laisse une lacune, soit que les défauts s'attirent et s'associent car ils sont plus stables [13]. Thermodynamiquement nécessaire à l'existence d'une phase non stœchiométrique, peuvent s'accompagner ou non de non stœchiométrie dans un solide iono-covalent.

➤ **Défaut de Fränkel**

Défaut naturel ponctuel ; caractérisé par la formation d'une lacune dans un sous réseau par départ d'un atome et localisation de ce dernier en position interstitielle. Le défaut naturel de Fränkel (figure I.8) correspond à une concentration différente des lacunes et des ions interstitiels relatif à chaque sous réseau.

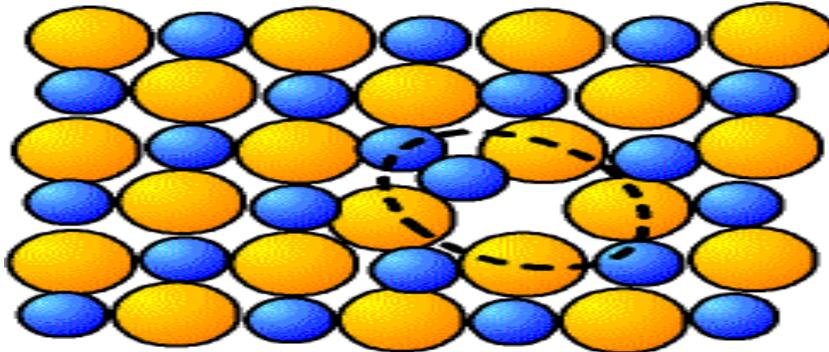


Figure I.8 : Schéma présente le défaut de Fränkel dans un cristal ionique

➤ **Défaut de Schottky**

Défaut naturel ponctuel, entraînant la création simultanée de lacune dans les deux sous réseaux d'une phase iono-covalente en accord avec la formule chimique du composé. Le défaut naturel de Schottky (figure I.9) pour un composé MX correspond à une concentration identique des lacunes cationique et anioniques.

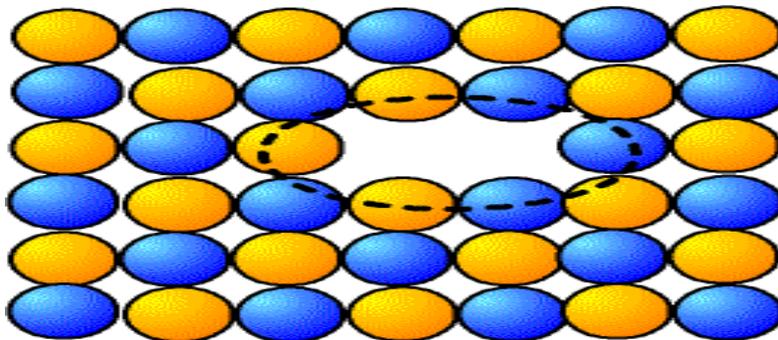


Figure I.9 : Schéma présente de défaut de Schottky dans un cristal ionique.

b. Défaut extrinsèque

(Défaut provoqué, induit par l'expérimentateur, n'est pas thermodynamiquement nécessaire). Un défaut extrinsèque n'entraîne pas d'écart à la stœchiométrie dans un métal pur ou une solution solide métallique [14].

On peut introduire des lacunes dans un cristal par dopage avec une impureté choisie, par exemple si on ajoute du CaCl_2 dans un cristal de NaCl , chaque ion Ca^{+2} remplace deux ions Na^+ afin de conserver la neutralité électrique et il se forme une lacune cationique. Les lacunes ainsi créées sont des lacunes extrinsèques. Un exemple important que l'on rencontrera plus loin est celui de la zirconne, ZrO_2 cette structure peut être stabilisée par dopage avec CaO , les ions Ca^{+2} remplaçant les ions Zr (IV) dans le réseau.

La compensation de charge est effectuée par la création de lacunes anioniques dans la sous-réseau de l'oxygène [15].

Références bibliographiques

- [1] R.Kamel «Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M= Sr et Ce) ». Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, 2008.
- [2] R.hasseni «Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte», Thèse de master, Université Mentouri Biskra 2014.
- [3] V.M. Goldschmidt, *matemot Naturuid, Klass* , N°2 , 1926.
- [4] V.M. Goldschmidt. *Geochemische verteilungsgesetze der elemente*. Tome V 3 , 7-8, 1928.
- [5] L.Pauling. *The nature of chemical bonds*. New York: Cornell University Press, 267, 1967.
- [6] E .J. Baran, P. J. Amnion, *An .Asoc. Quim. Argent*, Vol 56, 11, 1968.
- [7] R, Zhang. B, Jiang and W, CAO. *elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain .0.67PB(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.33PbTiO₃ single crystals*. *Journal of applid Physic*, Vol 90, No 7, 3471-3475, 2001.
- [8] S. Geller, E.A. Wood, *Acta Crystallography*, Vol 9, 563, 1956.
- [9] A Haliouche ; *Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$* ; thèse de magister. Université de Mohamed Kheider Biskra, 2015.
- [10] J.O.M. Bockris, J. McHardy, *J. Electrochem. Soc*, Vol 120, 61, 1973.
- [11] Y Quéré, *edition Marketing, Physique des matériaux*, Paris Vol 145,1988.
- [12] LSmart, E Moore,*Edition Masson, Introduction à la chimie du solide*, Paris 147-148,1997.
- [13] H. Obayashi, T. Kudo, *Mater. Res. Bull*, Vol 13, 1409-1413, 1978.
- [14] J.M. Bockris, T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc*, Vol 131, 290-302,1984.
- [15] D.B. Meadowcroft, *Nature*, Vol 226,847-848, 1970.

Chapitre II

*Méthodes de synthèse et de
caractérisation*

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation et parmi elles, celles que j'ai utilisé dans ce travail, en deuxième lieu aux techniques de caractérisation.

II.1. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électrocatalytiques des oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore,...).

Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique.

Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, par la voie solide comme la méthode céramique, ou bien par la voie liquide comme la méthode sol-gel, co-précipitation, combustion, microémulsion, l'hydrolyse de flamme, ...etc. dans notre travail on a utilisé la méthode sol-gel comme une méthode de synthèse. On va citer quelques célèbres méthodes.

II.1.1. La méthode de synthèse par voie solide (céramique)

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide ; utilisé dans l'industrie.

Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives 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'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [1-2] :

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu.
- Impuretés extrinsèques: en raison d'une pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li... etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique [3].

II.1.2.Méthode Sol-Gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite « aux citrates », les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques [4].

II.1.2.1. Terminologie et définitions

Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861.

✓ Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides, plus denses que le liquide, restent dispersées, leur taille doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (interaction de Van der Waals) restent supérieures aux forces de gravitation.

✓ Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique.

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 [5].

➤ Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [6].

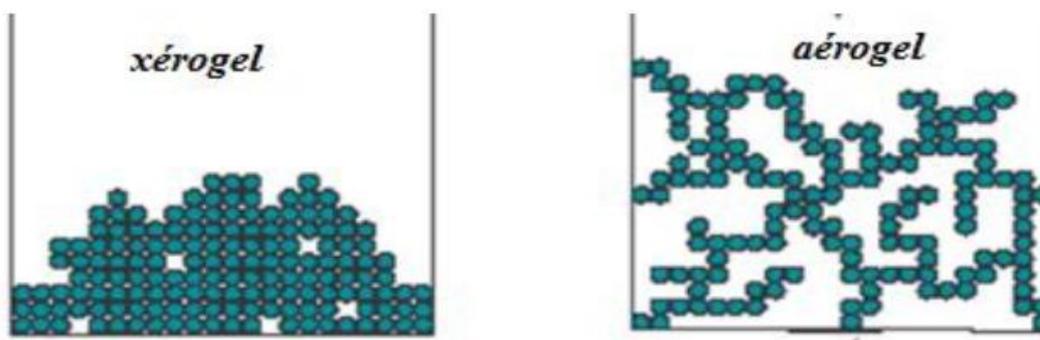


Figure II.1: Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [7]:

- Il permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO_3 .
- Il permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Il permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse [8].

II.1.3. La Co-précipitation

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 [9].

Cette méthode est la plus ancienne dans les techniques de préparation des oxydes (pérovskites) par voie chimique. La co-précipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau.

Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Une fois séché, le précipité amorphe est ensuite calciné jusqu'à obtention de la phase pérovskite. Cette méthode permet l'obtention de cristaux très fins.

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

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules [10].

Les paramètres suivants ont une grande importance :

- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique
- Contrôle de la température ambiante [11].

II.1.4. Les avantages et inconvénients de ces méthodes

Le tableau II.1. propose les principaux avantages et inconvénients de ces méthodes présentées ci-dessus.

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

Méthode	Avantages	Inconvénients
Voie solide	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Très simple ☞ bonne homogénéité de la distribution des précurseurs, ☞ basses températures de préparation, 	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Hautes températures que dépend grand énergie ☞ Lenteur des réactions ☞ Possible hétérogénéité de composition du produit.
Sol gel	<ul style="list-style-type: none"> ☞ pureté des précurseurs, ☞ bonne homogénéité de la distribution des précurseurs, ☞ basses températures de préparation, 	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Séchage délicat ☞ Changement volumique important durant l'élaboration du matériau, ☞ procédés longs et complexes.
Co-précipitation	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Fortes surfaces, ☞ stabilité thermique ☞ basses températures de préparation, (température ambiante) 	Solvants, méthode dépendant de la pérovskite

II.2.Méthodes de caractérisations

Les solides synthétisés ont été caractérisés par un ensemble de techniques physico-chimiques, permettant ainsi de mieux comprendre leur structure, leurs propriétés et leur réactivité.

De nombreuses techniques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes.

Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes:

II.2.1.Analyse thermique différentielle ATD et thermogravimétrie ATG

Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles permettent de mesurer les pertes de masse et chaleur d'un solide lorsqu'il est soumis à un gradient thermique, sous atmosphère contrôlée ou non contrôlée.

La poudre est placée dans une nacelle inerte (le plus couramment en platine ou alumine) suspendue [12]. Elle va ensuite être soumise à une élévation de température dans l'enceinte, sous atmosphère contrôlée. Le programme en température est fixé par l'utilisateur.

II.2.1.1. Analyse thermogravimétrie ATG

Ce type d'analyse mesure le changement massique d'un matériau en fonction du temps et de température donnée dans une atmosphère contrôlée, ce type d'analyse thermique est utilisé en recherche pour le but de déterminer l'humidité absorbée par le matériau, la stabilité thermique du solide, le point de décomposition d'un explosif, le mécanisme de dégradation et la cinétique des réactions.

II.2.1.2. Analyse thermodifférentielle ATD

L'analyse thermodifférentielle est souvent couplée avec l'ATG, elle permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon **Tech** et une référence **Tref** durant le traitement thermique, sous l'effet de l'augmentation de température l'état physico-chimique du matériau est susceptible d'être modifié. Cette modification (évaporation du solvant, changement de phase, décomposition,...) est accompagnée à un phénomène endo-ou exothermique qui peut être mesuré dans l'ATD [13].



Figure II. 2 : Appareil ATD/ATG utilisé LabSys

II.2.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux [14]. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimension des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) [15].

II.2.2.1. Principe de l'analyse

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille des plans donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée [16]:

$$2 dhkl \sin \theta = n \lambda \quad (3)$$

Ou : λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

n : Nombre entier,

θ : Angle de diffraction,

$dhkl$: Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l

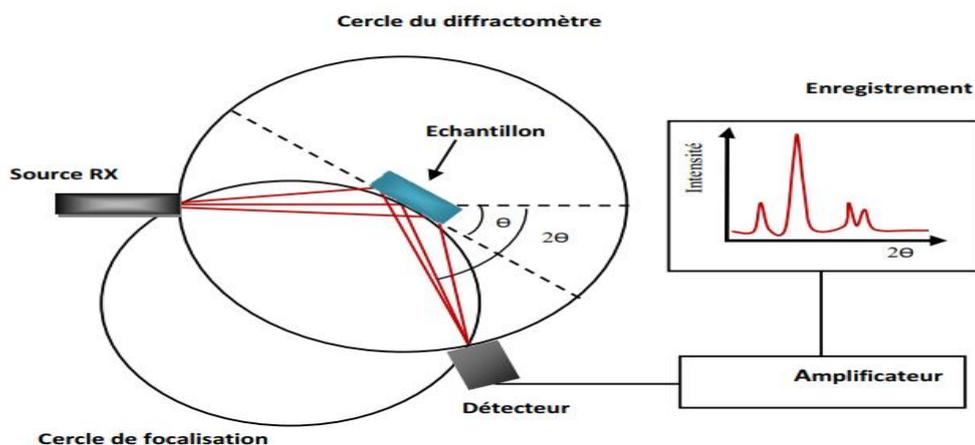


Figure II.3 : schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano

II.2.2.2. Identification des phases

L'identification des phases s'effectue par analyse du spectre puis par comparaison avec la base de données "Fiches ASTM". Ces fiches sont des références réalisées sur des matériaux connus et bien définis. Elles donnent pour une phase cristalline connue les indices des plans (hkl) diffractant, les positions angulaires des raies de diffraction ou la distance interréticulaire et leur intensité [17].



Figure II.4 : Le diffractomètre des rayons X

II.3. Etude de comportement électrochimique

II.3.1. Etude par voltammétrie cyclique à balayage

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode. 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 [18].

La voltammétrie cyclique est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique ; est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. Pour obtenir un diagramme voltammétrie cyclique, le potentiel appliqué doit varier dans la solution, et la variation de courant électrique est mesurée par rapport à celle du potentiel. Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et de composés chimiques à l'interface de l'électrode [19].

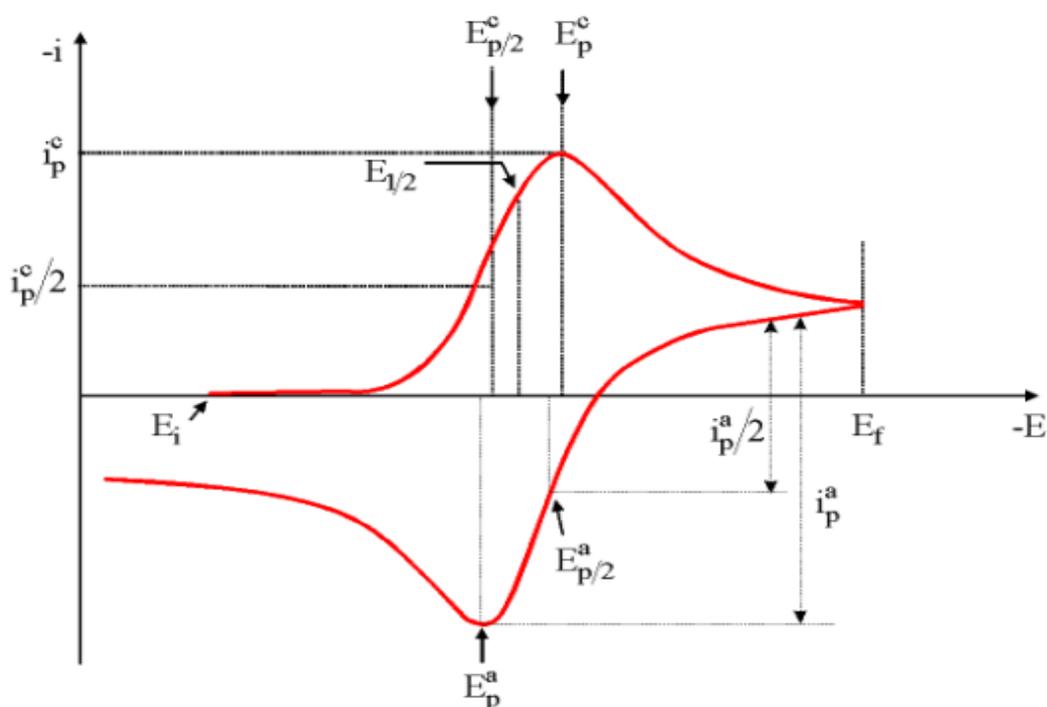


Figure II. 5: Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_f d'un système rapide

i_{pa} : courant anodique ;

i_{pc} : courant cathodique ;

E_{pa} : potentiel d'oxydation anodique ;

E_{pc} : potentiel de réduction cathodique.

$E_{p/2}$: Le potentiel à mi-hauteur du pic cathodique

L'étude des courbes intensité-potential enregistrées, appelées communément Voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié. Trois cas sont à considérer : les systèmes dits réversible, irréversible ou quasi-réversible. Sur la **Figure (II .6)**. Sont présentés les voltammogrammes cycliques caractéristiques de ces trois situations [20].

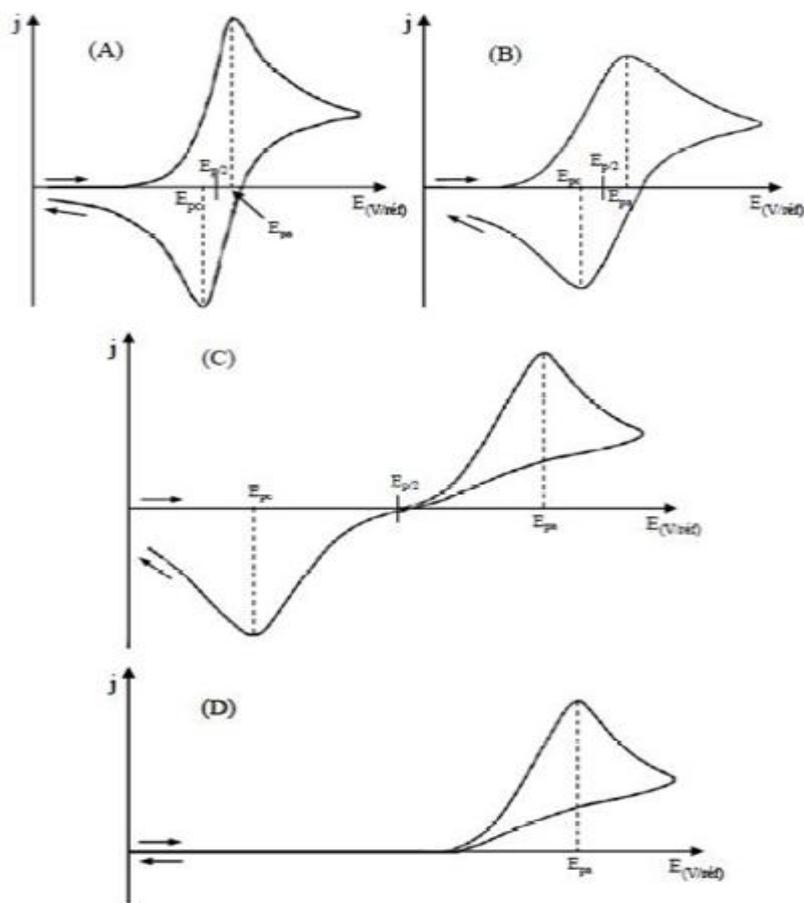


Figure. II.6: Voltammogrammes cycliques pour des systèmes réversible(A).quasi réversible(B) et (C) et totalement irréversible(D)

II.3.1.1. Montage expérimental

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

Le montage expérimental utilisé est constitué de :

✓Une cellule électrochimique en verre pyrex polycarbonate afin d'éviter toute contamination de la solution. Cette cellule comporte trois électrodes :

- Electrode de travail (échantillon élaboré).
 - Electrode de référence au (Hg/HgO) saturé en KOH (permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée).
 - Contre électrode en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques). Les unités de base d'un analyseur voltammétrique sont :
- ✓ Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer.

a. 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 [18]. L'instrument de travail utilisée dans notre étude est l'appareil ci-dessous :



Figure II.7: PARSTAT 4000A Potentiostat Galvanostat

b. L'électrode de travail

C'est les oxydes mixtes ($\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ / $\text{M}=\text{Co}$; Ni / $0 \leq x \leq 0.2$) déposée par peinture sur plaques de nickel ($1 \times 1.5 \text{ cm}$). La poudre est mise en suspension dans un solvant dichlorométhane content 1% de polystyrène en masse. Avec un pinceau on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur la plaque de nickel d'une surface de $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ l'électrode est ensuite séchée à 100°C pendant 6 heures pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

c. L'électrode de référence

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

c. L'électrode auxiliaire

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

d. La solution électrolyte

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

II.3.1.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage $I_P=f(v^{1/2})$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique sur le mécanisme de la réaction à l'électrode :

- Si $I_P=f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine la réaction qui se produit à la surface de l'électrode est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- Si $I_P=f(v^{1/2})$ est une droite de pente nulle la réaction à l'électrode est rapide.
- Si $I_P=f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie que une réaction chimique est associée au Transfert de charge [21].

Référence bibliographique

- [1] L. Smart et E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris, 1997.
- [2] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie) , 2002.
- [3] M. diafi. «Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium », Thèse de Doctorat, Université de Mohamed Kheider Biskra, 2013.
- [4] Boukechira. D et Boufroua. N «Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Nickel de type : Pérovskite » , Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel, 2005.
- [5] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica E ,Vol 13, 403, 2002.
- [6] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Nano letters, Vol 1, No 6, 309, 2001.
- [7] B.V.Tilak, R.S.Y.Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry», Ed Plenum press New York, 1982.
- [8] P. Miquel « Réduction catalytique de NOx par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base de pérovskite », Université de Lille 1, 2009.
- [9] M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental, Vol 6, 325-337, 1995.
- [10] B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry», Ed Plenum press New York, 1982.
- [11] B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan, Comprehensive treatise of Electrochemistry, Ed Plenum press New York, 1982.
- [12] I. Moog, « Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées », Thèse de doctorat, Université de bordeaux 1, 2009.
- [13] M L Aouissi, « Élaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium », Thèse de doctorat ; Université de Mohamed Kheider Biskra, 2015.
- [14] Méthode Spectrométriques d'analyse et de caractérisation Diffraction X, pp 7-8, Axe « Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [15] U.D. Altermatt and I. D. Brown, Acta Cryst, A, 34, 1987
- [16] J.d.Hanawalt. H.W.Rinn. and L.K. Frevel, Chemical Analysis by X-Ray Diffraction, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, Vol 10, No 9, 457-512, 1938.
- [17] G.Cizeron. Le frittage sous son aspect physico-chimique. L'industrie céramique, Vol 611, No 10, 713-729, 1968.

[18] k Adaika; « synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{La Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ». Thèse de doctorat ; Université de Mohamed Kheider Biskra,2015.

[19] R Brito, V. A. Rodríguez, J Figueroa and Carlos R. Cabrera “Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol 520, 47-52, Février 2002.

[20] M Lebid; « Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 », Thèse de magister, université de Mohamed kheider Biskra,2012

[21] R .Nicholson. I. Schain; J.Anal.chem.36 , 1964 ,706.

Chapitre III

*Etude Physico-chimique des
oxydes*

III.1. Introduction

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

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physicochimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux.

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode sol-gel pour élaborer les poudres du matériau $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$; $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$). En utilisant ATG/ATD et DRX pour caractériser ce matériaux, et enfin on fait une étude de comportement électrochimique.

III.2. Préparer des oxydes $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ avec $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$ et $0 \leq x \leq 0.2$ par voie sol-gel

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer les oxydes $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$; $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$). Elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chelater les métaux et former un complexe soluble et très stable, et le volume du solvant correspondant $n \text{ solvant} = 2 * n \text{ Acide citrique}$.

Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité Les proportions stœchiométriques de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureté 99.99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureté 99.0%) et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Janssen chemica, pureté 99.5%) et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Biochem, pureté 99.0%) sont dissoutes dans l'eau. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80- 90°C jusqu'à obtention, d'un liquide visqueux (gel) (environ 4 heures).

Afin d'éliminer le solvant résiduel dans notre cas l'eau distillé le gel est placé dans l'étuve pendant 24 heures à une température de 110°C ; Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à une température de calcination $T = 700^\circ\text{C}$; avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, selon la cinétique suivante

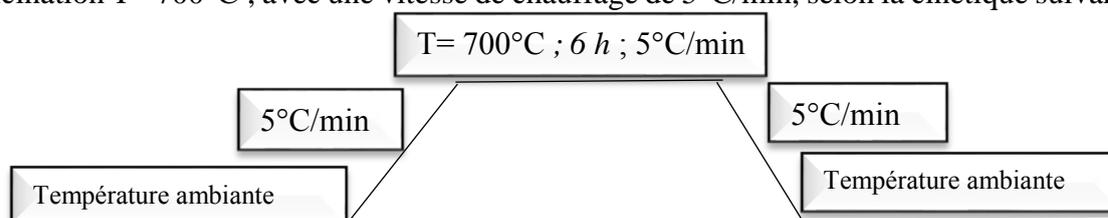


Tableau III.1 : Liste des réactifs ; puretés et producteur

<i>Précurseur</i>	<i>Degré de pureté (%)</i>	<i>Masse Molaire (g/mole)</i>	<i>Producteur</i>
$Ca(NO_3)_2 ; 4H_2O$	> 99.0	236.15	Aldrich
$Fe(NO_3)_3 ; 9H_2O$	99.0	404	Aldrich
$Co(NO_3)_2 ; 6H_2O$	99.0	290.8	Biochem
$Ni(NO_3)_2 ; 6H_2O$	99.0	291.02	Biochem
$C_6H_8O_7 ; H_2O$	99.5	210.14	JANSSEN CHEMICA

Les quantités choisies des sels précurseurs pour dissoudre une quantité de solide séparément dans volume d'eau distillé sont résumés dans les deux tableaux suivants Tableau III.2 et Tableau III.3

Tableau III.2 : Quantités des sels précurseur de nitrates en grammes pour chaque oxyde

Oxyde	Masse de solide	<i>m</i> ($Ca(NO_3)_2 ; 4H_2O$)	<i>m</i> ($Fe(NO_3)_3 ; 9H_2O$)	<i>m</i> ($Co(NO_3)_2 ; 6H_2O$)	<i>m</i> ($Ni(NO_3)_2 ; 6H_2O$)	<i>m</i> ($C_6H_8O_7 ; H_2O$)
$CaFeO_3$	2g	3.282	5.614	0	0	5.84
$CaFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$	4g	6.5493	10.0840	0.8071	0	11.6559
$CaFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	4g	6.5353	8.9444	1.6108	0	11.6310
$CaFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$	4g	6.550	10.086	0	0.807	11.658
$CaFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$	4g	6.5374	8.9474	0	1.6100	11.6349

Tableau III.3 : Volumes d'eau distillé ajouté séparément pour des sels précurseurs de nitrates pour chaque oxyde

Oxyde	Qtt de solide	V d'eau distillé ($Ca(NO_3)_2$)	V d'eau distillé ($Fe(NO_3)_3$)	V d'eau distillé ($Co(NO_3)_2$)	V d'eau distillé ($Ni(NO_3)_2$)	V d'eau distillé ($C_6H_8O_7$)
$CaFeO_3$	2g	28.07	16.41	0	0	29.2
$CaFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$	4g	32.7466	50.4198	4.0355	0	58.2796
$CaFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	4g	32.6766	44.7219	8.538	0	58.1550
$CaFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$	4g	32.75	50.428	0	4.033	58.289
$CaFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$	4g	32.6875	44.73675	0	8.0504	58.1744

III.2.1. Produit de départ:

Dans ce travail on a utilisé les nitrates comme des produit de départ et l'acide citrique comme un agent complexant

Les nitrates sont :

- Nitrate de Calcium
- Nitrate de Fer
- Nitrate de Nickel
- Nitrate de cobalt



Figure III.1. Poudres de départ

III.2.2. Synthèse des oxydes $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$; $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$) par voie Sol-gel.

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des poudres de la série $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ avec $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$ et $0 \leq x \leq 0.2$ est représenté sur la figure III.1

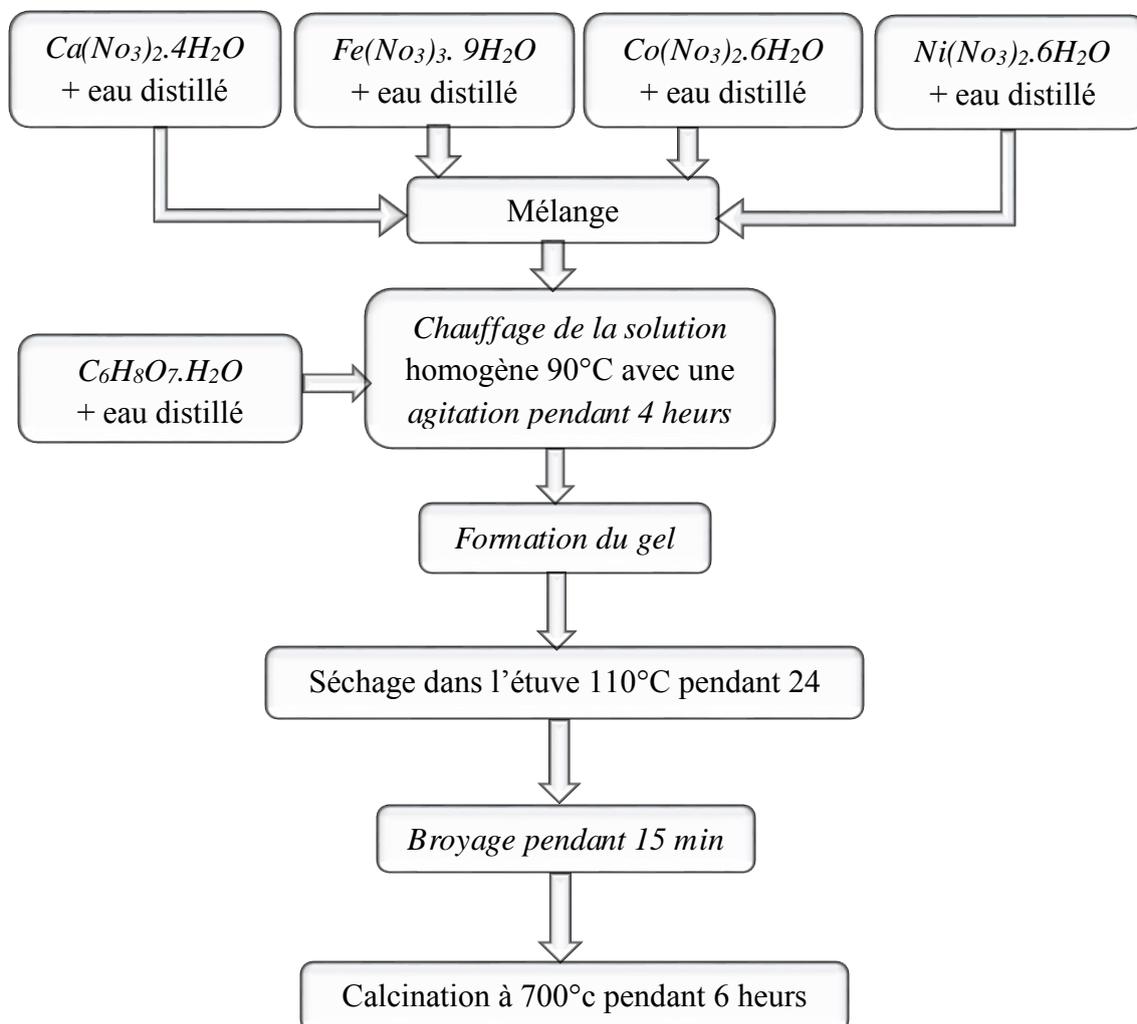


Figure III.2. Organigramme de synthèse des oxydes $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ par la méthode Sol-gel.



Figure III.3. Synthèse par la méthode sol-gel.

III.3. Méthodes de Caractérisation des poudres

III.3.1. Analyse thermique (A.T.G – A.T.D) du précurseur

Dans le but d'estimer, préalablement, la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, les courbes obtenues en analyse thermogravimétrique et différentielle des poudres du précurseur CaFeO_3 obtenue après séchage à l'étuve à $110\text{ }^\circ\text{C}$, durant une nuit sont superposées sur la figure III5, sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ et une vitesse de chauffage de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour une masse initiale de 50 mg , les résultats obtenus pour les composés précurseurs sont représentés sur la figure III.5.

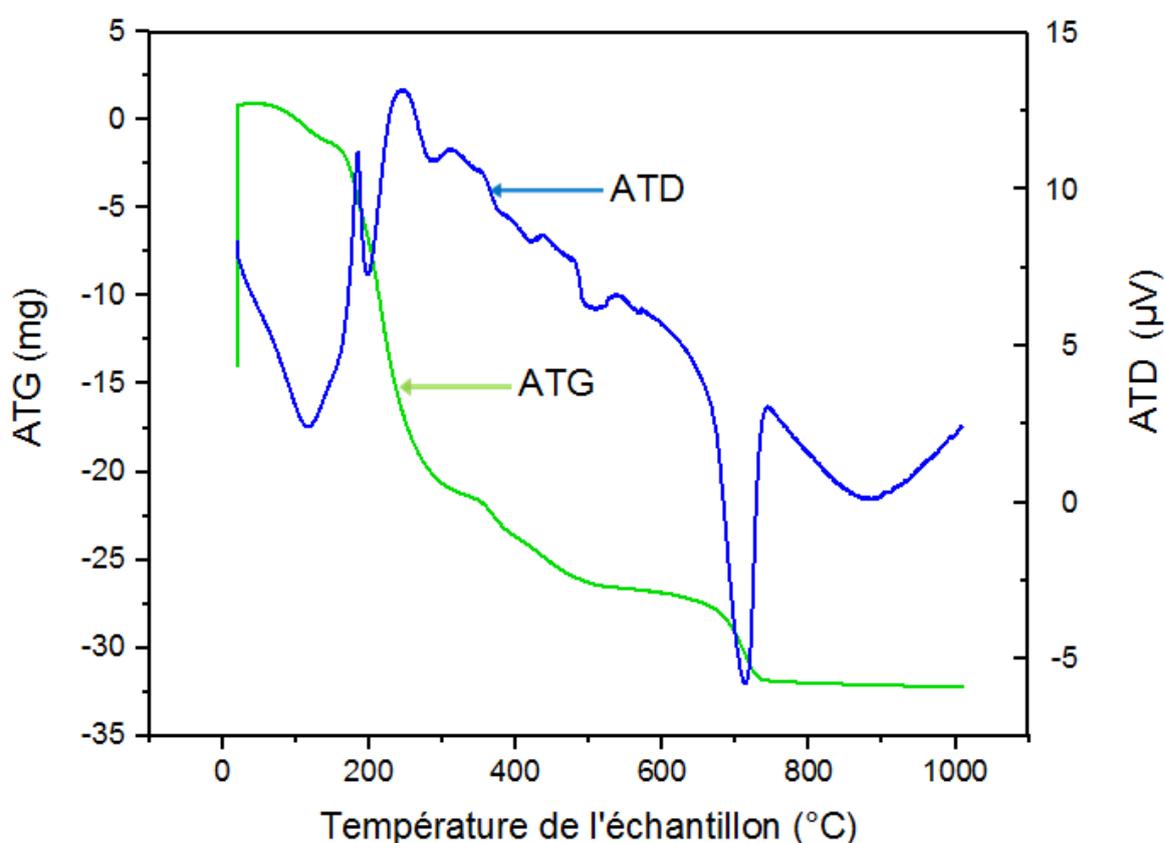


Figure III.4. Courbe ATD-ATG de l'oxyde CaFeO_3

La courbe ATG–ATD de poudre de CaFeO_3 peut être partagée en quatre parties :

- Une première partie comprise entre 20 et $180\text{ }^\circ\text{C}$, représente une perte de poids progressive, accompagné d'un pic endothermique et autre pic exothermique en courbe ATD peut être attribuée à la désorption de l'eau et une décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique [1].
- Une deuxième partie comprise entre 180 et $350\text{ }^\circ\text{C}$, représente une perte de poids progressive, accompagné de deux pics l'un exothermique et l'autre pic endothermique en

courbe ATD peut être attribuée à la décomposition de substances organiques acide citrique et certains nitrates [2-3].

- Une troisième partie comprise entre 350 et 510 °C, représente une perte de poids, accompagné d'un pic endothermique faible en courbe ATD peut être considérée comme le résultat de la combustion des matières organiques restantes accompagnée de l'évolution des gaz du CO₂ et de nitrates [4].
- Une partie comprise entre 510 et 720 °C, représente une perte de poids, accompagné d'une pic endothermique en courbe ATD probablement attribuée à la formation de l'oxyde CaFeO₃. Il n'y a pas de perte de poids au-delà de 720 °C

III.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Après l'analyse thermique ATD/ATG; les échantillons ont été caractérisés par la technique de la diffraction des rayons X (DRX)., le rayonnement est produit par une anticathode de cuivre Cu ($\lambda_{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$).

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

La figure III.5 rassemble les diffractogrammes des rayons des échantillons CaFeO₃ (CF non dopée) ; CaFe_{0.9}Ni_{0.1}O₃ (CFN0.1) et CaFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ (CFC0.1) respectivement

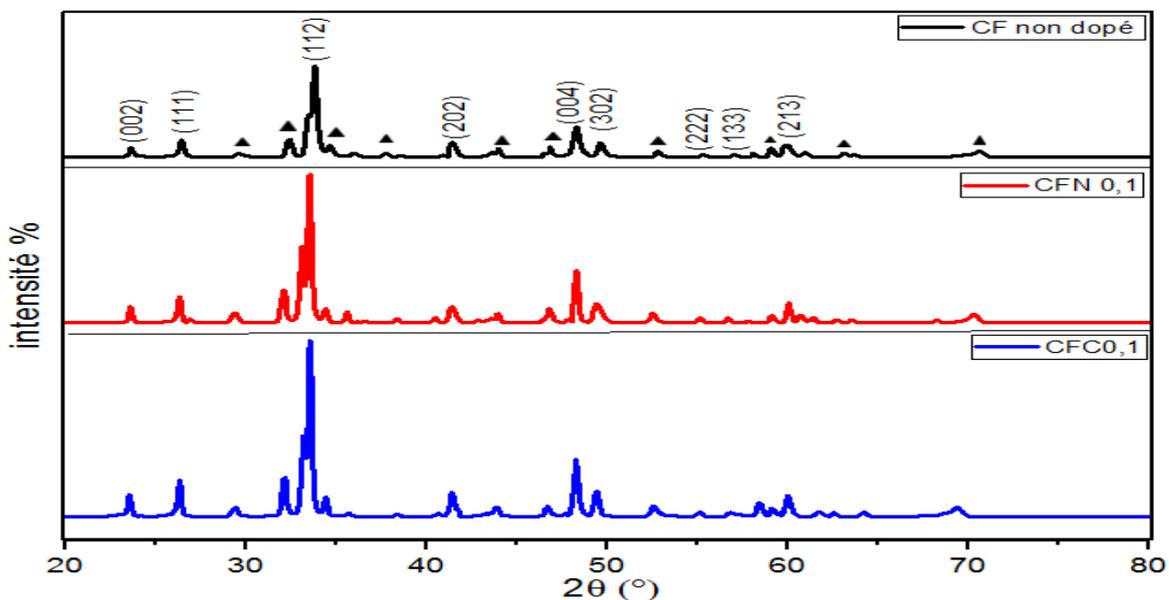


Figure III.5. Les diffractogrammes des rayons des échantillons CaFeO₃ (CF non dopée) ; CaFe_{0.9}Ni_{0.1}O₃ et CaFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ calciné à 700°C pendant 6h ; ▲ : Ca₂Fe₂O₅

Les diffractogrammes des 3 échantillons qui sont calcinés à 700 °C révèle que la phase de pérovskite de CaFeO₃ de structure Tétraogonale est pratiquement formée comme

une phase majoritaire ; une deuxième phase secondaire de l'oxyde $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ de type orthorhombique est apparemment formée.

La comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X montre que le dopage conduit à un décalage faible dans l'angle 2θ ; On observe que l'intensité des pics des échantillons dopés est plus forte par rapport à l'échantillon non dopée.

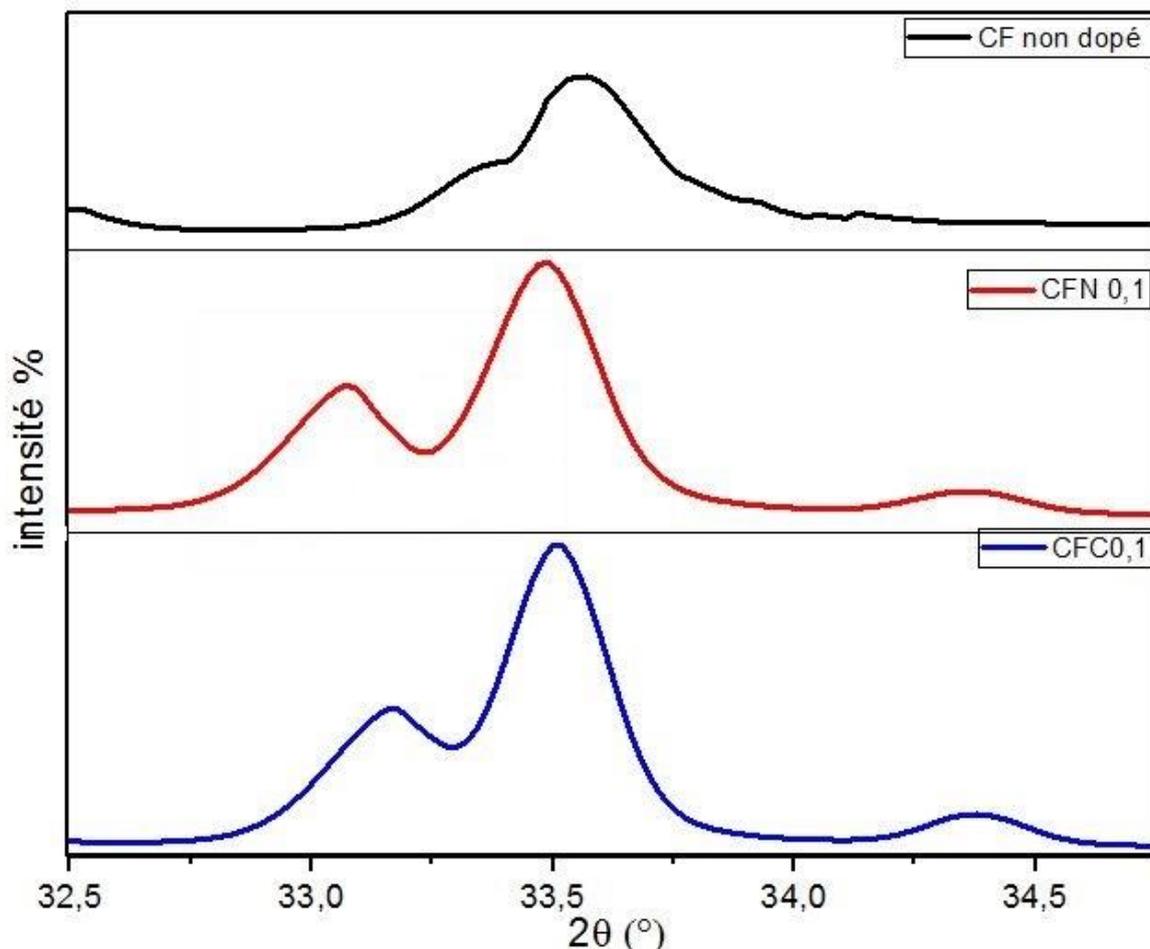


Figure III.6. Évolution de position de la raie (112)

L'ensemble des diagrammes indique la présence d'un pic le plus intense par rapport les autres pics situés à $2\theta = 33,56^\circ$ correspond à l'orientation cristallographique (112).

L'indexation de ces phases a été faite à l'aide des fiches ASTM N° 00-041-0753 (CaFeO_3) et ASTM N° 00-011-0675 ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$).

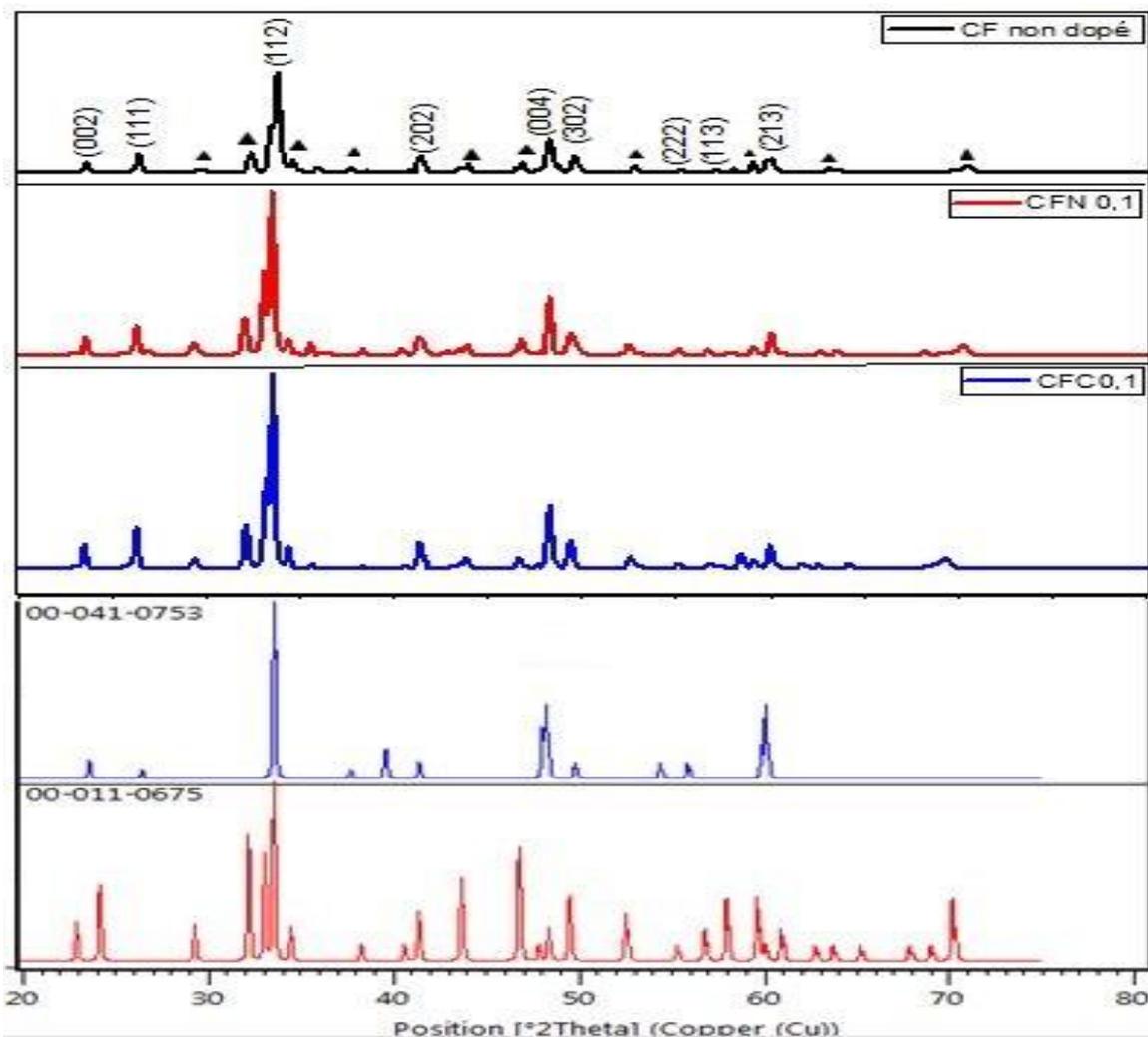


Figure III.7. Les diffractogrammes des rayons des échantillons CaFeO_3 (CF non dopée) ; $\text{CaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ et $\text{CaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ calciné à 700°C pendant 6h ; ▲ : $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ avec les fiches ASTM.

III.4. Etude de comportement électrochimique des poudres

III.4.1. Introduction

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

Dans l'étude présentée ici, des composées de solution solide du système $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ et $0 \leq x \leq 0.2$ ont été élaborées par la méthode sol-gel afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans le milieu KOH.

III.4.2. Etude par voltammétrie cyclique à balayage

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de réduction ou d'oxydation des espèces présentes en solution [5] ; sous

l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

La voltammétrie cyclique (CV) 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. La voltammétrie cyclique est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, imposé à l'électrode de travail qui varie par rapport à celui de référence permettant ainsi la mesure des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé [6].

Les résultats de cette étude ont permis de préciser le comportement électrochimique de l'oxyde, lors de l'oxydation d'électrolyte KOH sur une électrode de travail recouverte d'oxyde.

Dans l'étude présentée ici, des matériaux d'électrodes d'oxydes $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Co}; \text{Ni}$ $0 \leq x \leq 0.2$) ont été utilisés afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans le milieu (KOH).

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante (25°C) dans une cellule Metrohm à trois électrodes, à l'aide d'un potentiostat de marque PARSTAT 4000A Potentiostat Galvanostat, l'interface est pilotée par ordinateur.

❖ Electrode de travail : c'est l'oxyde mixte $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Co}; \text{Ni}$ $0 \leq x \leq 0.2$) La poudre d'oxyde est mise Par pinceau, on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur un support de nickel d'une surface de 1 cm^2 , l'électrode est ensuite séchée. Pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

❖ Electrode de référence : c'est une électrode de mercure-oxyde de mercure (Hg/HgO), son potentiel est de 0.098 V .

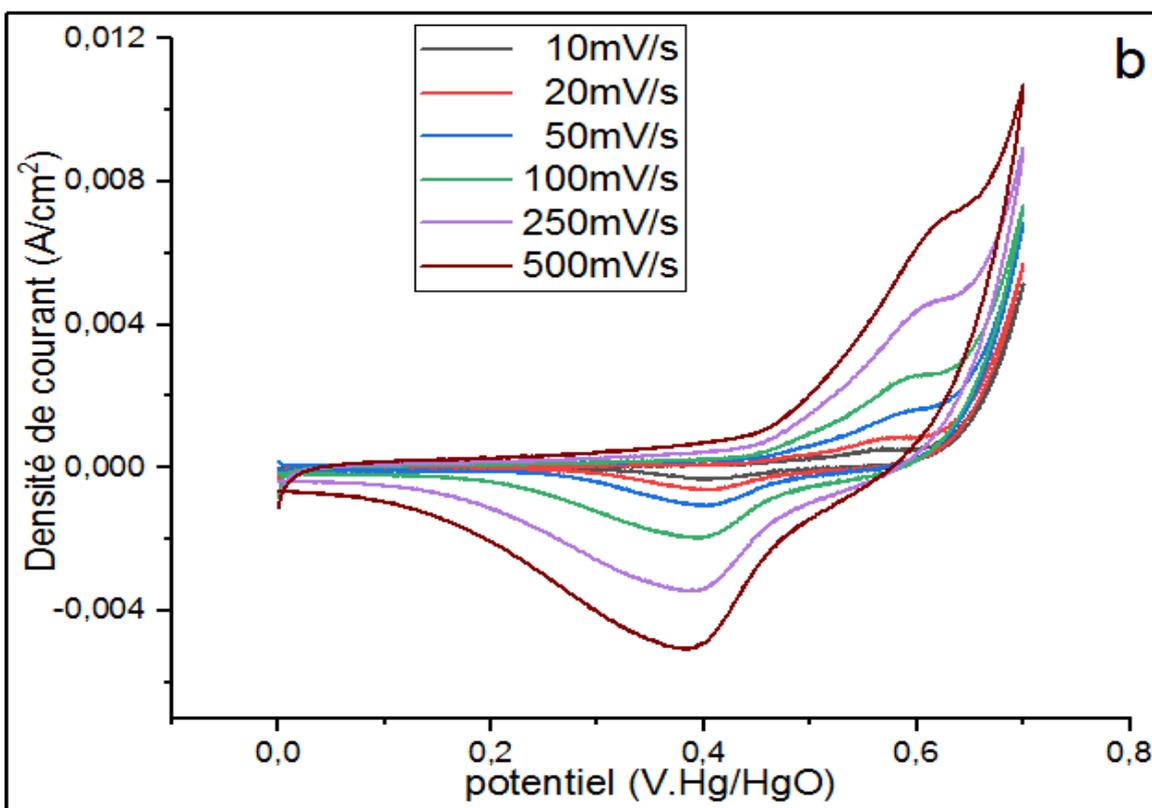
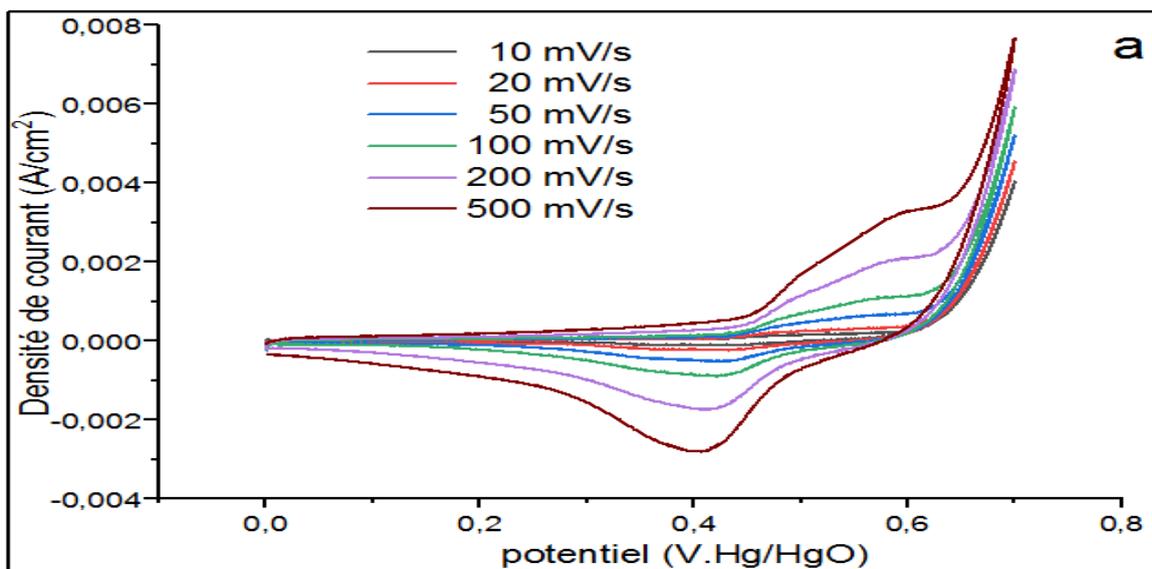
❖ Electrode auxiliaire : assure le passage du courant dans la pile et sa mesure.

❖ La solution électrolytique : est constituée d'une solution de KOH (1M). Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz (azote) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

Les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différentes vitesses de balayage de potentiel, dans un domaine de potentiel est choisi entre 0 V et 0.8V .

III.4.2.1. Les Voltammogrammes cycliques pour la série $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M)

La figure suivante présente les voltammogrammes cycliques des échantillons a=CF(x=0), b= CFC10 (x=0.1) et c= CFC20 (x=0.2) calcinés à 700 °C pendant 6h à différentes vitesses de balayages 10, 20, 50, 100, 250 et 500 mV/s



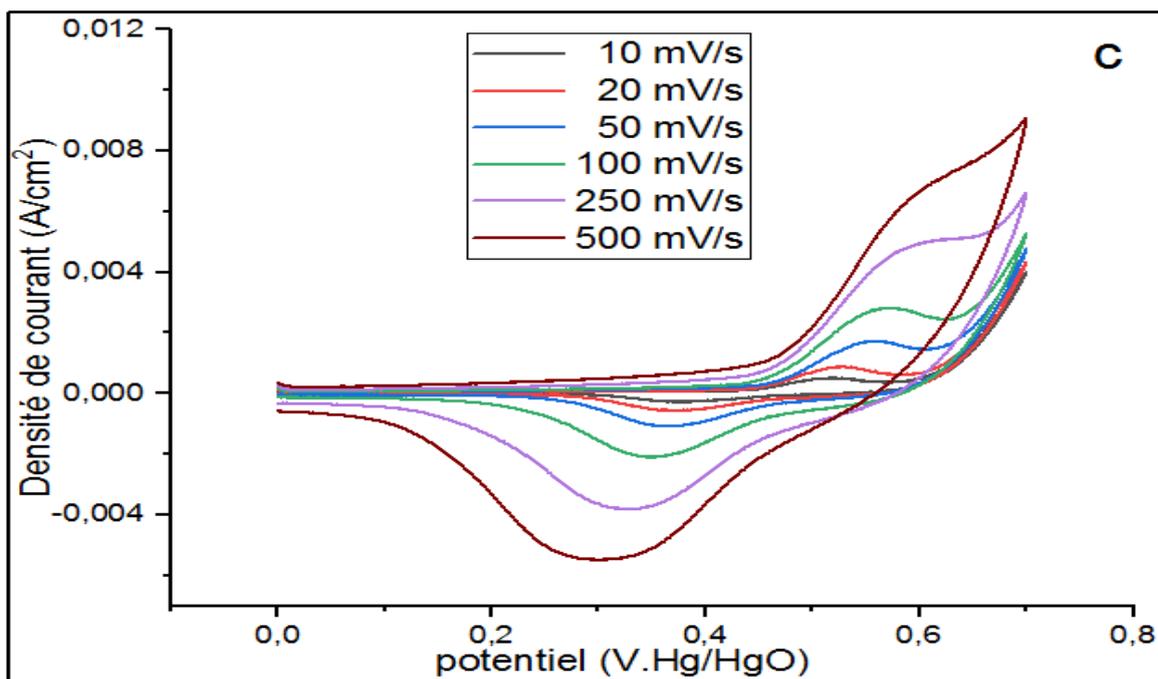
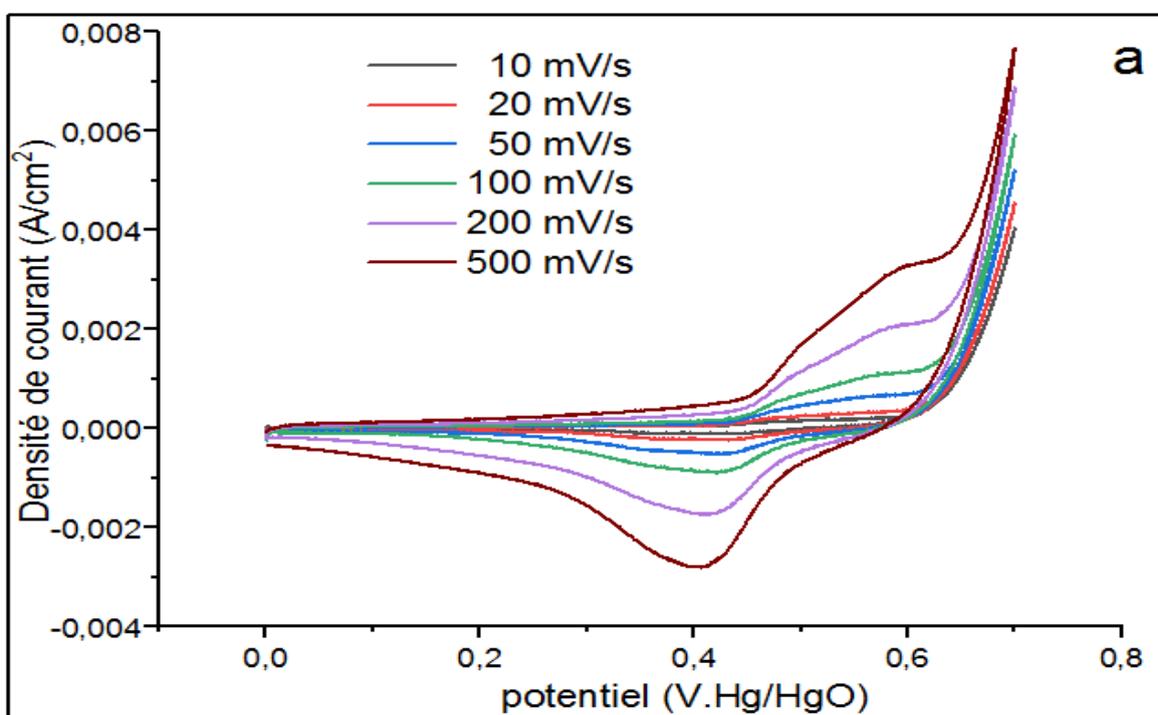


Figure III.8. Voltammogrammes cycliques des échantillons a= CF (x=0), b= CFC10 (x=0.1) et c= CFC20 (x=0.2) calcinés à 700 °C pendant 6h à différentes vitesses de balayages 10, 20, 50, 100, 250 et 500 mV/s

III.4.2.2. Les Voltammogrammes cycliques pour la série $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dans la solution KOH (1M)



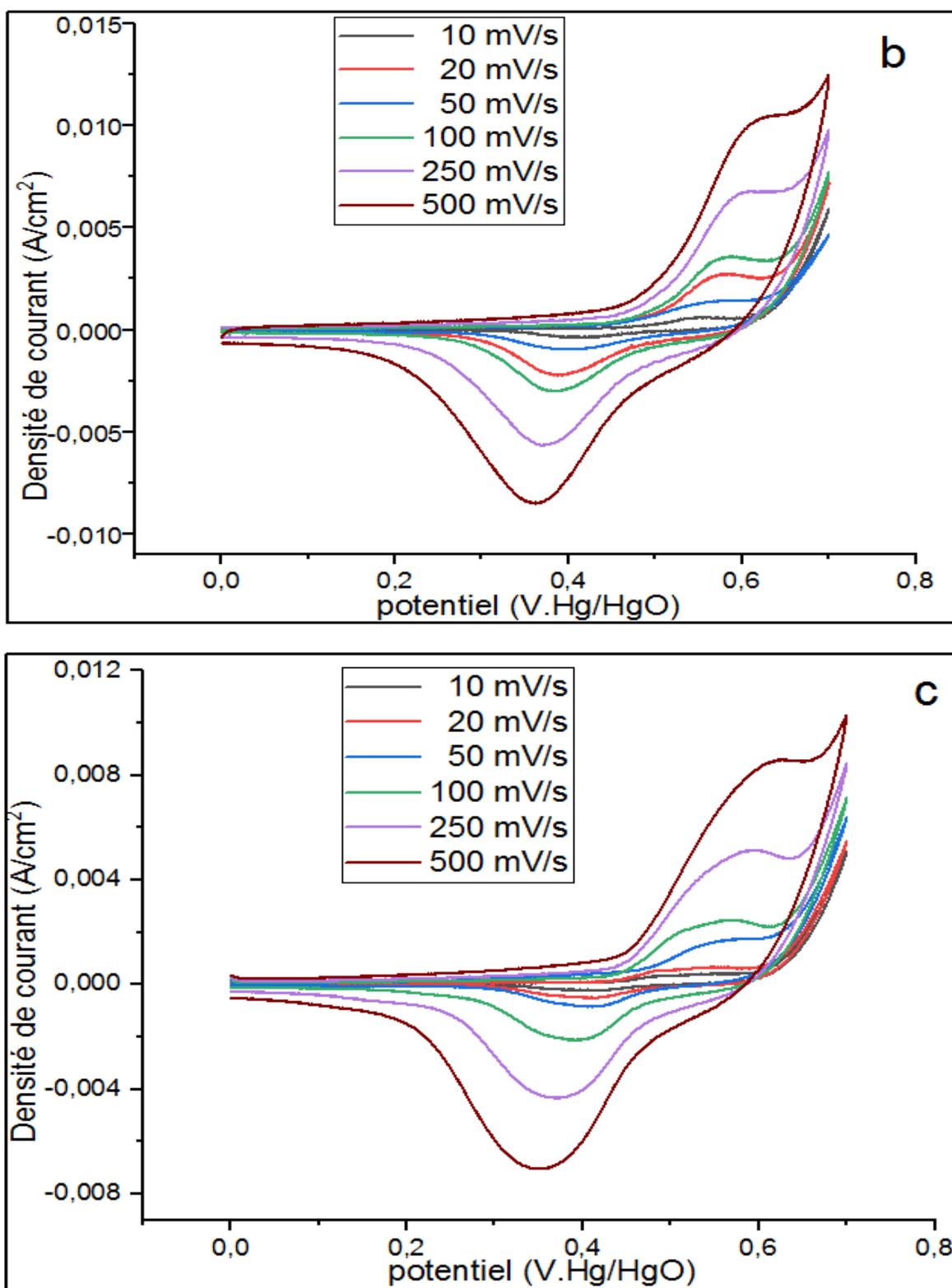


Figure III.9. Voltammogrammes cycliques des échantillons a= CF ($x=0$), b= CFN10 ($x=0.1$) et c= CFN20 ($x=0.2$) calcinés à 700 °C pendant 6h à différentes vitesses de balayages 10, 20, 50, 100, 250 et 500 mV/s.

D'après ces courbes on note que la nature de voltampérogramme est presque la même quel que soit la vitesse de balayage.

Les voltammogrammes obtenus dans ce milieu ont également une allure qualitativement similaire. Les voltammogrammes présentent deux pics redox, l'un anodique à $400 \leq E_{Pa} \leq 600$ mV et l'autre cathodique correspondant à $200 \leq E_{Pc} \leq 500$ mV, avant l'initiation de la réaction d'évolution de l'oxygène [7].



Le grand écart entre les potentiels des deux pics ainsi que la différence des deux courants correspondant nous permettent d'avancer que le processus en question est irréversible. Dans tous les cas le pic de réduction est observé à un potentiel inférieur.

Ces pics d'oxydation et réduction sont probablement dû au couple Ni(II) / Ni(III) du support nickel. [8] Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH⁻ sont électro-adsorbés sur les sites actifs Ni(III) de l'oxyde avant l'évolution de l'oxygène.

Une évolution de la position des pic d'oxydation et de réduction avec la vitesse de balayage quand la vitesse de balayage augmente.

Le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives et celui de pic de réduction vers des valeurs plus électronégatives. L'augmentation des pics correspondent aussi à des densités de courant plus élevées qui est en accord avec l'équation de **Randles–Sevcik** :

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (5)$$

où i_p = pic du courant, A

n = nombre d'électrons

A = surface d'électrode, cm²

D = coefficient de diffusion, cm²/s

C = concentration, mol/cm³

v = vitesse de balayage, V/s

III.4.2.3. L'évolution de l'activité catalytique

L'évolution de l'activité catalytique pour deux potentiels 0.66 et 0.68 V est représentée sur les figures (figure III.9 et III. 10).

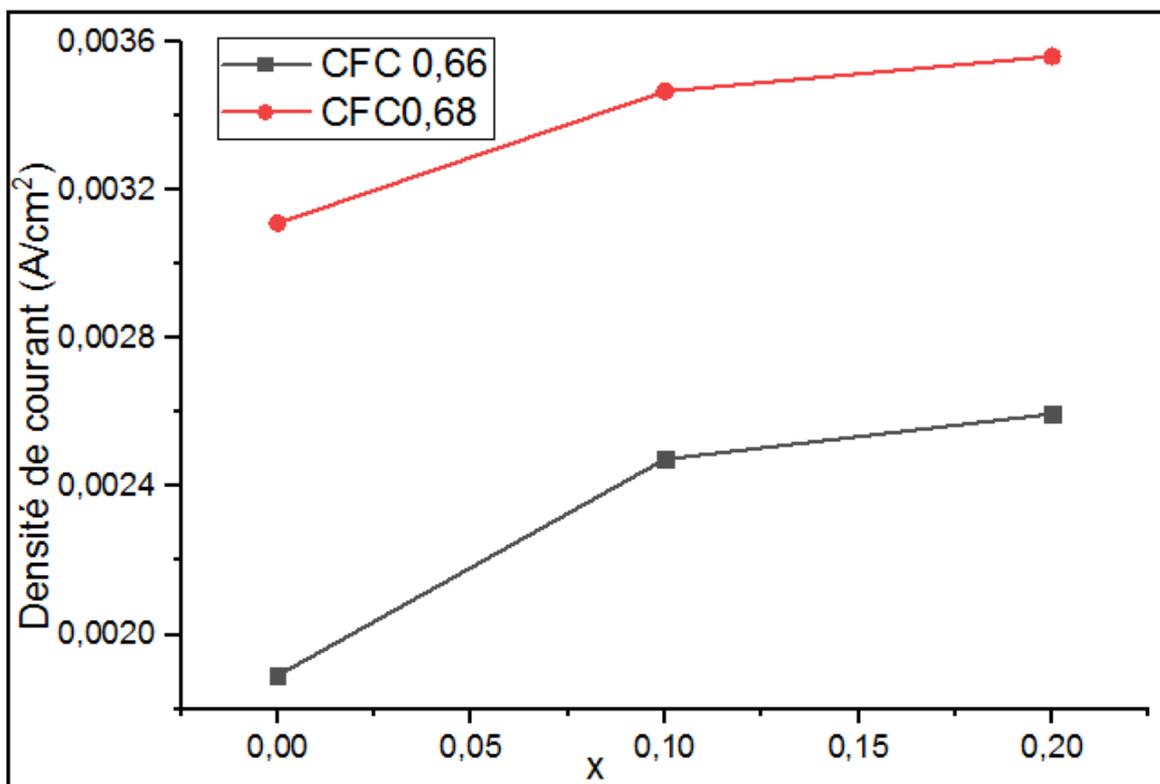


Figure III.10. Densité de courant des échantillons CF, CFC10 et CFC20 aux potentiels 0.66 et 0.68V à 50 mV/s et 1M KOH.

On note que la courbe augmente de façon significative la première fois entre $x = 0$ et $x = 0,1$, tandis que la seconde fois il grandit très lentement on voit que la courbe est presque constante entre $x=0.1$ et $x=0.2$

Dans les deux cas une augmentation de l'activité est observée en augmentant le taux de cobalt inséré dans la matrice de départ. Ceci est probablement dû au taux de lacunes additif sur le site de fer par le dopage avec le cobalt et aussi l'effet catalytique positif du dopant par rapport au fer reporté ultérieurement [9].

La figure suivante présente la densité de courant des échantillons CF, CFN10 et CFN20 aux potentiels 0.66 et 0.68V, à 50 mV/s et 1M KOH.

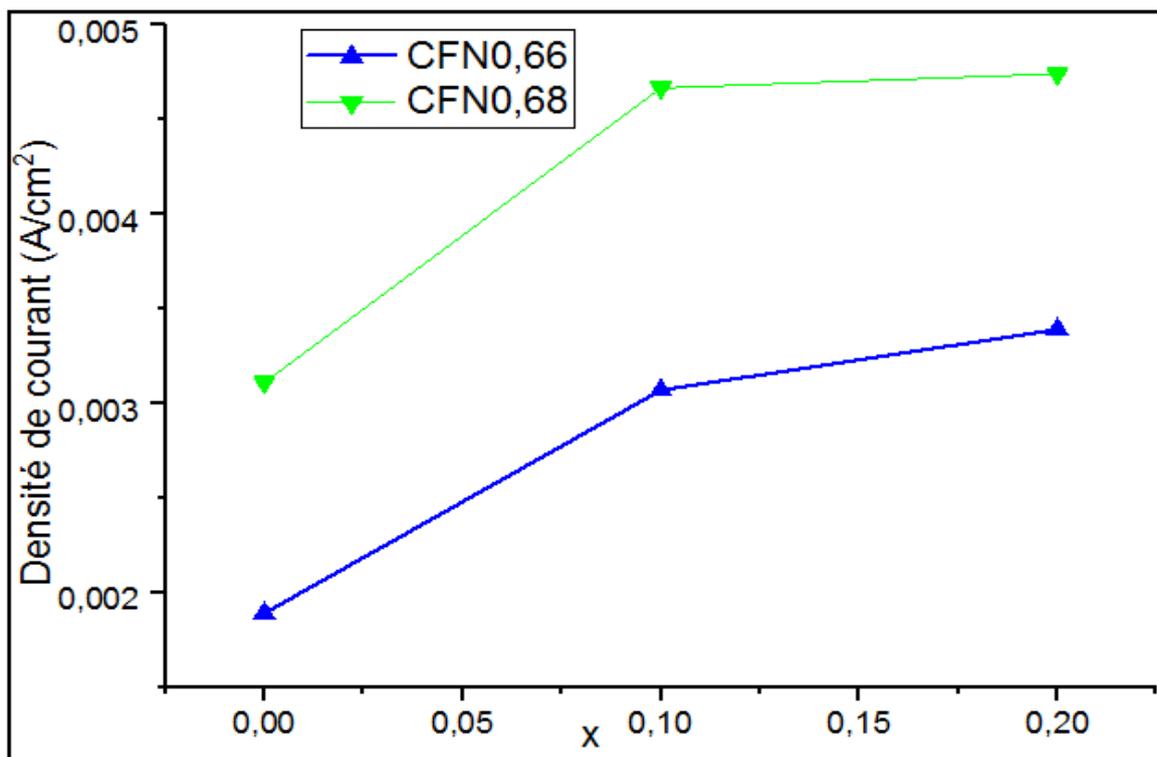


Figure III.11. Densité de courant des échantillons CF, CFN10 et CFN20 aux potentiels 0.66 et 0.68V à 50 mV/s et 1M KOH.

Dans les deux cas une augmentation de l'activité est observée en augmentant le taux de Nickel inséré dans la matrice de départ. Ceci est probablement dû au taux de lacunes additif sur le site de fer par le dopage avec le Nickel

III.4.2.4. La variation du courant (pic anodique) en fonction de la racine carrée de la vitesse des deux systèmes dans la solution KOH (1M)

La figure suivante présente la densité de courant à 0.66V en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les compositions CF, CFC10 et CFC20

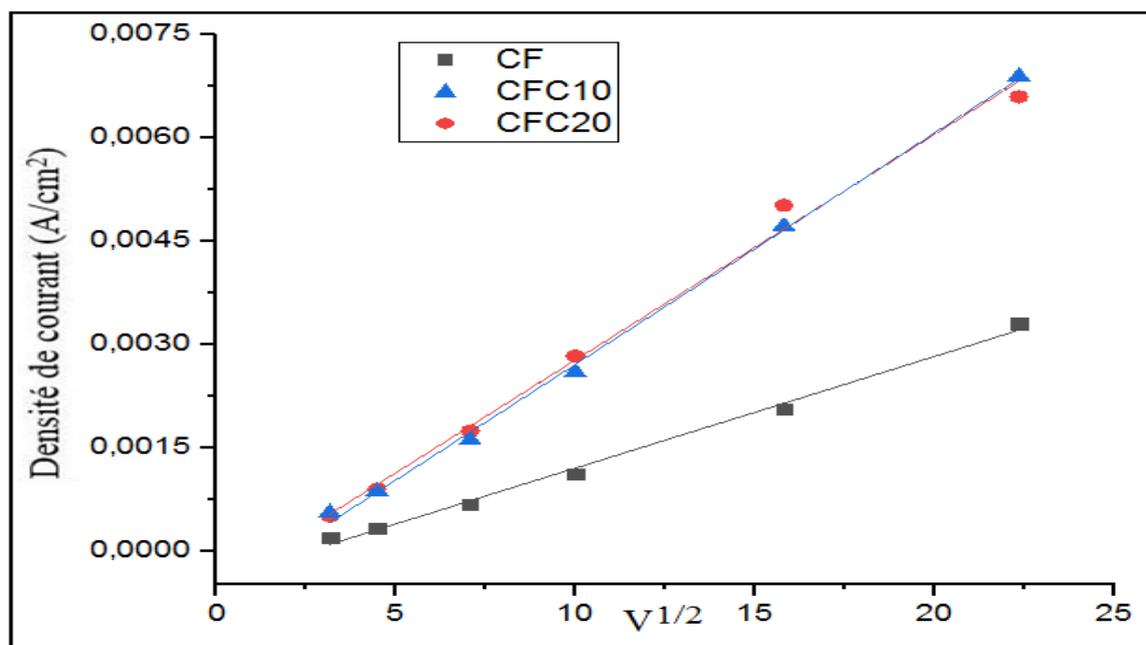


Figure III.12. La densité de courant à 0.66V en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les compositions CF, CFC10 et CFC20

La figure suivante présente la densité de courant à 0.66V en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les compositions CF, CFN10 et CFN20

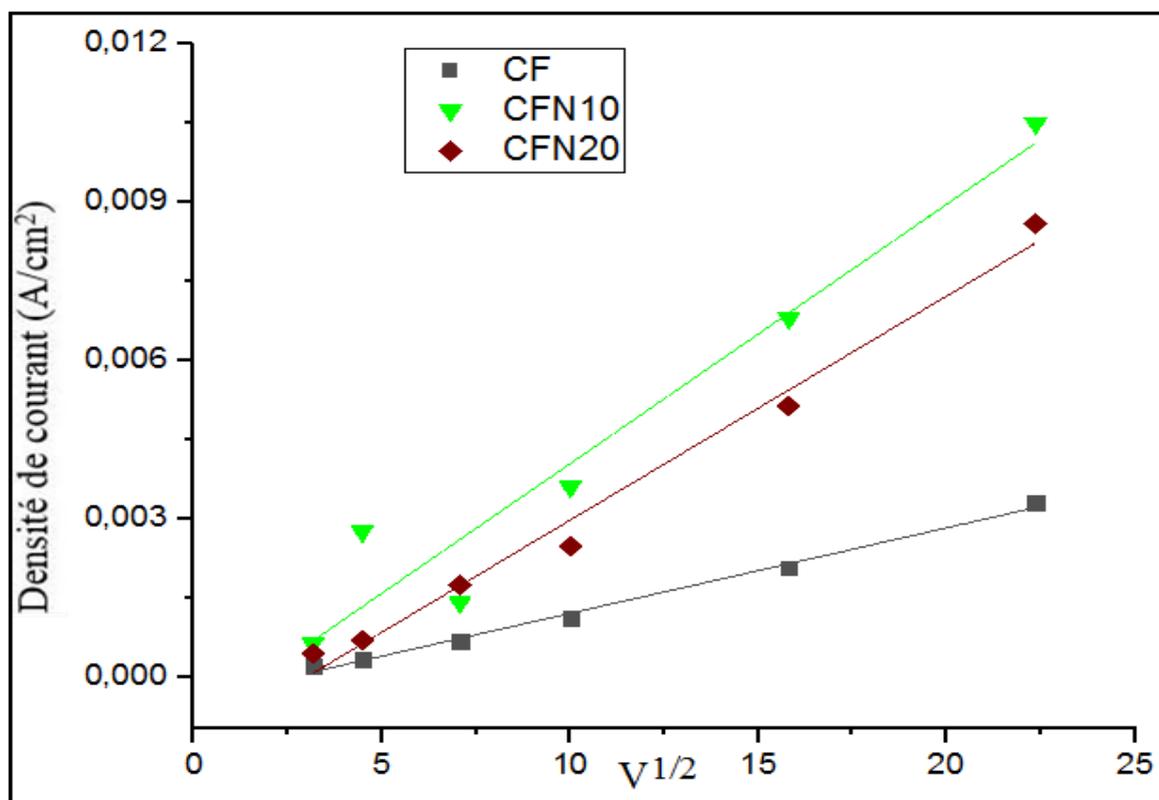


Figure III.13. Densité de courant à 0.66V en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les compositions CF, CFN10 et CFN20

La figure. $I_a = f(\sqrt{V})$ qui représente l'intensité du premier pic d'oxydation (pic anodique (aller)) montre que celle-ci est bien proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage conformément à un système dont la cinétique est un transfert de charge contrôlée par le processus de diffusion des ions dans le matériau c'est à dire qu'on a un bon régime de diffusion dans ce système [10].

III.4.3. Comparaison entre les deux systèmes

III.4.3.1. Effet de substitution dans les deux systèmes

A partir les figures précédentes on voit les voltammogrammes de système de cobalt (CF; CFC10 et CFC20) et de système de nickel (CF; CFN10 et CFN20) ont la même nature quel que soit la vitesse de balayage et quel que soit la nature et le taux de dopant.

La figure suivante présente l'effet de substitution dans les deux systèmes sur la densité du courant pour les échantillons étudiés dans les mêmes conditions

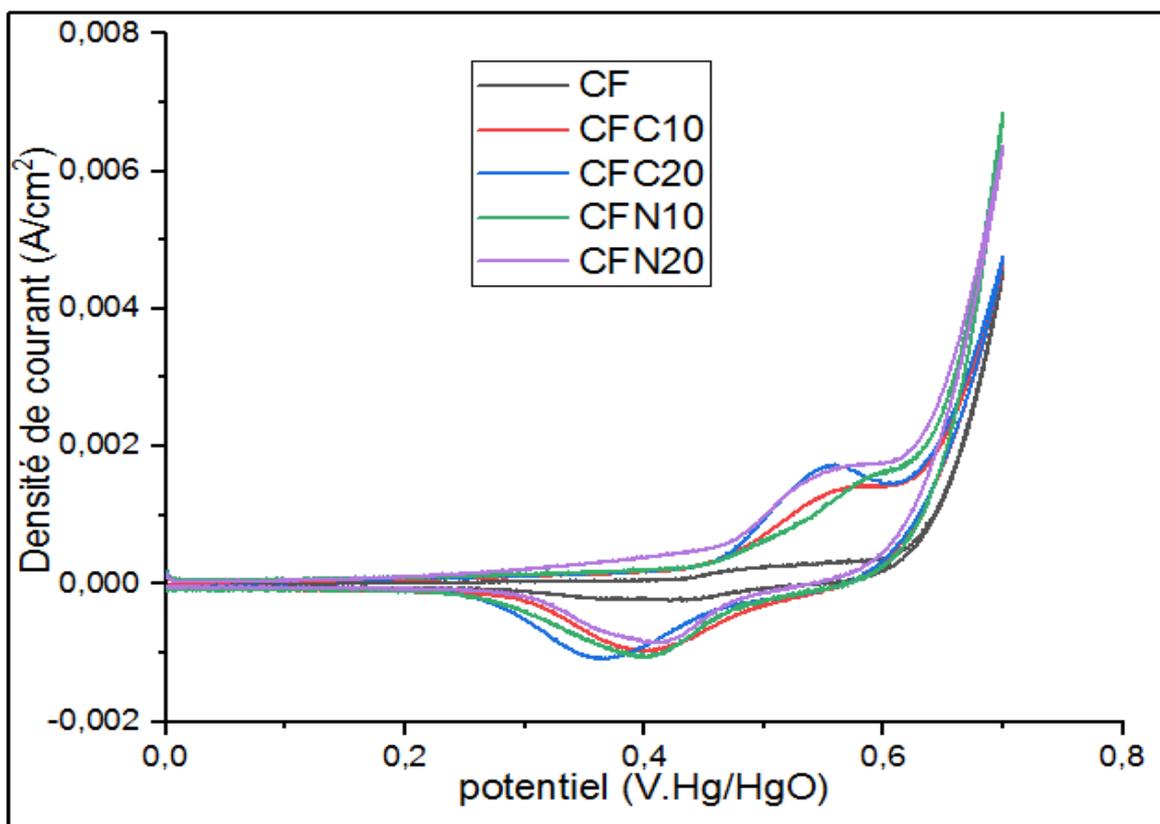


Figure III.14. Voltammogrammes cycliques des échantillons CF ($x=0$), CFC10 ($x=0.1$), CFC20 ($x=0.2$), CFN10 ($x=0.1$) et CFN20 ($x=0.2$) calcinés à 700 °C pendant 6h à une vitesse de balayage 50 mV/s

Les voltammogrammes cycliques obtenus pour toutes les électrodes montrent que la densité de courant augmente avec l'élévation du taux de cobalt et de nickel ,

On peut aussi observer que l'évolution des pics d'oxydation de système de Nickel pour les deux cas $x=0.1$ et $x=0.2$ sont supérieures à celle de cobalt.

Alors on peut dire que le système de nickel donne un rendement électrochimique mieux à celle de cobalt.

L'ajout du dopant (Cobalt et Nickel) dans le sous réseau cationiques B du deux systèmes favorise la création de lacunes anioniques.

III.4.3.2. L'évolution de l'activité catalytique

L'évolution de l'activité catalytique pour deux potentiels 0.66 et 0.68 V des deux systèmes est représentée sur la figure suivante.

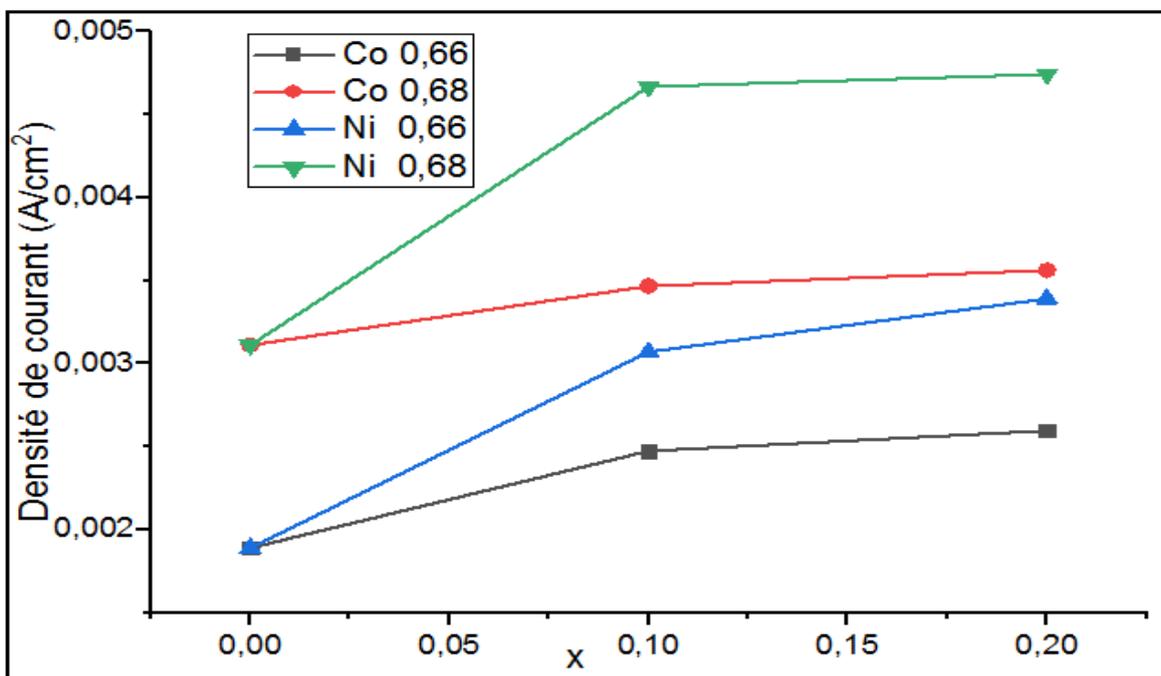


Figure III.15. Densité de courant des échantillons des deux systèmes aux potentiels 0.66 et 0.68V, à 50 mV/s et 1M KOH.

Dans les deux cas une augmentation de l'activité est observée en augmentant le taux de Nickel et cobalt inséré dans la matrice de départ. Ceci est probablement dû au taux de lacunes additionnelles sur le site de fer par le dopage avec le Nickel et cobalt.

On peut voir aussi que l'augmentation de l'activité de système de Nickel est plus grande que celle de cobalt donc on peut dire que le système de nickel est plus actif d'un point de vue catalytique que le cobalt.

Ces résultats signifient que $\text{CaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ a une meilleure activité pour la réaction de dégagement d'oxygène, mais CaFeO_3 a la plus basse. Le classement des catalyseurs selon l'activité sous la même tension est:



III.4.3.3. La variation du courant (pic anodique) en fonction de la racine carrée de la vitesse des deux systèmes dans la solution KOH (1M)

La figure suivante présente la densité de courant à 0.66V en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les deux systèmes de cobalt et de Nickel.

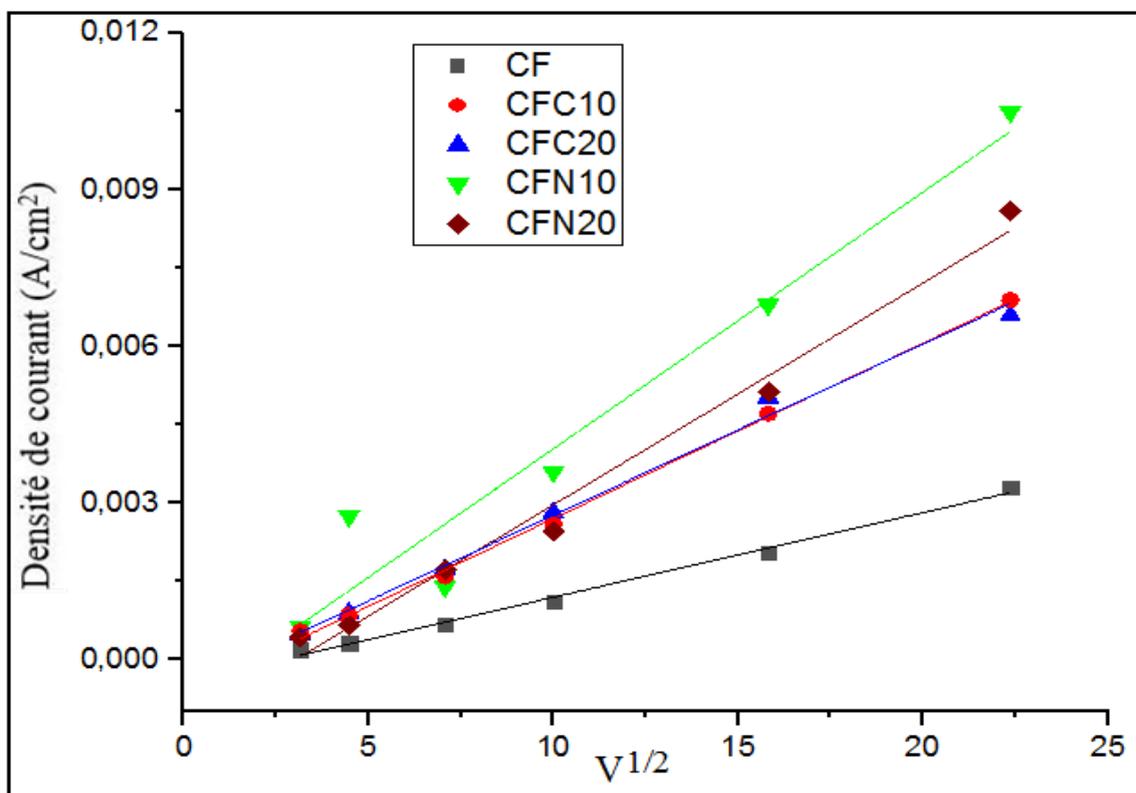


Figure III.16. Variations du courant pic anodique en fonction de la vitesse de balayage

Les résultats obtenus pour les deux séries Cobalt et Nickel sont similaires et montrent une corrélation linéaire entre la racine carrée de la vitesse de balayage et la densité de courant est obtenue pour le pic (aller). Donc La densité de courant de pic est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage pour le pic anodique (aller) dans les deux séries de Cobalt et de Nickel. Cette linéarité indique que la réaction redox à la surface est contrôlée par le processus de diffusion des ions dans le matériau [10].

Référence bibliographique

- [1] P.Duran, J.Tartaj, F.Capel, C.Moure, J.Eur, *ceram.soc*, Vol 24, 2619, 2004.
- [2] Z.Marcos, L.David, *chem.Mater*, Vol 12, 2763, 2000.
- [3] P.Irena, M.Darko, D.Miha, *chem.Mater*, Vol 17, 2953, 2005.
- [4] M. Kakihana, T. Okubo, "Low temperature powder synthesis of LaAlO_3 through in situ polymerization route utilizing citric acid and ethylene glycol", *J. Alloys Compd.*, Vol 266, 129-133, 1998.
- [5] B.Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution Tome2 Paris* ; Ed. Masson et Cie, 83, 1993.
- [6] Fodil H ; « Etude physicochimique des oxydes mixtes $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ » ; Thèse de doctorat ; université de Mohamed Kheider Biskra, 2016.
- [7] In M.A.Aberrahim, R.M.Abdelhameed, M.W.Khalil, *J.Power Sources*, Vol 134, 160, 2004.
- [8] S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, *J.Electrochem.Soc*, Vol 142, 148, 1995.
- [9] Anchu A, Anand K, R Bhosale , F Almomani, S S.Malik, S Suslov, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 809, no.15, 22-30, January 2018.
- [10] M. Lebid · M.Omari, *Arab J Sci Eng*, Vol 39, 147–152, 2014.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif majeur de ce travail était de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$; $0 \leq x \leq 0.2$) par la méthode sol-gel dite (méthode citrates) en utilisant l'eau comme solvant et d'étudier l'effet de la substitution de deux métaux Co et Ni dans le site B sur le comportement électrochimique de ces pérovskites.

Les échantillons préparés ont été caractérisés par la technique (ATG/ATD) pour déterminer la température de calcination de ces oxydes, puis on a identifié les phases présentes par diffraction X; Enfin on a réalisé une étude du comportement électrochimique des deux systèmes $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ et $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avec ($0 \leq x \leq 0.2$).

➤ L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATD /ATG), nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage (ambiante-1000°C), la température de calcination correspondante au passage de la forme complexe des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 700 °C pour l'échantillon étudié CaFeO_3 .

➤ L'analyse par la diffraction des rayons X sur poudre, confirme la formation de la phase CaFeO_3 de structure cristalline tétragonale avec l'apparition d'une phase secondaire d'oxyde $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

➤ L'étude de comportement électrochimique a été réalisée sur des électrodes à base d'oxyde $\text{CaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$; $0 \leq x \leq 0.2$) dans la solution KOH (1M) par la méthode de voltammétrie cyclique à l'aide d'un potentiostat, pour étudier l'effet de la substitution de deux métaux différents Co et Ni dans le sous- réseau B de la pérovskite.

- ❖ Les tracés des voltammogrammes en fonction des vitesses de balayage ont montré une variation progressive des positions des pics et une augmentation proportionnelle des intensités des pics en fonction de la vitesse de balayage.
- ❖ Les tracés de la variation de courant de pic anodiques avec la vitesse de balayage $I_a = f(V^{1/2})$ confirment que le processus de transport de charge à travers le film d'électrode contrôlée par la diffusion.

Conclusion générale

- ❖ L'augmentation de l'activité du système contenant le nickel qui est plus grande à celle du cobalt donc on peut dire que le système de nickel est plus actif du point de vue catalytique que le cobalt.
- ❖ L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique montre que l'échantillon $\text{CaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ présente la meilleure activité catalytique pour l'évolution d'oxygène en milieu KOH.

Résumé

Les poudres $CaFe_{1-x}M_xO_3$ ($M=Ni; Co; 0 \leq x \leq 0.2$) ont été préparées par la méthode sol-gel en utilisant l'eau comme un solvant. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) indiquent que la décomposition du précurseur à l'oxyde produisant l'oxyde a lieu à 700 °C environ. L'analyse par la diffraction des rayons X sur poudre, confirme la formation de la phase $CaFeO_3$ de structure cristalline tétragonale en présence de la phase secondaire d'oxyde $Ca_2Fe_2O_5$. L'étude du comportement électrochimique de ces matériaux a été réalisée par voltammétrie cyclique indiquent que l'activité catalytique est influencée par le dopage du Cobalt et de Nickel et la vitesse de balayage. La meilleure performance pour la réaction d'évolution d'oxygène a été obtenue avec l'électrode $CaFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$.

Mots clés : *Sol-gel, ATD/ATG, DRX, voltammétrie cyclique.*

Abstract

$CaFe_{1-x}M_xO_3$ ($M=Ni, Co; 0 \leq x \leq 0.2$) powders are prepared by the sol-gel method using metal nitrate salts as precursors of cations and water as a solvent. The results of thermal-gravimetric and differential thermal analysis (ATG / ATD) indicate that the decomposition of the precursor to the oxide is at about 700 ° C. The X-ray powder diffraction analysis confirms the formation of the $CaFeO_3$ phase of tetragonal crystalline structure with the presence of the $Ca_2Fe_2O_5$ oxide secondary phase. The study of the electrochemical behavior of these materials was carried out by cyclic voltammetry indicate that the catalytic activity is influenced by the doping of Cobalt and Nickel and the scanning speed; the best performance for the oxygen evolution reaction was obtained with the $CaFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ electrode.

Keywords: *Sol-gel, TDA/TGA, XRD, cyclic voltammetry.*

المخلص

يتم تحضير مساحيق $CaFe_{1-x}M_xO_3$ ($M=Ni, Co; 0 \leq x \leq 0.2$) بواسطة طريقة sol-gel باستخدام الماء كمذيب. تشير نتائج التحليل الحراري الوزني والتفاضلي (ATG / ATD) إلى أن تحلل السلائف للأكسيد انتهى عند حوالي 700 درجة مئوية. يؤكد تحليل الأشعة السينية x على تشكيل مرحلة $CaFeO_3$ من التركيب البلوري رباعي الزوايا مع ظهور مرحلة ثانوية من أكسيد $Ca_2Fe_2O_5$; كما أجريت دراسة للسلوك الكهروكيميائي لهذه المواد بواسطة قياس الجهد الدوري تشير إلى أن النشاط الحفاز يتأثر بإضافة كل من الكوبالت والنيكل وسرعة المسح. تم الحصول على أفضل أداء لتفاعل تطور الأكسجين مع القطب $CaFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$.

الكلمات المفتاحية: Sol-gel, فولطا متري سيكلينك, الأشعة السينية, التحليل الحراري الوزني والتفاضلي.