



Université Mohamed Khider de Biskra

Faculté des Science Exactes et des Science de la nature et de la vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière
Filière Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux
Réf. :

Présenté et soutenu par :

Tina Imene et Lakhdari Zineb

Le : 21/09/2020

Étude de la Déficience Cationique Sur Le Comportement Electro-Catalytique d'un Oxyde de Structure Pérovskite

Jury :

Dr	Mekhloufi Rachid	MCB	Université Med Khider Biskra	Présidente
Pr	Omari Mahmoud	Prof	Université Med Khider Biskra	Rapporteur
Dr	Ouakkaf Amira	MCB	Université Med Khider Biskra	Examinatrice

Année universitaire : 2019 - 2020

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, pour nous avoir donné la force et la patience, la santé et la volonté sans les quelles notre travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Nos grands, sincères et vifs remerciements vont à notre encadreur Monsieur le professeur Mahmoud Omari pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience dont il a fait preuve, tout au long de la réalisation de ce mémoire. C'était un immense honneur pour nous de travailler sous sa direction, et nous avons trouvé auprès de lui le conseiller et le guide qui nous a reçus en toute circonstance avec sympathie, sourire et bienveillance. Nous espérons que ce mémoire sera à la hauteur de ses attentes et qu'il trouvera dans ce modeste travail l'expression de notre haute considération, de notre sincère reconnaissance et de notre profond respect pour ses enrichissements exceptionnels et ses apports scientifiques qui nous ont aidé à l'élaboration des contenus de cette recherche.

Nos profonds remerciements vont également aux membres du jury ; M. Rachid Makhloufi et Mm Ouakkaf Amira pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions aussi Madame Ben Machiche Hayat, responsable des laboratoires de chimie, qui n'a épargné aucun effort pour nous aider ainsi que pour sa gentillesse et sa serviabilité.

Enfin, un grand merci à toute personne qui a participé de près ou de loin pour l'accomplissement de ce modeste travail.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire:

Aux deux êtres les plus proches de mon cœur

À la femme la plus belle dans le monde, celle qui m'a donné la vie, au symbole de la tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère chérie.

À mon père qui a toujours été là pour moi, qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

À mes chères frères **Hamza et Mohamed;**

À ma très chère sœur **Meriem ;**

À toute ma **famille.**

À ma chère amie et ma camarade d'étude et ma partenaire qui était très coopérative et compréhensive avec moi, à **Imene.**

À mes amies : **Khaoila ; Ziad ; Ahlam ; Sonia et Noor .**

À toutes ces personnes, je vous remercie et que Dieu vous protège.

Lakhdari Zineb

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

Aux êtres les plus chers à mon cœur ; mes premiers professeurs,
Ceux qui m'ont inculqué la valeur de l'apprentissage : à mes parents.

À mon père ; qui a souffert sans me laisser souffrir,
A qui je dois ma vie et ma réussite ;

À ma chère mère ; pour son amour, ces conseils,
Ainsi que son soutien inconditionnel ;

À mes chers frères **Housseem Eddine** et **Ilyes** ;

À ma chère grand-mère, mes tantes et mes oncles ;

À **Lamisse; Malek ; Haroune et Micha** ;

À ma chère amie, mon binôme, **Zineb** d'avoir eu le courage d'achever ce travail
avec moi et qui m'a soutenu et encouragé pendant tous les moments difficiles
vécus

À mes amis : **Fouzia ; Maroua ; Salsabil ; Ziad ; Ahlem ; Sonia et Nour**

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce mémoire soit
possible, je vous remercie.

Imene Tina

Sommaire

Sommaire

Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des abréviations

Introduction générale.....	1
Références Bibliographiques	4

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1. Introduction.....	6
I.2. Description de la structure de type pérovskite	6
I.3. Structure pérovskite idéale	7
I.4. Les pérovskites en couche(s)	8
I.4.1. Composés de type Ruddlesden-Popper	8
I.4.2. Composés de Dion-Jacobson.....	8
I.4.3. Phases d'Aurivillius	8
I.5. Stabilité de la structure.....	9
I.5.1. Facteur de tolérance t	9
I.5.2. Ionicité des liaisons	10
I.6. Type de pérovskite	10
I.6.1. Pérovskite tétragonale	10
I.6.2. Pérovskite Rhomboédrique.....	11
I.6.3. Pérovskite Orthorhombique	11
I.6.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	12
I.6.5. Polymorphisme.....	13
I.7. Les Propriétés des oxydes pérovskites	13
I.7.1. Propriétés électriques	14
I.7.1.1. Les conducteurs électroniques	14
I.7.1.1.1. La théorie des bandes	14
I.7.1.1.2. Modèle de petit polaron.....	16
I.7.1.2. Les conducteurs ioniques	16
I.7.1.3. Les conducteurs mixtes.....	17
I.7.2. Propriétés catalytiques	17
I.7.3. Propriétés électro-catalytiques	18
I.8. Défauts dans la structure pérovskite.....	19
I.8.1. Généralités	19
I.8.2. Les défauts ponctuels.....	19
I.8.2.1. Les lacunes (vacancy).....	19
I.8.2.2. Les atomes auto-interstitiels.....	19

Sommaire

I.8.2.3. Les défauts interstitiels étrangers	19
I.8.2.4. Les défauts substitutionnels étrangers	20
I.8.2.5. Défauts d'anti-site (anti-structure)	20
I.8.2.6. Défaut de charge électrique.....	20
I.8.2.7. Les défauts intrinsèques	20
I.8.2.7.1. Défauts de Schottky	21
I.8.2.7.2. Défauts de Frenckel	21
I.8.2.8. Les défauts extrinsèques.....	21
I.9. Application des oxydes mixtes de type pérovskite	21
I.9.1. Piles à combustible	21
I.9.1.1. Historique	22
I.9.1.2. Type des piles à combustible.....	23
I.9.1.3. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)	24
I.9.1.3.1. Principe de fonctionnement.....	24
I.9.1.3.2. Matériaux mis en jeu	25
I.9.1.3.2.1. Electrolyte : Critères & Matériaux	25
I.9.1.3.2.2. Anode: Critères & Matériaux.....	26
I.9.1.3.2.3. Cathode: Critères & Matériaux.....	26
Références Bibliographiques	28

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.1. Introduction	31
II.2. Méthodes de préparation des oxydes mixtes.....	31
II.2.1. Introduction	31
II.2.2. La méthode sol gel	31
II.2.2.1. Principe.....	31
II.2.2.2. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.....	32
II.2.3. La méthode hydrothermal.....	33
II.2.3.1. Protocole expérimental	33
II.2.4. Synthèse par réaction à l'état solide (méthode céramique).....	34
II.3. Méthodes de caractérisations	35
II.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	35
II.3.1.1. Principe.....	35
II.3.2. Analyses Thermogravimétrique (ATG) et Thermique Différentielle (ATD)....	36
II.3.2.1. La thermogravimétrie ATG	36
II.3.2.2. L'analyse thermique différentielle (ATD).....	36
II.3.3. Diffraction des rayons X	37

Sommaire

II.3.3.1. Introduction	37
II.3.3.2. Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)	38
II.3.3.3. Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X	39
II.3.4. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées	40
II.3.4.1. Montage expérimental.....	40
II.3.4.1.1. La cellule électrochimique de mesure.....	40
II.3.4.1.2. Les électrodes	41
II.3.4.1.2.1. L'électrode de travail	41
II.3.4.1.2.2. L'électrode de référence	41
II.3.4.1.2.3. L'électrode auxiliaire	41
II.3.4.1.2.4. La solution électrolyte	41
II.3.4.2. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées	42
II.3.4.2.1. Voltampérométrie à balayage linéaire (LSV)	42
II.3.4.2.1.1. Principe de la Voltampérométrie à balayage linéaire	42
II.3.4.2.1.2. Avantages de la méthode.....	43
II.3.4.2.2. Courbe de polarisation.....	43
II.3.4.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	46
II.3.4.2.3.1. Principe.....	46
II.3.4.2.3.2. La Représentation graphique.....	48
II.3.4.2.3.3. Les avantages et les inconvénients de la (SIE)	48
Références Bibliographiques	50

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	53
III.2. Préparation des oxydes par voie sol-gel	53
III.2.1. Produit de départ	53
III.2.2. Méthode de préparation	54
III.3. Méthodes de Caractérisation des poudres	57
III.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	57
III.4. Etude de comportement électrochimique des poudres	60
III.4.1. Introduction	60
III.4.2. Etude par voltammétrie à balayage Linéaire	61
III.4.3. Courbe de Tafel	63
III.4.4. Diagrammes de Nyquist	64
Références Bibliographiques	65
Conclusion Générale	66

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Représentation d'une structure pérovskite ABO_3 .	6
Figure I.2 : La structure pérovskite idéale : (a) A au sommet (origine A), (b) B au sommet (translation 1/2 selon a)	7
Figure I.3 : Représentation des structures précédentes : (a): la structure Ruddlesden-Popper de $Sr_3Ti_2O_7$ (b) : Structure des composés Dion-Jacobson $NaCa_2Ta_3O_{10}$ (c) : Structure de la phase d'Aurivillius $Bi_4Ti_3O_{12}$.	8
Figure I.4 : Représentation de la relation entre d_{A-O} et d_{B-O} .	9
Figure I.5 : Pérovskite Tétraogonal $BaTiO_3$.	11
Figure I.6 : Représentation de la structure rhomboédrique (a) $Z=1$ et (b) $Z= 2$.	11
Figure I.7 : Représentation de la structure orthorhombique.	12
Figure I.8 : Correspondance entre les mailles de la structure cubique, rhomboédrique (maille double, $Z=2$) et orthorhombique ($Z=4$) de composés ABO_3 de structure pérovskite	12
Figure I.9 : Bandes d'énergie de différents matériaux: isolants, semi-conducteurs, et conducteurs.	15
Figure I.10 : dopage de type N et P.	16
Figure I.11 : Représentation des déformations d'une structure pérovskite par effet petit polaron.	16
Figure I.12 : Schéma des lacunes et des défauts interstitiels.	20
Figure I.13 : a : Défauts d'anti-site ; b : défauts substitutionnels étrangers.	20
Figure I.14 : Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX .	21
Figure I.15 : Expérience de Sir W. Grove en 1839.	22
Figure I.16 : Schéma d'une cellule élémentaire SOFC.	25

Chapitre II

Figure II.1 : Principe de fonctionnement du système ATD.	37
Figure II.2 : Appareil Linseis STA PT1600.	37
Figure II.3 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).	38
Figure II.4 : Schéma de détermination des positions angulaire et FWHM.	39
Figure II.5 : (a) le changement linéaire de potentiel en fonction de temps ; (b) voltammogramme (courbe de potentiel en fonction de courant).	43
Figure II.6 : Représentation de la relation Bulte - Volmer, droites de Tafel, dans un diagramme $E=\log i$.	45
Figure II.7 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	46

Liste des figures

Figure II.8 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant	47
Figure II.9 : a : Allure d'un diagramme d'impédance ; b : Circuit électrique équivalent associé au diagramme.....	48

Chapitre III

Figure III.1 : Poudres de départ.....	53
Figure III.2 : Organigramme de synthèse des échantillons par voie sol-gel.. ..	55
Figure III.3 : Les différentes étapes de synthèse des échantillons par voie sol-gel.....	56
Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X de trois échantillons.. ..	57
Figure III.5 Diffractogrammes des trois échantillons élaborés, calciné à 750°C	58
Figure III.6 : Courbe de LSV des trois échantillons élaborés	61
Figure III.7 : Les courbes de Tafel de chaque échantillon.	63
Figure III.8 : Les diagrammes de Nyquist de chaque échantillon dans la même échelle	64

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Positions atomiques dans les pérovskites cubiques sans & avec une translation $a/2$. .	7
Tableau I.2 : Evolution des structures cristallines en fonction de t.	10
Tableau I.3 : des exemples des propriétés typiques des oxydes de pérovskite.....	13
Tableau I.4 : Type des piles à combustible.	23

Chapitre III

Tableau III. 1: Quantités des sels précurseurs de nitrates en grammes pour chaque oxyde.	54
Tableau III. 2 : Paramètres cristallographiques des échantillons.....	59
Tableau III. 3 : Taille moyenne des cristallites.....	60
Tableau III. 4 : Densité de courant pour les différents échantillons à 0.64 V.....	62

Liste des abréviations

Abréviation	Définitions
ABO₃ ; ABX₃	Oxyde de type pérovskite
x, y, z	Les trois directions de l'espace
2D	Deux dimensions
BO₆	Octaèdre
R_O, R_B, R_A	Rayon ionique de l'oxyde de type pérovskite
t	Facteur de tolérance de Goldschmidt
Δx	Différences d'électronégativité
$x(A - O) , x(B - O)$	Les différences d'électronégativité entre A et O, B et O
a, b, c ; α, β, γ	Paramètres de maille (longueur et angles)
Z	Unités par maille
Å	Angstrom
R3c, R3m	Groupes d'espaces
OM	Orbitale Moléculaire
OA	Orbitale Atomique
Gap	La bande interdite
eV	Electron Volt
K	kelvin
XIX^{ème} siècle	19 ^{ème} siècle
é	Electron
V	Volt
YSZ	Yttrium de zirconium stabilize
LAMOX	Oxyde de lanthanum molybdate ; de La ₂ Mo ₂ O ₉
°C	Celsius
O_o^x	Position normale d'oxygène
V_o^{..}	Lacune d'oxygène
S.cm⁻¹	Conductivité électrique (Semence/centimètre)
LSM	La _{1-x} Sr _x MnO ₃
AFC	Alkaline Fuel Cell
PEMFC	Polymer Exchange membran Fuel Cell
DMFC	Direct Methnol Fuel Cell

Liste des abréviations

PAFC	Phosphoric acid Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
nm	Nanomètre
ml	Millilitre
g	Gramme
pH	Potentiel hydrogen
Tr	Transmittance
I₀	L'intensité du rayonnement
KBr	Bromure de potassium
Kbars	Kilo bars
ATG	Analyse Thermogravimétrique
ATD	Analyse Thermique Différentielle
DRX	Diffraction des rayons X
hkl	Plans réticulaires
d_{hkl}	Distance interréticulaire
λ	Longueur d'onde
Θ(°)	Angle de Bragg
D	Taille moyenne des cristallites
LSV	Voltampérométrie à balayage linéaire
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier
ENH	L'électrode normale à hydrogène
E	Le potentiel
i	Le courant
hcp-Ni@NC	Des nanoparticules de nickel revêtues de couche de carbone dopées avec N de taille similaire mais dans une phase hexagonale serrée
fcc-Ni@NC	Des nanoparticules de nickel revêtues de couche de carbone dopées avec N de taille similaire mais dans une phase cubique a face centrée

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours la demande énergétique est en augmentation rapide, les réserves limitées de combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) ainsi que les problèmes environnementaux et sociétaux créés par la dépendance aux ces combustibles (par exemple, réchauffement climatique, détérioration de la qualité de l'air local) rendent un besoin urgent de développer de nouvelles stratégies énergétiques avec émissions limitées de gaz à effet de serre. Celles-ci s'appuieront sur des sources d'énergie renouvelables (qui sont plus abondantes et plus propres que les combustibles fossiles). [\[1\]](#), [\[2\]](#), [\[3\]](#), [\[4\]](#), [\[5\]](#), [\[6\]](#).

Un problème fondamental lié à l'utilisation des énergies solaires et éoliennes est leur incapacité à fonctionner indépendamment de la demande, Ainsi, le développement et l'application de systèmes pour le stockage efficace de l'électricité excédentaire est indispensable [\[7\]](#), [\[8\]](#). Les technologies électrocatalytiques peuvent jouer un rôle important pour le stockage indirect de l'excès d'énergie renouvelable par la conversion de l'énergie chimique en l'électricité [\[8\]](#). Parmi ces technologies, les piles à combustibles qui sont des alternatives prometteuses de stockage d'électricité par rapport aux batteries.

Les piles à combustible, sont des systèmes de conversion d'énergie électrochimique hautement efficace et durable avec de larges applications, capables de produire l'électricité directement à partir d'énergie chimique sans combustion. La réaction de conversion d'énergie électrochimique est lente, ce qui limite par conséquent l'efficacité et les performances de ces systèmes. [\[9\]](#) En effet, l'amélioration des cinétiques des réactions engendrant une augmentation de l'activité des électrodes nécessite l'emploi de matériaux catalytiques.

Ces matériaux sont des métaux appartenant pour la plupart au groupe du platine, (Métaux noble) très coûteux, ils sont présents dans l'écorce terrestre en quantité limitée. [\[10\]](#) Pour cela de nombreux groupes de recherche s'attèlent à diminuer la quantité de métaux noble utilisée dans les piles à combustible ou même à les remplacer totalement par des électro-catalyseurs efficaces surs et stable.

Récemment, les oxydes mixtes de type pérovskite, de formule générale ABO_3 ont attiré une attention particulière car ils ont une stabilité structurale élevée. [\[11\]](#)

Ces oxydes mixtes offrent les avantages d'une activité catalytique comparable à celle des catalyseurs à base de métaux nobles, d'un prix de revient plus faible et d'une utilisation à haute température. Elles suscitent l'intérêt des chimistes et des physiciens du solide à cause de leur variété des propriétés physico-chimiques qui sont dues à la possibilité de modifier par substitution chimique la structure cristallographique de ces matériaux.

La substitution partielle des cations introduit des lacunes dans les matériaux, ce qui offre la possibilité d'ajuster les propriétés physico-chimiques et en particulier l'activité catalytique des matériaux [\[12\]](#), [\[13\]](#), [\[14\]](#), [\[15\]](#), [\[16\]](#). Bockris et Otagawa ont été les premiers à déclarer l'activité des pérovskites pour les réactions d'évolution d'oxygène en 1984 [\[14\]](#); ils l'ont mis en relation avec la liaison faible de OH^- à la surface du catalyseur. Depuis, plusieurs pérovskites de structure ABO_3 ont été testés pour les réactions d'évolution d'oxygène et les réactions de réduction d'oxygène en milieu alcalin, principalement en tant que catalyseurs bifonctionnels pour les batteries. La majorité des études portent sur des matériaux de type $LaMO_3$ (M: Ni, Mn, Co, Fe). Parmi eux, les cobaltites de lanthane, $LaCoO_3$, qui ont montré une activité de réaction d'évolution d'oxygène intéressante, qui peut être encore améliorée par substitution, par ex. par Sr ou Ca pour La dans le site A ou par Fe, Mn et Ir pour Co dans le site B [\[17\]](#), [\[18\]](#), [\[19\]](#), [\[20\]](#).

Dans ce contexte l'objectif de notre travail est en premier temps de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite de formule : $LaNiO_3$ (100%) ; $La_2Ni_{0.5}Li_{0.5}O_4$ (100%) et la phase composite entre eux : $LaNiO_3$ (27%) + $La_2Ni_{0.5}Li_{0.5}O_4$ (73%) par la méthode sol-gel et en deuxième temps d'étudier leur comportement électrochimiques en tant qu'électro-catalyseur utilisé comme anode.

Ce manuscrit est organisé selon trois parties majeures :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part à présenter de façon plus détaillée les connaissances relatives aux oxydes mixtes de type pérovskite : quelques généralités sur leurs structures, propriétés physico-chimiques et leurs applications. Et d'autre part un rappel sur les piles à combustible et la technologie SOFC.

Introduction Générale

- ❖ Dans le deuxième chapitre nous décrivons les procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration des oxydes mixtes ABO_3 , ainsi que les méthodes de caractérisation mises en œuvre. (DRX, IR, ATG-ATD) et la description du montage expérimental utilisé pour la partie électrochimique. Aussi, nous abordons les techniques utilisées LSV, TAFEL et SIE.
- ❖ Le troisième chapitre a pour but de décrire la voie de synthèse utilisée pour l'obtention des différents échantillons, aussi de les caractériser par la diffraction des Rayons X (DRX) ainsi que l'étude du comportement électrochimique des oxydes synthétisés par voltammétrie à balayage linéaire (LSV), la courbe de polarisation (Tafel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

En fin, une conclusion générale clôt ce manuscrit, et rassemble le résumé des résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées.

Références Bibliographiques

- [1] C. Acar, I. Dincer. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable methods, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol 39, (1), p1-12. 2014
- [2] A.K. Hussein. Applications of nanotechnology in renewable energies – a comprehensive overview and understanding. *Renew. Sustain. Energy Rev*, vol 42 ,p 460-476. 2015
- [3] Chen J., Yang D., Song D., Jiang J., Ma A., Hu M.Z, et al. Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency. *J Power Sources*, vol 280, p 649-666. 2015
- [4] K. Mazloomi, C. Gomes. Hydrogen as an energy carrier: prospects and challenges *Renew. Sustain. Energy Rev*, vol 16, (5), p 3024-3033. 2012
- [5] M. Ball, M. Wietschel. The future of hydrogen – opportunities and challenges. *Int. J. Hydrog. Energy*, vol 34, (2), p 615-617. 2009
- [6] A. Veziroglu, R. Macario. Fuel cell vehicles: state of the art with economic and environmental concerns. *Int. J. Hydrog. Energy*, vol 36, (1), p 25-43. 2011
- [7] H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron. Energy storage systems – characteristics and comparisons. *Renew. Sustain. Energy Rev*, vol 12.(5), p1221-1250. 2008
- [8] D.A.J. Rand. A journey on the electrochemical road to sustainability, *Journal of Solid State Electrochemistry*, j solid state electr, vol 15 ,p 1579-1622. 2011
- [9] A.K.Nair, V.T.veetil, N.Kalarikkal, S.Thomas, M. S. Kala, V.Sahajwalla, R.K. Joshi, S.Alwarappan. Boron doped graphene wrapped silver nanowires as an efficient electrocatalyst for molecular oxygen reduction. *Scientific reports* ,vol 6. 2016
- [10] F.M.Aisset.Synthèse, caractérisation et l'activité catalytique des matériaux de structure pérovskite. Thèse de doctorat. Université de des sciences et technologie Houari Boumediene .Oran.2019
- [11] K.Kumar. Catalyseurs sans métaux nobles pour piles à combustible régénératives . Thèse de doctorat .Ecole Doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac.2017.
- [12] R.N. Singh, Madhu, R. Awasthi, A.S.K. Sinha. Preparation and electrochemical characterization of a new NiMoO₄ catalyst for electrochemical O₂ evolution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol 13, p 1613-1619. 2009
- [13] R.N. Singh, R. Awasthi, A.S.K. Sinha .Electrochemical characterization of a new binary oxide of Mo with Co for O₂ evolution in alkaline solution *Electrochim Acta*, vol 54, p 3020-3025. 2009
- [14] J.O.M. Bockris, T. Otagawa. The electrocatalysis of oxygen evolution on perovskites. *journal of electrochemical society*, vol 131,(2), p 290-302. 1984

- [15] Zhang S, Huang K, Huang C, Huang H., Liu S, Fan M. Preparation of silver-modified $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ binary electrocatalyst for bi-functional air electrodes in alkaline medium *Journal of Power Sources*, vol 196, p 4019-4025. 2011
- [16] M.Y. Oh, J.S. Jeon, J.J. Lee, P. Kim, K.S. Nahm. The bifunctional catalytic activity of perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ for oxygen reduction and evolution reactions. *RSC Advanced*, vol 5, p 19190-19198. 2015
- [17] Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe. Catalytic roles of perovskite oxides in electrochemical oxygen reactions in alkaline media. *Journal of Electrochemical Society*, vol 161, p F694-7. 2014
- [18] S. Malkhandi, Yang B., A.K. Manohar, A. Manivannan, G.K. Surya Prakash, S.R. Narayanan, Electrocatalytic properties of nanocrystalline calcium-doped lanthanum cobalt oxide for bifunctional oxygen electrodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol 3, p 967-972. 2012
- [19] Chang Y.M., Wu P.W., Wu C.Y., Y.C. Hsieh Synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite for bi-functional catalysis in an alkaline electrolyte *Journal of Power Sources*, vol 189, p1003-1007. 2009
- [20] R.A. Rincón, E. Ventosa, F. Tietz, J. Masa, S. Seisel, V. Kuznetsov, et al. Evaluation of perovskites as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction *Chemphyschem*, vol 15, p 2810-2816. 2014

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. Introduction

Les pérovskites ou les caméléons chimiques comme A. Reller et T. Williams les ont appelés, sont des compositions chimiques de Formule ABO_3 . [1] Ces pérovskites ont une large possibilité d'utilisation grâce à leurs différentes propriétés physico-chimiques.

Nous présentons dans ce premier chapitre une généralité sur les pérovskites et ses différentes structures, leur principal critère de stabilité, leurs propriétés, le dopage et les défauts dans les pérovskites.

I.2. Description de la 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 Péroovski, 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. [2]

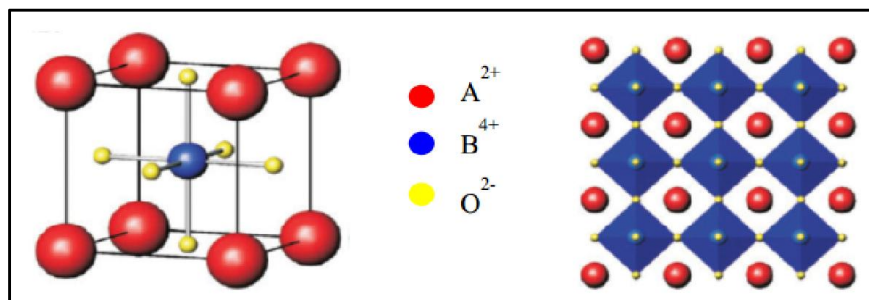


Figure I.1 : Représentation d'une structure pérovskite ABO_3 .

Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- ❖ **Les pérovskites simples :** pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme : $PbTiO_3$, $LaFeO_3$, $LaNiO_3$.
- ❖ **Les pérovskites complexes :** où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations. $(A_{1-x}M_x)(B_{1-y}M'_y)O_3$ exemple $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$, $La_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). [3]

I.3. Structure pérovskite idéale

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace Pm3m où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les centres des faces.[4]

Cette structure peut être aussi représentée en faisant une translation de l'arête a de a/2 selon les trois axes x, y et z, ce qui permet d'avoir l'atome B au sommet de la maille. A dans le centre, et l'oxygène dans le milieu des arêtes.[5]

Tableau I.1 : Positions atomiques dans les pérovskites cubiques sans & avec une translation a/2.

Site	Coordonnées	
	Sans translation	Avec translation
Cation A	(0,0,0)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
Cation B	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(0,0,0)
Anion O	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$ $(0, \frac{1}{2}, 0)$ $(0, 0, \frac{1}{2})$

De façon générale la forme de la structure pérovskite est décrite par suivant : Le cation B est au centre d'octaèdres d'oxygènes (coordinnence 6) et le cation A est au centre de la cavité formée par les 8 octaèdres liés par leurs sommets suivant les 3 directions cristallographiques (coordinnence 12) (Figure I.2) .[6]

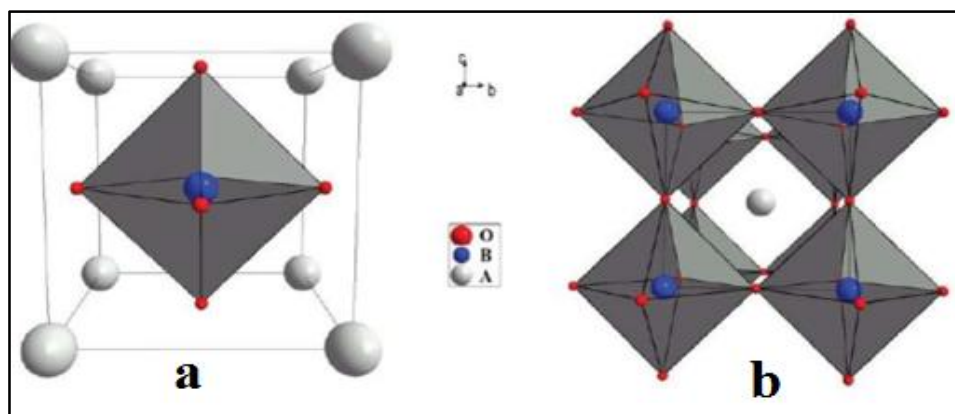


Figure I.2 : La structure pérovskite idéale : (a) A au sommet (origine A), (b) B au sommet (translation 1/2 selon a).

I.4. Les pérovskites en couche (s)

Les pérovskites peuvent être structurées en couches. Ces matériaux possèdent des propriétés différentes suivant leur composition ainsi que leur organisation cristalline. Les familles de pérovskites en couche(s) les plus fréquemment rencontrées sont présentées dans la suite de cette partie. [3]

I.4.1. Composés de type Ruddlesden-Popper

La formulation générale $A'_2(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$ permet de décrire la relation entre les différentes structures pérovskites en couche. Sa formule peut ainsi être écrite selon une formule : $(AX - nABX_3)$. Dans ce cas, "n" correspond au nombre de couches d'octaèdres BX_6 reliés par leurs sommets. Généralement, c'est une structure qui résulte de l'intercroissance de structures de type pérovskite et de type NaCl.

I.4.2. Composés de Dion-Jacobson

Ces composés ont été dérivés des composés Ruddlesden-Popper, avec la présence de feuillets de pérovskite 2D, de formule $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$, mais possède seulement une couche interfoliaire de cations A. Cette unique couche permet d'avoir une plus grande conductivité ionique comparée aux composés de type Ruddlesden-Popper.

I.4.3. Phases d'Aurivillius

Contrairement aux deux structures précédentes où le cation interfoliaire différait d'une composition à l'autre, il correspond dans ce cas uniquement au cation Bi^{3+} . La formule générale $((Bi_2O_2)^{2+}(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-})$ permet de décrire la structure comme un empilement régulier de feuillets $(Bi_2O_2)^{2+}$ de type NaCl et de couches à structure pérovskite $(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$. Le nombre entier "n" représente le nombre de couches pérovskites intercalées entre les feuillets $(Bi_2O_2)^{2+}$.

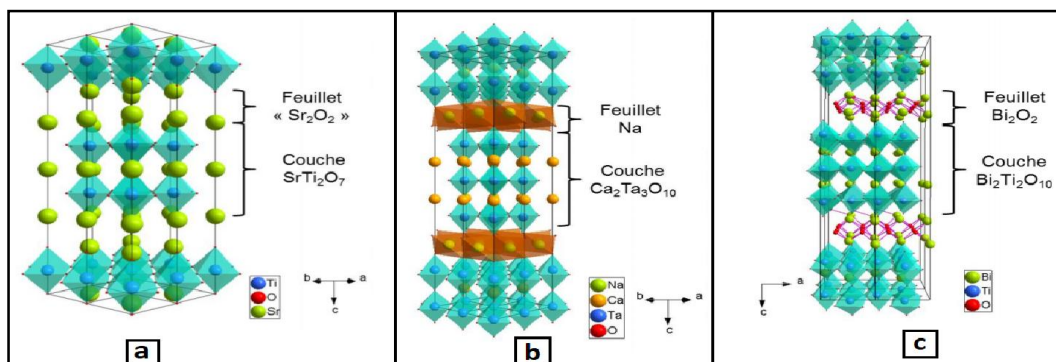


Figure I.3 : Représentation des structures précédentes : (a) : la structure Ruddlesden-Popper de $Sr_3Ti_2O_7$ (b) : Structure des composés Dion-Jacobson $NaCa_2Ta_3O_{10}$ (c) : Structure de la phase d'Aurivillius $Bi_4T_3O_{12}$.

I.5. Stabilité de la structure

Dans le cas de la structure idéale, tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO_6 sont donc parfaitement réguliers et forment un réseau tridimensionnel cubique sans déformation.[3]

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

I.5.1. Facteur de tolérance t

En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier la longueur d'une arête de la maille aux rayons ioniques des atomes B et O :

$$a = 2 R_O + 2 R_B \quad (I.1)$$

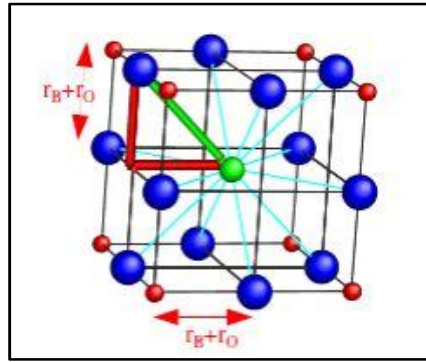


Figure I.4 : Représentation de la relation entre d_{A-O} et d_{B-O} .

Ou bien selon la diagonale d'une face à partir des rayons ioniques des atomes A et O (origine en A) :

$$a\sqrt{2} = 2 R_O + 2 R_A \quad (I.2)$$

Dans le cas idéal, il est donc possible d'écrire :

$$R_O + R_A = \sqrt{2} (R_O + R_B) \quad (I.3)$$

Ou encore:

$$\frac{R_O + R_A}{\sqrt{2} (R_O + R_B)} = 1 \quad (I.4)$$

Où R_A , R_B et R_O sont respectivement les rayons ioniques des atomes A, B et O, donnés par Shanon et Prewitt.[7, 8, 9]

Généralement, les rayons des ions A, B et O ne correspondent pas aux dimensions idéales de la structure pérovskite et un facteur de tolérance t , nommé facteur de Goldschmidt, a été ajouté tel que:

$$t = \frac{R_O + R_A}{\sqrt{2} (R_O + R_B)} \quad (I.5)$$

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure. Ce facteur n'est toutefois qu'un indicateur et ne permet pas avec certitude de savoir si la pérovskite se formera ou non. Pour cela, il est nécessaire de passer par l'expérience, où d'autres influences peuvent intervenir telles que la cinétique et la thermodynamique.[\[3\]](#)

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant [\[4\]](#) :

Tableau I.2 : Evolution des structures cristallines en fonction de t .

$t < 0.75$ Ilménite	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$ Hexagonal
	$0.75 < t < 0.96$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	
	Distorsion Orthorhombique	Distorsion Rhomboédrique	Structure Cubique	

I.5.2. Ionicté des liaisons

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO_3 permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicté des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

$$\Delta\chi = \frac{x(A-O) + x(B-O)}{2} \quad (I.6)$$

$x(A-O)$ et $x(B-O)$ Sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O d'après l'échelle de Pauling. [\[10\]](#)

I.6. Type de pérovskite

I.6.1. Pérovskite Tétraogonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétraogonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaédres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA .[\[11\]](#)

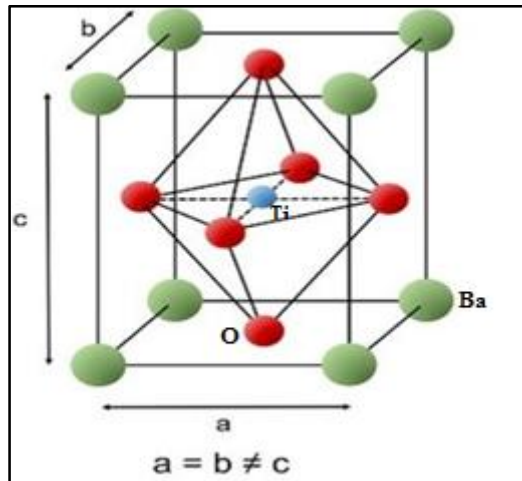


Figure I. 5 : Pérovskite Tétraonal BaTiO₃.

I.6.2. Pérovskite Rhomboédrique

Pour de faibles écarts à la structure compacte, une déformation rhomboédrique est observée résultant d'une élongation suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Cette déformation est associée aux déplacements des ions oxygènes et deux groupes de symétrie R3c et R3m sont distingués. Dans le cas de distorsions faibles, il y a conservation du nombre de maille par unité de formule avec $Z=1$ et $\alpha=90^\circ$ alors que des distorsions plus importantes entraînent un doublement de la maille avec $Z=2$ et $\alpha=60^\circ$ [6] Les exemples types d'une pérovskite à structure rhomboédrique sont ; LaAlO₃, PrAlO₃, LaNiO₃ et LaCoO₃.

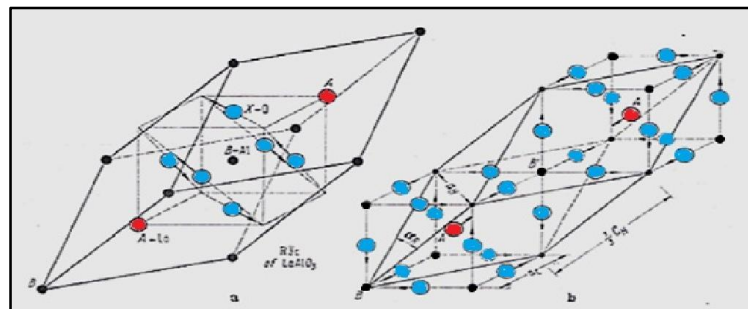


Figure I.6 : représentation de la structure rhomboédrique (a) $Z=1$ et (b) $Z=2$. [6]

I.6.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure orthorhombique, de groupe d'espace Pbnm, comporte 4 unités de formule par maille ($Z = 4$) et la maille pseudo cubique se définit par : $a_0 \approx b_0 \approx \sqrt{2}a_c$ et $c_0 = 2a_c$ (Figure I.6). Les paramètres de maille des déformations orthorhombiques vérifient les relations suivantes : $a_0 \leq \frac{c_0}{\sqrt{2}}$ et $a_0 \leq b_0$. [6]

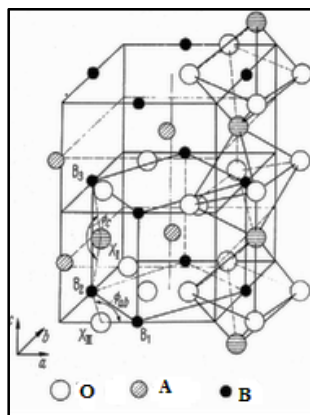


Figure I.7 : Représentation de la structure orthorhombique.[6]

Les exemples types d'une pérovskite à structure rhomboédrique sont ; LaCrO_3 , NaUO_3 , LaFeO_3 et GdFeO_3 . La **Figure I.7** résume la correspondance entre ces trois structures et doit être considéré comme une aide à sa visualisation.

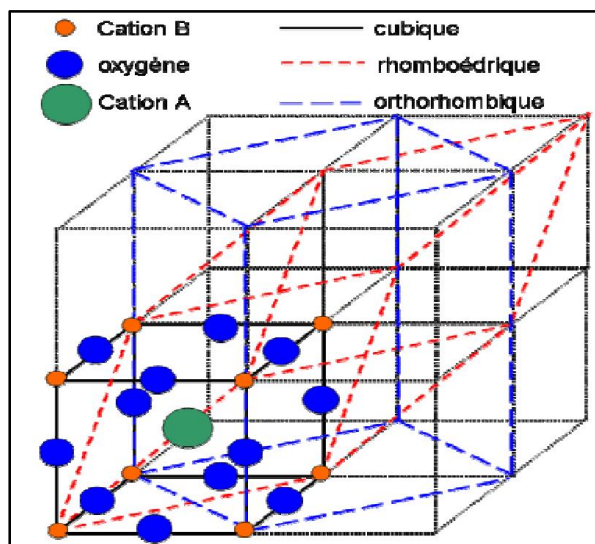


Figure I.8 : Correspondance entre les mailles de la structure cubique, rhomboédrique (maille double, $Z=2$) et orthorhombique ($Z=4$) de composés ABO_3 de structure pérovskite.

I.6.4. Pérovskite Monoclinique et Triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3) 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 $a \approx b \approx a'$ et $\beta \approx 90^\circ$. [12]

I.6.5. 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 ↔ Tétraogonale ↔ Cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \approx 4\text{Å}$. [12]

I.7. Les Propriétés des oxydes pérovskites

En raison de la variété des structures et des compositions chimiques, les oxydes pérovskite présentent une grande variété de propriétés. Les propriétés bien connues des oxydes de pérovskite sont la ferroélectricité dans les oxydes à base de BaTiO_3 et la supraconductivité dans $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ etc.

En plus de ces propriétés, plusieurs oxydes pérovskites présentent une bonne conductivité électrique, qui est proche de celle des métaux, ils présentent également une conductivité ionique, ainsi que une conductivité ionique et électronique mixte.

Dans cette partie, nous sommes intéressés par les propriétés typiques des oxydes de pérovskite, tel que : les propriétés électriques, les propriétés catalytique, propriété électro-catalytique. [13]

Le tableau suivant donne quelques exemples des propriétés des oxydes de type pérovskite

Tableau I.3 : des exemples des propriétés typiques des oxydes de pérovskite.

PROPRIETE	OXYDE DE PEROVSKITE
Ferromagnétisme	BaTiO_3 ; PdTiO_3
Conductivité électrique	LaNiO_3 ; LaCoO_3 ; LaCrO_3
Conductivité ionique	CaTiO_3 ; $\text{La}(\text{Ca})\text{AlO}_3$; BaZrO_3
Propriétés catalytique	LaCoO_3 ; LaMnO_3
Matériaux électrodes	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$; $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$

I.7.1. Propriétés électriques

Il existe de nombreux oxydes de pérovskite présentant une conductivité électronique élevée, proche de celle de métaux comme le Cu. Les exemples typiques de tels oxydes de pérovskite sont : LaCoO_3 , LaFeO_3 et LaMnO_3 , qui sont maintenant couramment utilisés comme cathodes dans les SOFC. [13]

On peut distinguer trois types de conducteurs, suivant que le transport du courant est assuré de manière prédominante [14] :

- ❖ **Par des électrons** : Conducteurs électroniques (métaux, semi-conducteurs, supraconducteurs).
- ❖ **Par des atomes chargés** : conducteurs ioniques.
- ❖ **Par des électrons et des atomes chargés** : Conducteurs mixtes.

I.7.1.1. Les conducteurs électroniques

La conduction électronique peut s'expliquer par deux façons : la théorie des bandes et le modèle de petit polaron.

I.7.1.1.1. La théorie des bandes

On appelle bande de valence la plus haute bande de l'orbitales moléculaires OM (Les Oms sont le résultat de recouvrement linéaire d'orbitales atomiques OA) remplie en électrons et la bande de conduction la plus basse bande de OM partiellement remplie ou vide en é. L'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction est appelé Bande interdite. (Gap) dont l'ordre de grandeur est l'électron -volt. [15,16]

- ❖ **Dans un matériau conducteur** : la bande de valence est partiellement remplie et la bande de conduction est partiellement remplie (électrons quasi libres). En effet, les électrons de la bande de conduction des métaux se déplacent comme des électrons libres à travers des états délocalisés, expliquant leur conductivité élevée. Dans les métaux, le transport de charges est limité par les vibrations du réseau qui augmentent avec la température et qui provoquent la diminution de la conductivité électronique.
- ❖ **Dans un matériau isolant** : la bande de conduction est vide et la bande de valence est occupée complètement ces deux bandes sont séparées par une bande interdite dont la largeur est supérieure à quelques eV, il n'y a pas suffisamment d'énergie pour faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

- ❖ **Dans un semi-conducteur intrinsèque (semi-conducteur non dopé) :** la bande interdite est faible, inférieur à 1 eV. Le solide est isolant à 0K, en augmentant la température, on peut faire passer des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, rendant le solide conducteur. La conduction est assurée à la fois par les électrons de la bande de conduction et ceux de la bande de valence (qui contient des trous positifs après le départ des électrons).

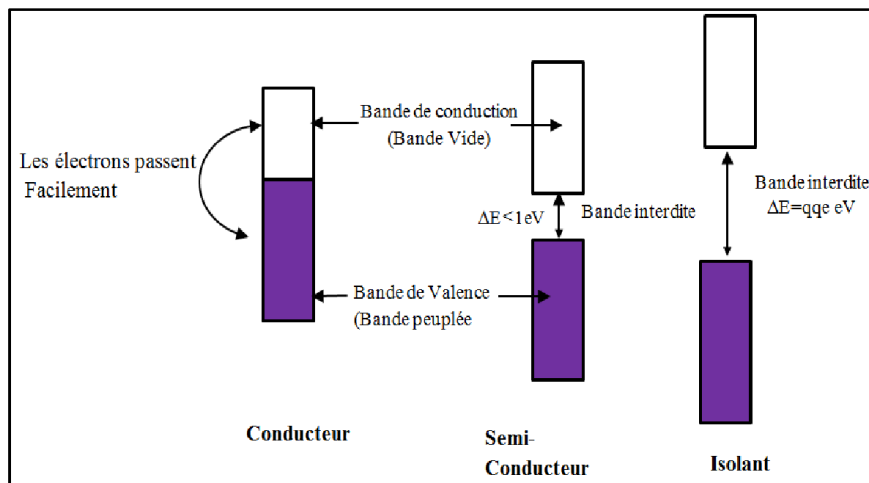


Figure I. 9 : Bandes d'énergie de différents matériaux: isolants, semi-conducteurs, et conducteurs.

- ❖ **Dans un semi-conducteur extrinsèque (semi-conducteur dopé) :** Lorsque l'on introduit des impuretés dans un matériau ; la conductivité augmente. C'est ce que l'on appelle le dopage. La proportion d'atome dopant introduite est faible : moins de 1 pour 10^6 . Selon les types de dopage il y a :
 - **Semi-conducteurs de type n :** L'impureté est un élément plus riche en électron que l'élément constituant le matériau. Alors les porteurs de charge majoritaires sont des électrons.
 - **Semi-conducteurs de type p :** L'impureté est un élément moins riche en électron que l'élément constituant le matériau. la conductivité électrique est assurée par les trous positifs qui correspondent physiquement à des lacunes électriques.

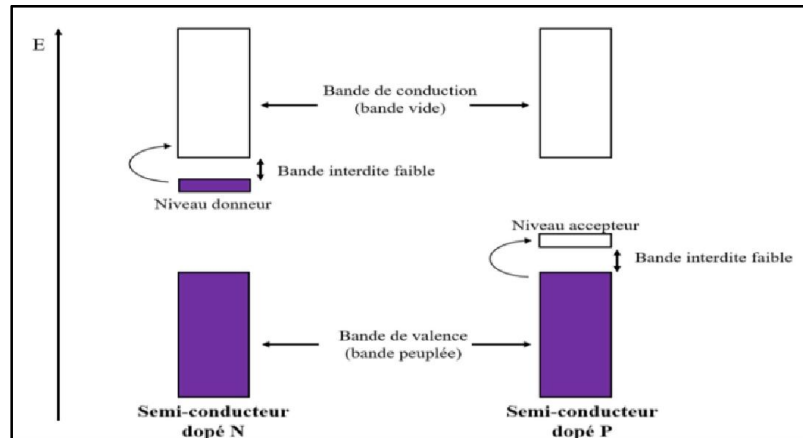


Figure I.10 : dopage de type N et P.

I.7.1.1.2. Modèle de petit polaron

Dans un isolant ou un semi-conducteur polaire, un électron, ou un trou, peut interagir avec le réseau à travers des forces répulsives ou attractives de Coulomb. Cet électron (ou ce trou), couplé avec son champ de polarisation, va former une quasi-particule, appelée polaron. En effet, la présence d'un porteur de charge électronique (électron ou trou) va induire des modifications locales des positions d'équilibre des ions et va ainsi former une distorsion du réseau. [17]

Ce phénomène qui s'apparente à une conduction de type semi-conducteur est le plus représentatif du mécanisme de conduction électronique au sein des céramiques. Dans ce cas, l'électron étant localisé sur un seul site, il ne peut se déplacer que par saut d'un site à un autre (mécanisme de hopping). [16]

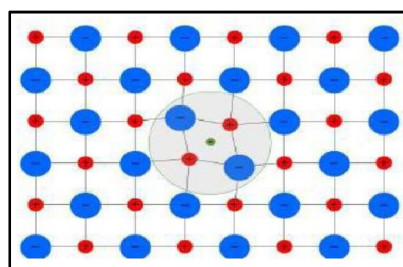


Figure I. 11 : Représentation des déformations d'une structure pérovskite par effet petit polaron.

I.7.1.2. Les conducteurs ioniques

Ce sont des phases dans lesquelles la nature et la concentration des défauts ponctuels sont à l'origine d'une conductivité ionique très supérieure à la conductivité électronique. Les plus connues sont les cristaux « ioniques » à bande interdite relativement large. Tous les électrolytes solides cristallisés ou amorphes appartiennent à cette catégorie,

pour autant qu'ils soient placés dans les conditions suffisamment proches de leur domaine d'ionisation. [14]

I.7.1.3. Les conducteurs mixtes

Conformément à l'usage, nous réserverons le nom de conducteurs mixtes aux phases dans lesquelles la conductivité électronique (qui peut être de type métallique ou semi-conductrice) est au moins du même ordre de grandeur que la conductivité ionique. La conductivité électronique y est généralement très supérieure à la conductivité ionique. [14]

I.7.2. Propriétés catalytiques

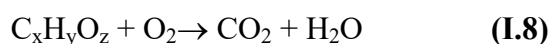
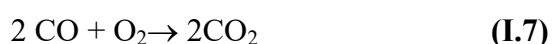
Le catalyseur est une substance qui participe à la réaction, mais se retrouve inchangée en fin de réaction. Il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction chimique finale. Les catalyseurs peuvent être des métaux, des oxydes, des bases, des sels, etc., qui sont introduits dans le milieu réactionnel en petites ou très petites quantités. [18]

La catalyse peut être de deux types:

- ❖ **Catalyse homogène** : dans laquelle à la fois le catalyseur et les substances réactives sont miscibles et forment un système homogène constitué d'une seule phase, gazeuse ou liquide.
- ❖ **Catalyse hétérogène** : dans laquelle les catalyseurs et les réactifs forment un système hétérogène composé de plusieurs phases. Le catalyseur est généralement à l'état solide, tandis que les réactifs sont à l'état solide ou gazeux.

La catalyse hétérogène se déroule en trois étapes successives: Adsorption des molécules de réactifs sur la surface du catalyseur; réaction entre les molécules adsorbées avec la participation de centres actifs catalyseurs; désorption des produits de réaction, c'est-à-dire que les substances résultant de la réaction passent dans le milieu environnemental.

La combustion catalytique est la réaction d'oxydation des gaz combustibles en présence d'un catalyseur. Elle est utilisée pour éliminer de l'air les gaz polluants, les composés organiques volatils, tels que les vapeurs de solvants, les gaz de mines, les gaz combustibles dégagés des installations industrielles ; par conséquent la diminution des émissions de gaz polluants. [18]



Un bon catalyseur pour la combustion catalytique de gaz ou de vapeurs doit satisfaire trois conditions principales :

- ❖ Réduire la concentration de gaz combustible au minimum.
- ❖ Activer aux valeurs minimales de concentration de gaz.
- ❖ Ont une durée d'utilisation maximale jusqu'à la désactivation.

Certains oxydes mixtes nanocristallins ont suscité un grand intérêt dans le domaine de la catalyse. Une structure cristalline peut permettre d'insérer au moins un cation réductible, conférant ainsi à ces matériaux des propriétés redox intéressantes pour certaines réactions de catalyse hétérogène. [14]

Les propriétés de réduction et d'adsorption d'oxygène des pérovskites sont directement liées à leur activité catalytique pour les réactions d'oxydation [19,20]. Il a été observé sur une série LaBO_3 ($B = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) que les pérovskites les plus aisément réductibles, LaCoO_3 et LaMnO_3 , sont aussi les plus actives pour les réactions d'oxydation, contrairement à la moins réductible d'entre elles, LaCrO_3 .

Les pérovskites lanthanides premières (en particulier $A = \text{La}$, $B =$ premier rangée métal de transition) ont reçu beaucoup d'attention dans l'oxydation de CO. Ainsi les pérovskites contenant Co et Mn sont les plus actifs pour la combustion de méthane. [14]

I.7.3. Propriétés électro-catalytiques

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 électro-catalyseurs 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, 25, 26]. Elles ont révélé un comportement électro-catalytique 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. [27] ont montré que l'activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène des pérovskites 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.

I.8. Défauts dans la structure pérovskite

I.8.1. Généralités

Le cristal parfait est caractérisé par un empilement régulier et infini d'atomes, d'ions ou de molécules. Mais, dans la réalité, cela n'est pas toujours le cas. En effet, les solides contiennent toujours des défauts. [28] En principe, Tout écart à la périodicité du réseau ou de la structure dans un cristal peut être considéré comme un défaut. [29]

La qualification des défauts est différente selon qu'ils sont de dimension zéro (défauts ponctuels), de dimension une (défauts linéaires ou bien dislocation), de dimensions deux (défauts planaires ou bien joints de grains) ou de trois dimension (défauts volumiques). [30]

Dans le cadre de notre travail, nous allons nous intéresser aux défauts ponctuels car ce sont les types de défauts qui prédominent dans les oxydes.

I.8.2. Les défauts ponctuels

Les défauts ponctuels 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. [30] Les défauts ponctuels peuvent être créés par écart à la stœchiométrie.

On distingue divers types de défauts ponctuels à savoir :

I.8.2.1. Les lacunes (vacancy) : absence d'un atome en un site normal du réseau cristallin. [31] Dans le cristal parfait, les charges s'équilibrent, (neutralité électrique) s'il manque un cation, il y a localement plus d'anions, 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. [30]

I.8.2.2. Les atomes auto-interstitiels : un atome supplémentaire de même nature que les autres atomes du réseau occupe une position interstitielle dans le solide. (Défaut de Fränkel)

I.8.2.3. Les défauts interstitiels étrangers : un atome de nature chimique différente est placé en site interstitiel dans le réseau. Ce défaut se nomme solution solide interstitielle (SSI). [31]

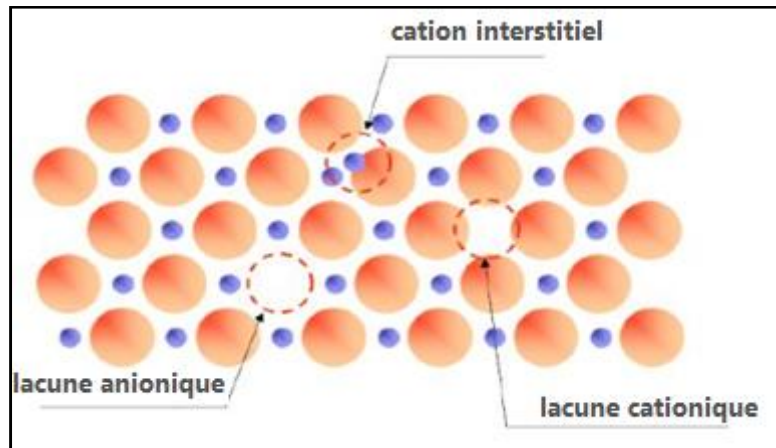


Figure I.12 : Schéma des lacunes et des défauts interstitiels.

I.8.2.4. Les défauts substitutionnels étrangers : un atome de nature chimique différente, de taille identique ou différente de celle des atomes du réseau est positionné à la place d'un atome du réseau. Ce défaut se nomme solution solide de substitution (SSS). [31]

I.8.2.5. Défauts d'anti-site (anti-structure) : Ce type de défaut correspond à un échange de deux atomes normaux sur deux sites voisins. Le cation M va occuper le site de l'anion X et réciproquement. [31]

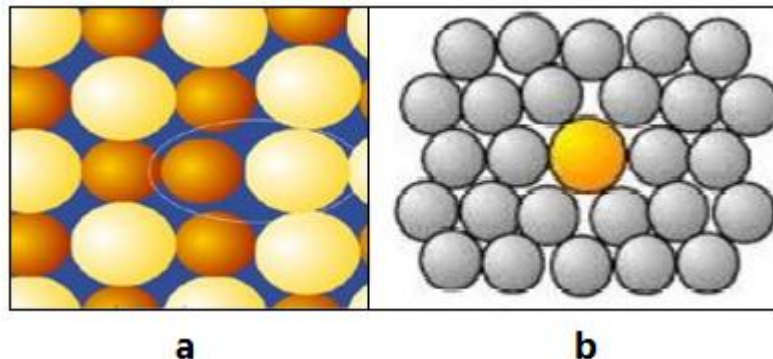


Figure I.13 : a : Défauts d'anti-site ; b : défauts substitutionnels étrangers.

I.8.2.6. 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. [31]

I.8.2.7. Les défauts intrinsèques

Les défauts intrinsèques résultent du fait que certains atomes du réseau n'occupent pas la position attendue [32] de ce fait sont qualifiés de défauts stœchiométriques. [14]

I.8.2.7.1. Défauts de Schottky : C'est quand un atome quitte sa position normale pour se placer en position superficielle où s'élimine du solide ; il résulte deux lacunes [30]. Une cationiques et l'autre anioniques ; afin d'assurer la neutralité électrique locale du cristal.

I.8.2.7.2. Défauts de Frenkel : Un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Créant aussi une lacune. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions. [33]

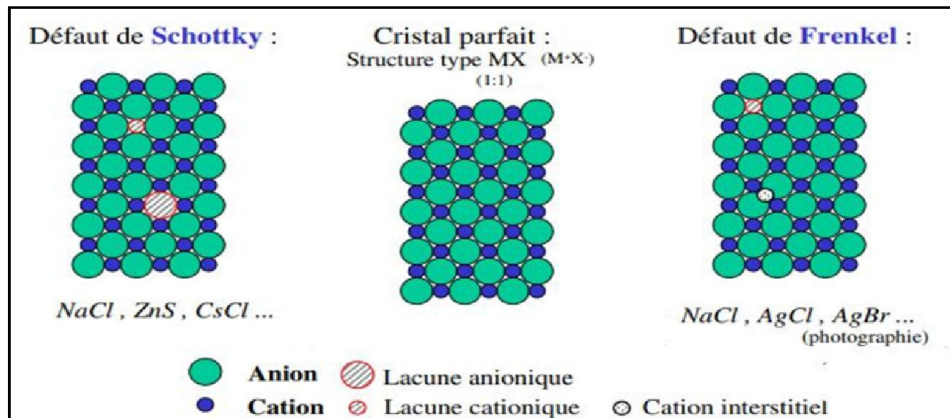


Figure I.14 : Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX.

I.8.2.8. Les défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques correspondent à des impuretés (atomes étrangers) placées dans le cristal par dopage [32]. La valence de l'impureté introduit est différent que le l'atome dopé, donc il y a modification de la neutralité électrique du système.

I.9. Application des oxydes mixtes de type pérovskite

I.9.1. Piles à combustible

Une pile à combustible est une cellule électrochimique galvanique (en opposition à une cellule électrolytique) qui permet de produire une énergie électrique à partir d'une énergie chimique. Une cellule élémentaire de pile à combustible est constituée de deux électrodes, l'anode et la cathode, parfaitement séparées par un électrolyte. Dans une telle cellule, les réactions électrochimiques de réduction et d'oxydation sont réalisées respectivement à la cathode (électrode positive) et à l'anode (électrode négative). La réaction globale du système s'écrit de la manière suivante :



Cette réaction résulte des deux réactions redox aux électrodes, est très exothermique, produit un courant électrique et ne rejette que de la vapeur d'eau. [34]

Les piles à combustible sont très intéressantes, parce qu'elles présentent les caractéristiques suivantes [35] :

- ❖ Elles polluent peu.
- ❖ Elles sont silencieuses.
- ❖ Elles ont un rendement énergétique très élevé (jusqu'à 70% en cogénération).
- ❖ Elles nécessitent peu d'entretien.
- ❖ Elles peuvent être miniaturisées (sans influencer leur rendement).
- ❖ Elles utilisent l'hydrogène comme combustible, l'élément le plus abondant sur terre.

I.9.1.1. Historique

Les premières recherches sur les piles à combustibles ont été menées en 1839 par William R. Grove d'après les travaux de Christian Friedrich Schoenbein qui fut au milieu du XIXème siècle le premier à mettre en évidence l'électrolyse de l'eau, que l'on peut décrire comme le processus inverse de la pile à combustible. [34]

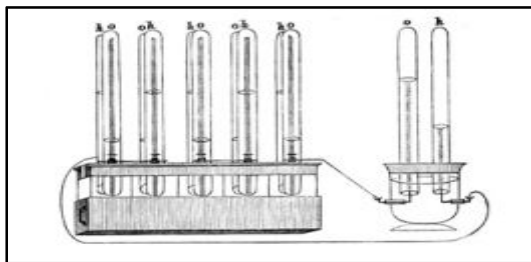


Figure I.15 : Expérience de Sir W. Grove en 1839.

Elle fonctionnait à température ambiante et utilisait de l'acide sulfurique dilué comme électrolyte, une anode à hydrogène et une cathode à oxygène. [16]

Des évolutions ont cependant été apportées notamment par Langer et Mond [36], qui ont introduit des catalyseurs et amélioré les électrolytes (1889), et par Baur [37] qui a mis en évidence l'importance de la cinétique et a mis au point une cellule haute température plus rapide (1933).

Bacon [38] a réalisé une pile hydrogène-oxygène avec un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxyde de nickel.

La première utilisation, partiellement réussie, de la pile à combustible s'est faite dans l'application spatiale dans les années 1960 avec la pile "Bacon". Bien que les efforts de recherche et développement continuèrent dans les années 1980 et 1990, les piles à

combustible ont connu récemment un engouement grâce à leur potentiel de production d'électricité décentralisée stationnaire, mais aussi à leur utilisation dans les applications mobiles.

I.9.1.2. Type des piles à combustible

Le tableau suivant résume les principaux types de pile à combustible ainsi que leurs principaux caractéristiques.

Tableau I.4 : Type des piles à combustible. [16][35][41][42]

Type	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom	Alkaline Fuel Cell	Polymer Exchange membran Fuel Cell	Direct Methanol Fuel Cell	Phosphoric acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Electrolyte	Solution KOH	Solide, Membrane polymere conductrice de proton (acide perfluoro sulfurique)	Solide, Membrane polymere conductrice de proton	Liquide, Acide phosphorique contrnue dans SiC (Electrolyte support)	Liquide, Li ₂ CO ₃ et K ₂ CO ₃ fondu dans une matrice LiAlO ₂ (Electrolyte support)	Solide, ZrO ₂ stabilisé a l'oxyde d'ytirum de LaGaO ₃ substitué ZrO ₂ et Y ₂ O ₃ céramiques
Ion dans l'électrolyte	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Domaine de température	50 – 100 °C	60 – 100 °C	60 – 200 °C	160 – 210 °C	600 – 660 °C	600 – 1000 °C
Combustible	H ₂ ou hydrazine	H ₂ (pur ou reformé)	Méthanol	H ₂ (pur ou reformé) H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH	H ₂ (pur ou reformé), CO, gaz naturel, propane, disel marin	H ₂ (pur ou reformé) gaz synthétique H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH
Oxydants	O ₂ (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Rendement	55 – 60%	32 – 40%	-	36 – 45% 80% en cogénération	50 – 60%	50 – 55% 70% en cycle combiné
Niveau de Développement	Utilisées	Prototypes	Prototypes	Technologie mur	Prototypes	Prototypes
Domaine de puissance	1W-10KW	1W-300KW	1W-10MW	1W-300KW	10kW-100KW	1kW-500MW
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Matériaux bon marché • Tolère CO 	<ul style="list-style-type: none"> • Technologie de fabrication simple • Temps de démarrage rapide • Basse température et petite taille 	<ul style="list-style-type: none"> • Pas de H₂ et donc pas de risque d'explosion et d'inflammabilité à l'air 	<ul style="list-style-type: none"> • Relativement tolérante au CO 	<ul style="list-style-type: none"> • Excellent rendement • Tolère le CO • Supporte le gaz naturel • Pas de matériaux précieux • Reformage interne 	<ul style="list-style-type: none"> • Excellent rendement • Reformage interne • Fabrication potentiellement simple • Pas de métaux précieux
Applications	<ul style="list-style-type: none"> • Militaire • Espace 	<ul style="list-style-type: none"> • Véhicules • Sous-marins • Espace • portables 	<ul style="list-style-type: none"> • Portable • transport Stationnaire 	<ul style="list-style-type: none"> • Cogénération (10-250kW) 	<ul style="list-style-type: none"> • Cogénération • Alimentation de sites isolés 	<ul style="list-style-type: none"> • Cogénération • Centrales domestiques

I.9.1.3. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Ces dernières années, les SOFC ont connu un développement très important, de par leurs rendements élevés et la relative simplicité de leur mise en œuvre.

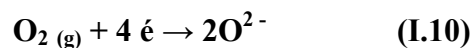
Les SOFC ne nécessitent qu'un seul combustible (H_2 , CO , CH_4) et un comburant (air ; O_2) comme réactifs chimiques.

Grâce à ces systèmes électrochimiques, la pollution environnementale peut être significativement réduite. Les gaz à effet de serre peuvent être très réduits. [39]

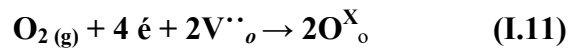
I.9.1.3.1. Principe de fonctionnement

Pour ce type de pile, l'hydrogène et l'oxygène sont séparés dans deux compartiments différents : anodique et cathodique respectivement. L'électrolyte de cette pile à permettre le passage des ions entre la cathode et l'anode.

L'oxygène provenant du compartiment cathodique est réduit en ions O^{2-} à la cathode suivant la réaction suivante :

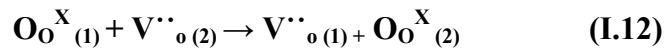


En adoptant la notation de Kröger-Vink [40] qui tient compte des défauts ponctuels du solide, cette réaction peut s'écrire de la manière suivante :

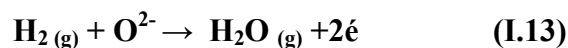


Où e est un électron provenant de l'électrode, $V^{\cdot\cdot}_o$ représente une lacune en oxygène et O^X_o un ion oxygène.

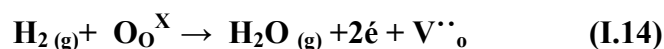
Ensuite les ions O^{2-} vont migrer au sein de l'électrolyte d'un site (1) vers un site (2) grâce aux lacunes présentes dans le solide. Ce mécanisme peut s'écrire de la manière suivante :



Afin de fermer le circuit, les ions O^{2-} vont se recombiner avec le dihydrogène gazeux provenant du compartiment anodique produisant ainsi de l'eau et permettant également la circulation des électrons.



Ou encore :



Cette dernière réaction, qui est l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau, permet la conversion directe de l'hydrogène en énergie électrique et en chaleur. Cette réaction est

exothermique avec des tensions théoriques correspondantes de 1,23 V si l'eau est formée à l'état gazeux et 1,18 V si l'eau est formée à l'état liquide. [35]

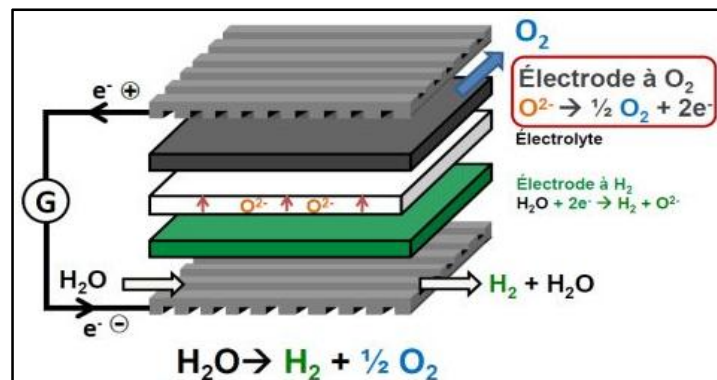


Figure I.16 : Schéma d'une cellule élémentaire SOFC.

I.9.1.3.2. Matériaux mis en jeu

I.9.1.3.2.1. Electrolyte: Critères & Matériaux

Dans les SOFC, l'électrolyte a pour but de véhiculer les ions O²⁻ entre la cathode et l'anode. Pour ce faire l'électrolyte doit être un conducteur purement ionique il doit présenter aussi les caractéristiques suivantes :

- ❖ Il doit être isolant électronique afin d'éviter les courts-circuits entre les deux électrodes.
- ❖ Il doit être dense afin d'éviter la diffusion de gaz entre les deux compartiments.
- ❖ Il doit être étanche, afin d'empêcher la communication entre les deux compartiments de la cellule.
- ❖ Il doit avoir une bonne stabilité chimique en milieu oxydant et réducteur et être peu coûteux.
- ❖ Être inerte chimiquement avec les matériaux anodique et cathodique.

Les électrolytes les plus courants sont les oxydes de structure fluorine, les apatites, et les matériaux de type LAMOX. [43-45]

Les oxydes de structure fluorine sont des conducteurs d'oxygène classiques. La zircone dans laquelle une partie des atomes de zirconium est substituée par l'yttrium (YSZ) est chimiquement stable [43]. Le seul problème de cette zircone est sa faible conductivité ionique à la température visée de 700 °C.

Les oxydes de structure apatite à base de lanthane : germanates ($\text{La}_{10-x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+y}$) et silicates ($\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+y}$) montrent une bonne conductivité à basse température, mais nécessitent des températures de synthèse élevée, sauf avec des techniques de chimie douce [44], et leur compatibilité avec les électrodes reste encore à évaluer sur une longue durée de fonctionnement. [43, 44, 46]

Les matériaux LAMOX constituent une nouvelle famille de conducteurs ioniques. Leur composition est du type molybdate de lanthane $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Leur conductivité ionique est élevée mais ils peuvent présenter une réactivité vis-à-vis de certains matériaux de cathode. [43, 45]

I.9.1.3.2.2. Anode: Critères & Matériaux

A l'anode se produit l'oxydation du combustible (d'où le nom de "fuel électrode"), qui, dans le cas de l'hydrogène, conduit à la formation d'eau et à la production des électrons. L'anode doit présenter les caractéristiques suivantes [47, 34] :

- ❖ Etre poreuse pour permettre d'acheminer le combustible et d'évacuer l'eau formée.
- ❖ Présenter une bonne activité électro-catalytique.
- ❖ Permettre la mobilité des ions pour réaliser l'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur.
- ❖ Présenter une surface élevée et une stabilité chimique dans un environnement réducteur.
- ❖ Une conductivité électronique élevée afin de permettre l'évacuation des électrons issus de la réduction électrochimique de l'oxygène.
- ❖ Etre chimiquement inerte avec l'électrolyte pour éviter la formation de phases supplémentaires.

Le matériau utilisé dans la majorité des cas est un composite céramique-métal appelé cermet. Ce matériau composite permet d'associer la conductivité électrique élevée et l'activité catalytique d'un métal à la conductivité ionique d'une céramique. [34]

I.9.1.3.2.3. Cathode: Critères & Matériaux

A la cathode se produit la réduction de l'oxygène de l'air, par le biais des électrons qui viennent de l'anode via le circuit extérieur. La cathode doit présenter les caractéristiques suivantes [47, 34] :

- ❖ Une bonne stabilité chimique.
- ❖ Un matériau à bas coût.

- ❖ Doit être poreuse afin de permettre au gaz de circuler.
- ❖ Une activité électrochimique importante pour la réduction de l'oxygène.
- ❖ Une conductivité ionique supérieure à 10^{-2}S.cm^{-1} à 700°C pour assurer un flux d'ions oxygène jusqu'à l'électrolyte.
- ❖ Une stabilité thermique à haute température en présence d'oxygène.
- ❖ Une conduction électronique élevée, au moins égale à 100S.cm^{-1} à la température de fonctionnement de la pile.

Parmi les différents matériaux envisageables, les composés à structure pérovskite sont particulièrement intéressants.

Les matériaux les plus étudiés sont les manganites de lanthane LaMnO_3 , dans lesquels le lanthane peut être partiellement substitué, en particulier par le strontium ; la famille des composés obtenus, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est symbolisée par LSM. Un taux de substitution élevé du lanthane par le strontium augmente la conductivité électrique du matériau. [47]

Les LSM présente des problèmes d'instabilité à long terme vis-à-vis de l'électrolyte. En effet cet oxyde peut réagir avec YSZ (électrolyte habituel dans les applications SOFC) pour donner des phases comme SrZrO_3 ou $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ qui sont isolantes donc néfastes pour les performances globales de la pile. [48]

Références Bibliographiques

- [1] A.Reller, T. Williams. Perovskites Chemical Chameleons. Chemistry in Britain, vol 25, (12), p1227-1230. 1989
- [2] O. Abdelali, M. Meraghni. Elaboration et caractérisation d'une électrode bi fonctionnelle à base d'une pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$. Mémoire de master. Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued. 2015
- [3] J. Lelièvre. Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(\text{A}, \text{A}')(\text{B})\text{O}_3$ et $(\text{A}, \text{A}')(\text{BB}')\text{O}_3$. Thèse de Doctorat. Université de Limoges. France. 2017
- [4] M. Lebid. Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider. Biskra. 2016
- [5] F. Bouremmad. Les manganites de type pérovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques. Thèse de doctorat. Université Mentouri. Constantine. 2010
- [6] B. Berini. Elaboration de couches minces de SmFeO_3 et LaNiO_3 , de structure pérovskite, par dépôt laser pulsé Etudes associées des transitions de phase à haute température par ellipsométrie spectroscopique in situ. Thèse de doctorat. Université de Versailles Saint Quentin. Yvelines. 2007
- [7] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, Acta Crystallogr. B, vol. 25, (5), p 925-946. 1969
- [8] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, Revised values of effective ionic radii, Acta Crystallogr. B, vol. 26, (7), p 1046-1048. 1970
- [9] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr. Sect. A, vol. 32, (5), p751-767. 1976
- [10] L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms, J. Am. Chem. Soc, vol. 54, (9), p 3570-3582. 1932
- [11] C. Li, D. Cui, Y. Zhou, H. Lu, Z. Chen, D. Zhang, Fei Wu. Asymmetric rocking curve study of the crystal structure orientations for BaTiO_3 thin films grown by pulsed laser deposition. Appl. Surf. Sci, vol 136, (3), p 173-177. 1998
- [12] A. Benaïcha. Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider. Biskra. 2018
- [13] Ishihara T. Inorganic Perovskite Oxides. In: Kasap S., Capper P. (eds) Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbooks. Springer, Cham. 2017
- [14] I. Chadli. Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol gel. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider. Biskra. 2017

- [15] T.Ribeyre. Chimie PC/PC* Tout-en-un - 2e année: Un accompagnement au quotidien. Louvain-la-Neuve. De Boeck supérieur .2014
- [16] M.Sofiane. Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider. Biskra.2016
- [17] M.Eckes. Opacification de matériaux oxydes au passage solide-liquide. Rôle de la structure et de la dynamique. Thèse de doctorat. Université d'Orléans.France.2012
- [18] C. Doroftei. Nanostructured perovskites for catalytic combustion, nanostructures in energy generation, transmission and storage, Yanina Fedorenko, IntechOpen .2018
- [19] R. W. McCabe, P.J. Mitchell, Exhaust-catalyst development for methanol-fueled vehicles:: 1. A comparative study of methanol oxidation over alumina-supported catalysts containing group 9, 10, and 11 metals .Appl. Catal, vol. 27, (1), p 83-98. 1986
- [20] H.K. Plummer Jr., W.L.H. Watkins, H.S. Ghandi, Characterization of silver catalysts for the oxidation of methanol. Appl Catal, vol. 29, (2), p.261-283. 1987
- [21] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, and J. M. Tascón, Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. Adv Catal, vol 36, p 237-328.1989
- [22] S. Müller, K. Striebel, and O. Haas. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$: a stable and powerful catalyst for bifunctional air electrodes. Electrochimica Acta, vol.39,(11-12) , P 1661-1668.1994
- [23] Y. Matsumoto and E. Sato. Oxygen evolution on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ electrodes in alkaline solutions. Electrochim Acta,vol 24, (4), p 421-423.1979
- [24] Y. Matsumoto, H. Manabe, and E. Oxygen evolution on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ electrodes in alkaline solutions, J. Electrochem.Soc, vol 127, p 811-814.1980
- [25] J.O. Bockris and T. Otagawa. Mechanism of oxygen evolution on perovskites. J. Phys. Chem, vol 87, (15), p 2960-2971.1983
- [26] C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang. Preparation and electrochemical properties of urchin-like $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite oxide as a bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction J. Power Sources, vol 241, p 225-230. 2013
- [27] W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo. Facile synthesis of perovskite $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ nanoparticles for the oxygen reduction reaction. J Catal, vol 344, p 578-582. 2016
- [28] P. Guiraldenq, Diffusion dans les métaux, Technique de l'ingénieur, M 55. 1994
- [29] Christain et HéléneNgô, Introduction à la physique des semi-conducteurs, édition Dunod, Paris ,1998, p 65
- [30] K.Adaika .Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider .Biskra .2016
- [31] R.Benakcha .Synthèse et étude physicochimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$.Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider .Biskra.2017

- [32] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, Édition Dunod, Paris, p 642, 1972.
- [33] F.A.Kröger, H.J.Vink. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids .Solid State Phys, vol 3, p 307-435.1956
- [34] C.Gaudillere .Développement de matériaux d'électrodes pour pile à combustible SOFC dans un fonctionnement sous gaz naturel / biogaz. Applications dans le cadre des procédés "pré-reformeur" et mono-chambre". Thèse de doctorat. Université de Bourgogne UFR sciences et techniques.2010
- [35]A. Helfen. Elaboration et caractérisation d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustible : δ -Bi₂O₃. Thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée. 2004
- [36] L. Mond, C. Langer. A new form of gas battery. Proceedings of the Royal Society, vol 46, (280-285), p 296-304.1889
- [37] E. Baur, J. Tobler. Zeitschrift für Elektrochemie, vol 39, (3), p169-180.1933
- [38] F. T. Bacon .The High Pressure Hydrogen-Oxygen Fuel Cell. Ind. Eng. Chem. vol 52,(4), p301-303, 1960.
- [39] M.Ferkhi .Elaboration, caractérisation et mise en œuvre de matériaux à base d'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-O ($Ln_xM_yO_z$) et étude électrochimique. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas.Sétif.2010
- [40] F. A. Kröger, The chemistry of imperfect crystals. North-Holland publishing. Amsterdam. 1973
- [41] M.Sahli. Etude de la production d'hydrogene par l'electrolyse et la pile acombustible. Memoire de magister . Universite Mentouri. Constantine. 2010
- [42] B.Francois. cour Pile à combustible Master (Recherche) Sciences et Technologies Mention : « Automatique et Systèmes Electriques Spécialité : Energie Électrique et Développement Durable (E2D2)
- [43] S. J. Skinner ,J. AKilner. Oxygen ion conductors. Materials Today, vol 6, (3), p 30-37. 2003
- [44] S. Célièrier, Synthèse par voie sol-gel, mise en forme et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'anode pour piles à combustible SOFC: Oxyapatite à charpente silicatée et Ni/Oxyapatite, Thèse de doctorat.Université Toulouse III, France .2005
- [45] G. Corbel,P.Lacorre. Compatibility evaluation between La₂Mo₂O₉ fast oxide-ion conductor and Ni-based materials. J. Solid State Chem, vol 179, (5), p 1337–1342. 2006
- [46] H. Arikawa, H.Nishiguchi,T.Ishihara, Y.Takita.Oxide ion conductivity in Sr-doped La₁₀Ge₆O₂₇ apatite oxide. Solid State Ionics, vol 136–137, p 31– 37. 2000
- [47] R.F.Cienfuegos. Synthèse par voie sol-gel et mise en forme de couches épaisses de nickelates de lanthane. Applications comme cathodes de piles à combustible SOFC. Thèse de doctorat .Université Toulouse III-Paul Sabatier.2008
- [48] M.C.Brant, T.Matencio, L.Dessemond, R.Z.Domingues. Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface. Solid State Ionics, vol 177,(9-10), p 915-921. 2006

Chapiter II

Techniques Expérimentales de Synthèse et Caractérisation

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation, et en deuxième lieu aux différentes techniques physico-chimiques et électrochimiques utilisées pour la caractérisation des oxydes synthésés.

II.2. Méthodes de préparation des oxydes mixtes

II.2.1. Introduction

La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc.). À l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures. [1]

Dans ce cadre, on trouve plusieurs méthodes de synthèse dont on va citer quelques-unes :

- ❖ La méthode sol-gel.
- ❖ La méthode hydrothermale.
- ❖ La méthode céramique.

II.2.2. La 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.

II.2.2.1. Principe

Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide « le sol » se transforme en un solide « le gel » ; Par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce. [2]

Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique.

Selon le type de précurseur (produits de départ), on peut distinguer alors deux modes de préparation [3] :

- ❖ **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.
- ❖ **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

Au cours du processus sol-gel, se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

- ❖ Le sol qui est une suspension stable dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- ❖ Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.
- ❖ Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (séchage).
- ❖ Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures.[\[4\]](#)

II.2.2.2. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

❖ Les Avantages

Le procédé sol-gel présente plusieurs avantages, on peut citer [\[5\]](#) :

- **Faible coût énergétique** : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- **Mise en œuvre simplifiée** : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.

- **Des matériaux sur mesure** : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.

❖ Les inconvénients

- Coût élevé des alcoxydes.
- Séchage délicat.
- Changement volumique important durant l'élaboration du matériau.
- Grande porosité résiduelle.
- Procédés longs et complexes.

II.2.3. La méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale est de plus en plus utilisée ces dernières années pour la préparation d'oxydes nanostructures. Cette méthode consiste à chauffer les sels de métaux (oxydes, hydroxydes, nitrates...) en solution ou en suspension dans l'eau dans une enceinte fermée appelée autoclave. Les propriétés de l'eau, utilisée comme solvant, sont modifiées par le chauffage sous pression, ce qui entraîne une plus grande mobilité des espèces dissoutes et qui augmente également leur réactivité. D'autre part, la précipitation lente des produits après réaction favorise les plus petites tailles de grains.[\[6\]](#) La synthèse hydrothermale de poudre cristallisée possède deux avantages principaux : l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses. [\[7\]](#)

II.2.3.1. Protocole expérimental

Le Protocole expérimental mis en œuvre lors de la préparation hydrothermale est bien Déterminé. Il peut être décrit de la façon suivante [\[8\]](#) :

- ❖ La dissolution des produits chimiques dans un minimum d'eau, c'est-à-dire, le volume de la solution ne doit pas dépasser les deux tiers (2/3) du volume de la nacelle, soit environ 16 ml pour un Téflon de 23 ml.
- ❖ La masse maximale des réactifs inorganiques ne doit pas dépasser 1g.
- ❖ La masse maximale des réactifs organiques ne doit pas dépasser 0,7g.
- ❖ Le choix du milieu réactionnel : pH, concentration, température.

- ❖ Les réactifs de départ et le solvant sont introduits dans un corps cylindrique en Téflon qui est lui-même placé dans un autoclave en acier inoxydable. L'ensemble est ensuite fermé hermétiquement puis chauffé dans un four ou une étuve. Un programmeur permet de contrôler les vitesses de montée et de descente en température ainsi que le temps de palier, qui peut atteindre huit jours.

De nombreux paramètres, tels que la nature et les proportions de réactifs, la température et le temps de chauffage, mais aussi le taux de remplissage de l'autoclave, peuvent influencer la synthèse. [6]

II.2.4. Synthèse par réaction à l'état solide (méthode céramique)

Cette voie de synthèse est une technique simple à réaliser, avec un coût énergétique et économique acceptable. En effet, le principe est une succession d'étapes de mélange des réactifs, de broyage et de calcination pour la cristallisation de la structure pérovskite. Les réactifs choisis, en fonction de la pérovskite désirée, peuvent être de nature variée, tels que les acétates, les nitrates, les oxydes simples, les carbonates... Ceux-ci sont mélangés puis broyés afin d'homogénéiser le mélange des précurseurs, et finalement calcinés à très haute température (supérieure à 1000°C). [9]

Cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [10] :

- ❖ 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, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

II.3. Méthodes de caractérisations

II.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructive, les plus utilisées. [11] elle permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. [12]

Deux types de déformations sont observés pour les vibrations : les élongations de liaisons appelés vibration de valence ou stretching et les vibrations de déformation ou bending correspondant à des changements d'angles de liaisons. [11]

II.3.1.1. Principe

Quand on irradie une substance avec un faisceau infrarouge, cette substance transmet un faisceau dont l'intensité est généralement plus faible que l'intensité du faisceau incident. Cette diminution d'intensité traduit le fait que la substance absorbe certaines fréquences infrarouges caractéristiques de sa composition moléculaire. [13]

Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance Tr , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon I et l'intensité du rayonnement de référence I_0 , ainsi :

$$Tr = I / I_0 \quad (\text{II.1}) \quad [11]$$

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes [14] :

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

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 Kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre. [11]

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée au paravent dans une étuve à 150°C , car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.

II.3.2. Analyses Thermogravimétrique (ATG) et Thermique Différentielle (ATD)

Sous le titre de l'analyse thermique, un ensemble de techniques analytiques sont inclus pour étudier le comportement thermique des matériaux. Quand un matériau est chauffé ou refroidi, sa composition de la structure cristalline et chimique peut avoir des changements plus ou moins importants (fusion, transition de phase, l'oxydation / réduction, décomposition, etc.). La plupart de ces modifications peut être étudiée en mesurant la variation des propriétés différentes en fonction de la température. [7]

Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG).

II.3.2.1. La thermogravimétrie ATG

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 H₂-Ar, O₂, etc....), la caractérisation du processus de réduction (ou oxydation) totale ou partielle, l'estimation de la stœchiométrie en oxygène des oxydes. Il est également possible d'effectuer la synthèse de composés à contenu d'oxygène contrôlé. [10]

II.3.2.2. L'analyse thermique différentielle (ATD)

Analyse thermique différentielle montre la différence de température produisant entre l'échantillon et un matériau de référence en fonction de la température (ou de temps) lorsque les deux sont soumis à un programme de température contrôlée. En principe, c'est une technique qualitative qui permet de détecter si des processus endothermiques ou exothermiques se produisent dans un matériau, et indique la température à laquelle ces changements se produisent de l'énergie.

- ❖ **Procédés exothermiques** : Sont dus à des réactions ou des processus qui se produisent (dégage) de la chaleur : oxydations, combustions, des changements de phase, etc.
- ❖ **Processus endothermique** : Elles sont dues à des procédés ou des réactions qui absorbent la chaleur: déshydratation, les changements d'état, transformations de phase, les transitions vitreuses, etc. [7]

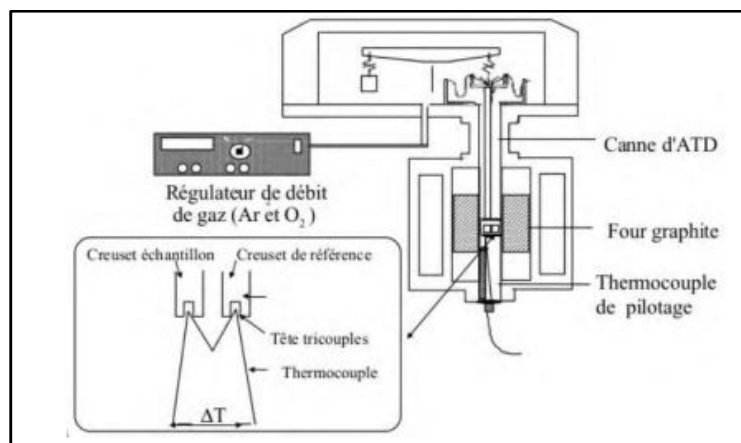


Figure II.1 : Principe de fonctionnement du système ATD.

Les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé Linseis 2400 (**Figure II. 2**) 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.



Figure II.2 : Appareil Linseis STA PT1600.

II.3.3. Diffraction des rayons X

II.3.3.1. Introduction

La Diffraction des Rayons X (**DRX**) est une méthode de caractérisation non destructive, universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette technique ne s'applique qu'à des milieux cristallins où les motifs sont répartis de façon ordonnée en plans réticulaires (hkl) plus ou moins denses. Cette méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes des produits cristallisés. [\[15\]](#)

II.3.3.2. Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant ainsi des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leur sont propres. On peut donc identifier les solides cristallins selon leurs mailles. On peut aussi associer à un cristal plusieurs familles de plans (hkl), appelés réticulaires.

Ces plans sont caractérisés par leur orientation, leur distance inter réticulaire d_{hkl} , la densité des points dans chacun d'eux et le nombre de plans équivalents. Sur **la Figure II.3**, on voit une famille de plans réticulaires (hkl) séparés par l'équidistance d_{hkl} . Exposés à un faisceau monochromatique de rayons X, ces plans agiront comme des surfaces réfléchissantes. On aura interférence constructive si la différence de chemin (marche) optique des rayons réfléchis provenant des différents plans, est un multiple entier de la longueur d'onde λ de rayons X. Pour λ fixe, cette condition est liée à l'espacement d_{hkl} et l'angle de diffraction θ selon **l'équation II.2** :

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

Où :

d : distance interatomique.

λ : longueur d'onde des rayons X.

θ : angle d'incidence.

n : ordre de la diffraction (n étant entier).

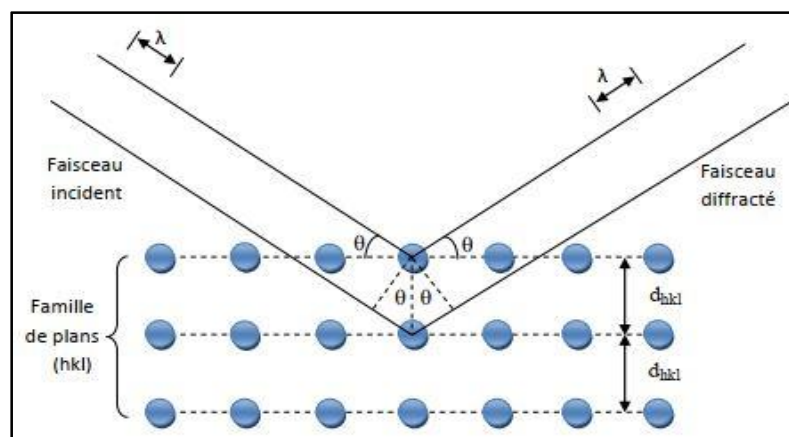


Figure II.3 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

II.3.3.3. Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X

C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient des milliers de diagrammes de référence, le diffractogramme peut nous renseigner quatre informations qui sont portées par les pics de diffraction [16] :

- ❖ **La position des pics** : est l'information la plus couramment tirée par les utilisateurs, elle va permettre de renseigner sur le paramètre de maille de la structure étudiée, on peut voir aisément que la distance inter-réticulaire correspondant aux pics de diffraction s'obtient à partir de l'angle θ de cette raie selon la loi de Bragg.
- ❖ **La taille des particules** : une autre information que nous pouvons tirer à partir des diffractogrammes est la taille des particules, en 1918 Scherrer développé une équation qui peut calculer la taille des nanoparticules par l'utilisation de la largeur à mi-hauteur de leur pic la forme générale de l'équation de Scherrer est :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

D : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å.

λ : la longueur d'onde en Å (1,5418 Å).

K : facteur de forme (K=0.9).

β : la largeur à mi-hauteur du pic en radian.

θ : la position du pics (°).

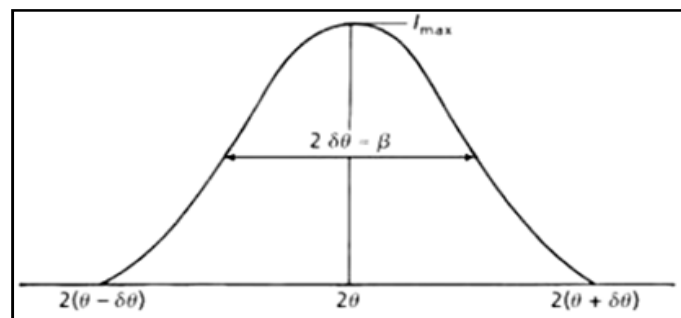


Figure II.4 : Schéma de détermination des positions angulaire et FWHM.

- ❖ **L'intensité des pics de diffraction** : le paramètre important qu'il faut noter ici est que l'intensité des pics est directement liée au facteur de structure qui nous renseigne sur l'arrangement des atomes dans la maille élémentaire, donc l'évaluation de ces intensités est indispensable à l'affinement des structures cristallines.

- ❖ **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.

II.3.4. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées

Les méthodes électrochimiques peuvent être divisées en plusieurs catégories fonction du paramètre qui est contrôlé et de celui qui est mesuré [17]. On peut ainsi distinguer :

- ❖ **La potentiométrie** : le courant traversant la cellule est maintenu nul (équilibre thermodynamique) et le potentiel est mesuré en fonction du temps.
- ❖ **La voltampérométrie** : le potentiel est balayé en fonction du temps et le courant est mesuré en fonction du potentiel (ou du temps, les deux étant reliés par la vitesse de balayage).
- ❖ **La coulométrie ou chronoampérométrie** : le potentiel est maintenu constant et le courant est mesuré en fonction du temps, permettant de déterminer la charge électrique échangée.

Dans ce manuscrit, nous allons juste intéresser par les techniques suivantes :

- ❖ Voltampérométrie à balayage linéaire (**LSV**).
- ❖ Spectroscopie d'impédance électrochimique (**SIE**).
- ❖ Les courbes de polarisation (**Pente de Tafel**).

II.3.4.1. Montage expérimental

Les unités de base de ce montage sont : Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont :

- ❖ Une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice).
- ❖ Une électrode de référence (permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée).
- ❖ Une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre – électrode).
- ❖ Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer les résultats obtenus.

II.3.4.1.1. La cellule électrochimique de mesure

La cellule électrochimique est un cylindre en verre pyrex polycarbonate afin d'éviter toute contamination de la solution, cette cellule de double paroi a une capacité de 50 ml, elle est fermée par un couvercle en verre comportant cinq passages ; dont trois

pour adapter les électrodes, Les autres deux passage sont destinées pour l'entrée et la sortie de gaz pour désoxygéner la solution (barbotage d'azote).

II.3.4.1.2. Les électrodes

II.3.4.1.2.1. L'électrode de travail

C'est l'oxyde mixte (LaNiO_3 ; $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ et $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4 + \text{LaNiO}_3$) déposée par peinture sur plaque de nickel ($1 \times 1 \text{ cm}$). 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 cm^2 l'électrode est ensuite séchée à 100°C pendant 6heures pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

II.3.4.1.2.2. L'électrode de référence

Le deuxième composant clé cette cellule. C'est une électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl) saturé en KCl (1M), son potentiel est de 0.222V 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.

II.3.4.1.2.3. L'électrode auxiliaire

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

II.3.4.1.2.4. La solution électrolyte

C'est la solution qui 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 composé à analyser.

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

II.3.4.2. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées

II.3.4.2.1. Voltampérométrie à balayage linéaire (LSV)

La voltampérométrie à balayage linéaire en anglais « linear sweep voltammetry » d'où l'abréviation (LSV) est l'une des techniques voltampérométriques les plus utilisées pour étudier les réactions redox des composés organiques et inorganiques. Cette méthode électro-analytique nécessite une instrumentation assez simple et peu coûteuse.

Les techniques LSV et CV (Voltampérométrie cyclique) ont été proposés dans le début des années 1950, ainsi que quelques approches théoriques pour rationaliser les réponses les plus simples. Cependant, l'utilisation de ces méthodes électro-analytiques n'ont reçu une attention considérable que récemment, grâce à la connaissance de critères plus subtils pour interpréter les réponses pertinentes et à la plus grande disponibilité des outils théoriques pour le traitement des données expérimentales. [\[18\]](#)

II.3.4.2.1.1. Principe de la Voltampérométrie à balayage linéaire

En voltampérométrie à balayage linéaire le courant à une électrode de travail est mesuré tandis que le potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence est balayé linéairement dans le temps. [\[19\]](#)

On impose à l'électrode de travail une variation linéaire de potentiel à vitesse constante entre deux potentiels choisis (E_1 et E_2) et on enregistre le courant observé en fonction du potentiel imposé. En général, le potentiel initial (E_1) est choisi de telle façon qu'aucune réaction n'a lieu (potentiel à l'abandon) et le balayage est effectué dans un seul sens jusqu'au potentiel final (E_2), choisi de telle façon que la réaction soit contrôlée par le transport de matière. [\[20\]](#)

Le potentiel instantané E_t appliqué au temps est donné par l'équation (II.4) :

$$E_t = E_i \pm vt \quad (\text{II.4})$$

Où v est la vitesse (taux) de balayage (ou de scan), c'est-à-dire la valeur de la vitesse de variation de potentielle, dE / dt , qui est constante dans tout balayage. Le signe dépend du sens de balayage de potentiel (positif pour les balayages anodiques et négatif pour les balayages cathodiques). [\[18\]](#)

La courbe résultante courant-potentiel est appelé (voltammogramme) est montrée dans la figure II.5, qui indique également les principaux paramètres [\[18\]](#), [\[21\]](#) :

- ❖ **pic de courant (i_p)** : c'est-à-dire la valeur de courant maximal. La hauteur de pic (i_p) donne des informations sur la concentration de l'analyte, le nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique et la présence possible de réactions chimiques couplées.
- ❖ **pic de potentiel (E_p)** : c'est-à-dire le potentiel correspondant au i_p .
- ❖ **Le potentiel de demi-vague $E_{p/2}$** : il est défini comme étant le potentiel pour lequel le courant est égal à la moitié du courant limite de diffusion. Par calcul on trouve que ce potentiel de demi-pic est une bonne approximation du potentiel standard apparent $E^{0'}$.

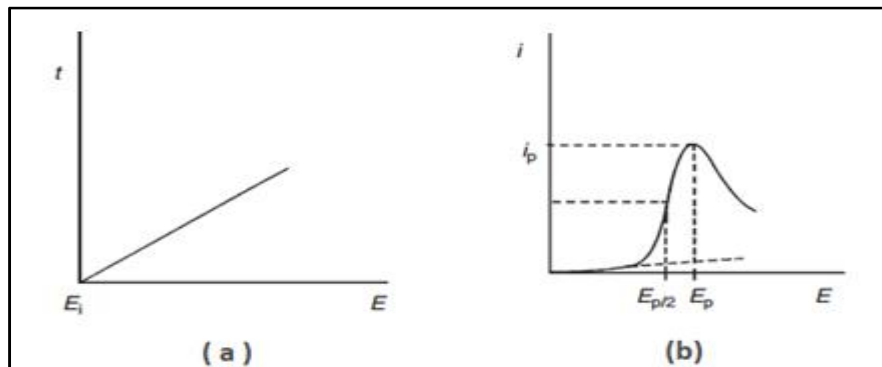


Figure II.5 : (a) le changement linéaire de potentiel en fonction de temps ; (b) voltammogramme (courbe de potentiel en fonction de courant).

II.3.4.2.1.2. Avantages de la méthode

- ❖ La voltampérométrie à balayage linéaire est souvent utilisé pour étudier la cinétique des réactions de transfert d'électrons, y compris la catalyse.
- ❖ Elle peut être utilisée pour étudier les synthèses organiques et inorganiques.
- ❖ Elle permet d'identifier les espèces inconnues ainsi que leurs potentiels standards. [\[19\]](#)

II.3.4.2.2. Courbe de polarisation

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension η appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{EQ} .

L'intensité du courant à travers un matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $i = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Les courbes de polarisation sont résolues en apposant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence.

Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de vérification sont distingués selon l'étape réactionnelle limitant. [\[22\]](#)

- ❖ Le transport de charge à l'interface métal/électrolyte (activation).
- ❖ Le transport de masse de l'espèce électro-active ou des produits de réaction.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivant une loi de Bulte-Vollmer [\[22\]](#), [\[23\]](#), [\[24\]](#) selon l'équation (II.5) :

$$I = i_0 \left[\exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right] \right] \quad (\text{II.5})$$

Où :

I: est la densité de courant (A/m^2).

i_0 : la densité de courant d'échange (A/m^2).

n : le nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

F : le faraday ; charge d'une mole d'électrons ($1F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$).

α_a et **α_c** : le coefficient de transfert de charges anodique et cathodique ($0 < \alpha < 1$).

η : la surtension à l'électrode ($\eta = E - E_{eq}$).

R: la constante des gaz parfaits.

T : la température absolue (**K**).

❖ Approximation de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (II.5) devient rapidement négligeable. [\[25\]](#)

Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc :

$$I_a = i_0 \left[\exp \left[\frac{\alpha a F}{RT} \eta_a \right] \right] \quad (\text{II.6})$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I_c = i_0 \left[\exp \left[\frac{\alpha c F}{RT} \eta_c \right] \right] \quad (\text{II.7})$$

Dans les relations (II.6) et (II.7) on peut définir les coefficients de Tafel [\[26\]](#), anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha a n F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) n F}$$

On a dans ce Cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{I_a}{i_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = - \beta_c \ln \frac{I_c}{i_0}$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\text{Log } (i_a) = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \log i_0 \quad (\text{II.8})$$

Et pour la branche cathodique :

$$\text{Log } (i_c) = -\frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \log i_0 \quad (\text{II.9})$$

Les relations (II.8) et (II.9) sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (II.5) La représentation $\log(I_0)$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques I_0 , β_a et β_c . [25]

➤ **Remarque :** Il n'y a pas de norme adoptée pour tracer $\log(i)$ sur l'axe des y et E sur l'axe des x ; [$\log(i) = f(E)$]. En réalité, il est plus courant de voir les courbes de polarisation représentées par $E = f(\log(i))$. [27]

La courbe de Tafel est largement utilisée en électrochimie, notamment dans l'étude de la corrosion. En utilisant la courbe de Tafel, on peut déterminer le potentiel de corrosion ou le potentiel de circuit ouvert. Le coefficient de transfert de charge peut également être déterminé.

La pente du Tafel peut aussi être utilisée pour traiter l'activité catalytique du matériau catalytique et également fournir des informations sur le mécanisme de la réaction. [28]

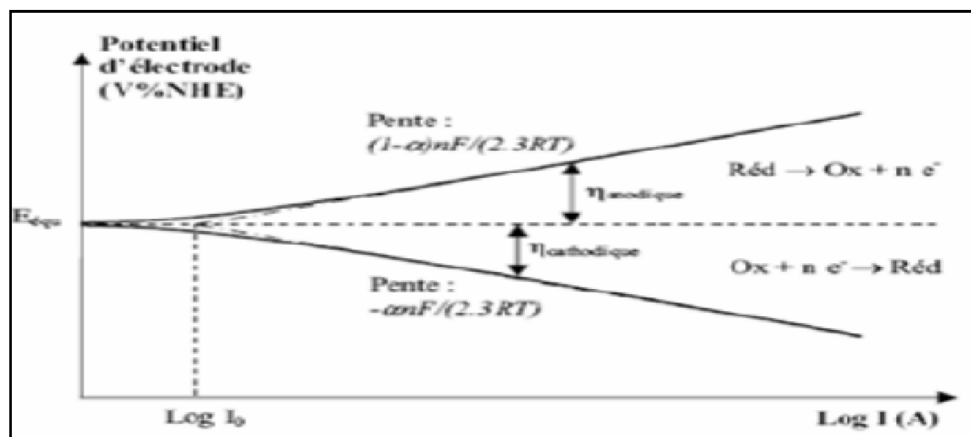


Figure II.6 : Représentation de la relation Butle - Volmer, droites de Tafel, dans un diagramme $E = \log i$.

II.3.4.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE (en anglais: Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) est une technique d'analyse non destructive et puissante pour déterminer les caractéristiques électriques des systèmes électrochimiques. [29] Elle est largement utilisée pour l'étude des générateurs électrochimiques, piles a combustible [30], l'étude de la cathode d'une pile PEMFC. [31]

II.3.4.2.3.1. Principe

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif périodique (sinusoïdal) en potentiel de pulsation $2\pi f$ (ou en courant) de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel), afin d'établir un circuit électrique équivalent modélisant l'interface. Le courant est déphasé d'un angle par rapport au potentiel.

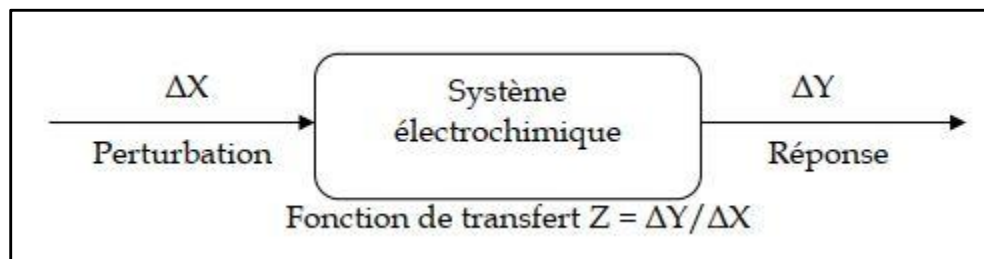


Figure II.7 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

En régime potentiostatique, la perturbation suit l'équation suivante, exprimé en fonction du temps.

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.10})$$

$E(t)$: la tension au temps t exprimé en volt (v).

ΔE : L'amplitude de la perturbation du potentiel électrochimique en volt (v).

f : la fréquence de la perturbation en Hertz (Hz).

ω : la fréquence angulaire (radiale) ou bien la pulsation (rad/s), donné par la relation

$$\omega = 2\pi f.$$

t : est le temps en secondes (s).

Comme on peut l'écrire en notation complexe:

$$E(t) = E_0 + \Delta E e^{j\omega t} \quad (\text{II.11})$$

Si l'amplitude ΔE reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité, la réponse en courant s'écrira :

$$\mathbf{I(t)} = \mathbf{I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)} \quad (\text{II.12})$$

Où

$\mathbf{I(t)}$: est le courant au temps t exprimé en ampère (A).

φ : le déphasage entre le signal de sortie et celui d'entrée. Avec $\varphi = \omega(t - t')$.

En notation complexe l'expression de courant est donnée par:

$$\mathbf{I(t)} = \mathbf{I_0 + \Delta I e^{j\omega t}} \quad (\text{II.13})$$

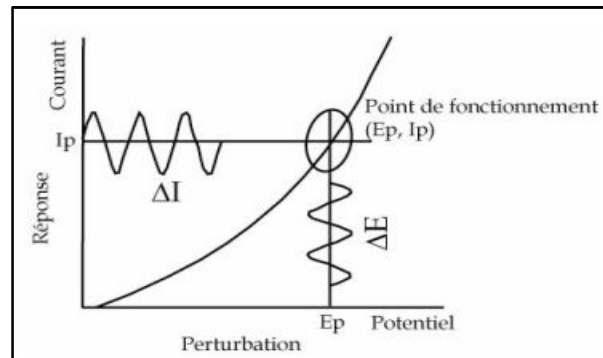


Figure II.8 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

On déduit pour chaque pulsation de mesure, l'impédance du système notée Z définie est comme le rapport de la tension sur le courant : $\mathbf{Z = E(t) / I(t)}$. (II.14)

Cette expression est analogue à la loi d'Ohm nous permet de calculer l'impédance du système.

$$\mathbf{Z(t)} = \frac{\mathbf{E(t)}}{\mathbf{I(t)}} = \frac{\mathbf{E_0 + \Delta E \sin(\omega t)}}{\mathbf{I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)}} = \frac{\Delta E}{\Delta I} \left(\frac{e^{j\omega t}}{e^{j\omega t + \varphi}} \right) = \frac{\mathbf{E_0}}{\mathbf{I_0}} e^{-j\varphi} = \mathbf{Z_0 e^{-j\varphi}} \quad (\text{II.15})$$

Z est un nombre complexe pouvant être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ ou en coordonnées cartésiennes par ses parties réelle $\text{Re}(Z) = Z_{\text{Re}}$ et imaginaire $\text{Im}(Z) = Z_{\text{im}}$.

$$\mathbf{Z(\omega)} = \mathbf{Z_{Re} + i Z_{im} = |Z| \cos \varphi + i |Z| \sin \varphi} \quad (\text{II.16})$$

➤ **Remarque** : le module de l'impédance $|Z|$ permet de déterminer Z_{Re} la partie réelle et Z_{im} la partie imaginaire de l'impédance.

$$Z = Z_{re} + j Z_{im} \quad (\text{II.17})$$

j est l'unité imaginaire définie par $j^2 = -1$

L'angle (déphasage) entre l'axe des x et le vecteur, définit la phase φ qui est donné par :

$$\tan \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (\text{II.18})$$

II.3.4.2.3.2. La Représentation graphique

Les diagrammes de Nyquist représentent la partie imaginaire (Z_{im}) de l'impédance en fonction de la partie réelle (Z_{re}) dans le plan complexe. Cependant en fait que la majorité des métaux corrodés présentent des parties imaginaires négatives, la pratique conventionnelle dans les études consiste à tracer le négatif de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle. [32]

Il est possible de modéliser la courbe obtenue à l'aide de circuits électriques équivalents, ce qui permet de quantifier les différents paramètres de la cellule étudiée. Les systèmes électrochimiques les plus simples peuvent être modélisés par des associations RC correspondant à un diagramme d'impédance en forme de demi-cercle dans la représentation de Nyquist. (Figure II.9). [33]

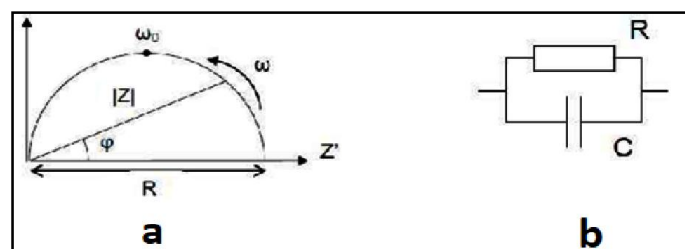


Figure II.9 : **a** : Allure d'un diagramme d'impédance ; **b** : Circuit électrique équivalent associé au diagramme.

II.3.4.2.3.3. Les avantages et les inconvénients de la SIE

❖ Les avantages

- L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement et nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres

variables comme le transport de masse, la vitesse de réaction et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance.

- C'est une méthode non destructive de l'échantillon (en raison de la faible amplitude de la perturbation), ce qui permet de garder l'échantillon pour d'éventuels tests ultérieurs.
- Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence.
- Cette méthode permet d'étudier les systèmes peu conducteurs tels que le revêtement protecteur. Les choses qui sont difficile avec les méthodes de polarisation.

❖ Les inconvénients

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution. [\[34\]](#), [\[35\]](#)

Références Bibliographiques

- [1] F. Kharchouche. Modélisation et élaboration des varistances à coefficient de température positif. Thèse de doctorat .université Ferhat Abbas.Sétif. 2014
- [2] Cahier technologique Sol-Gel. Centre de Ressources Technologiques en Chimie. Belgium.
- [3] Bulletin d'Information Technologique Chimie / Parachimie. Institut Marocain de l'Information Scientifique et Technique N° 5 - Année 2013
- [4] Y. Bouznit. Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane. Thèse de doctorat. Université de Jijel. 2007
- [5] A.K. Zak, W.H.A.Majid, M.E. Abrishami, R.Yousefi, Solid State Sciences 251–256,13.
- [6] A. Abramova. Elaboration par chimie douce, mise en forme et propriétés électriques de conducteurs ioniques nanostructures. Thèse de doctorat. Université du Maine .2014
- [7] O. Ben Mya. Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider. Biskra.2015
- [8] H. Bouchareb. Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes des métaux à valence I et II .Mémoire de magister .Université Mentouri.Constantine .2010
- [9] G.TESQUET. Etude de la réaction de Guerbet, à partir de bioéthanol, sur des oxydes mixtes de type pérovskite. Thèse de doctorat. Université de Lille. France.2013
- [10] M. Sofiane. Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider. Biskra.2016
- [11] R.Benakcha .Synthèse et étude physicochimique des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$.Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider .Biskra.2017
- [12] N.Madoui .Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider .Biskra .2017
- [13] A. Dehbu, A.Khchkhouché, N.E.Méchara. Synthèse de carbone nano structure et son application dans l'étude de la qualité de pétrole brut. Mémoire de magister. Université Hamma Lakhdar .El oued .2019
- [14] F.Bouanaka .Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression. Mémoire de magister. Université de Constantine.2008
- [15] S.Nemouchi. Etude du système chimique $CaTiO_3 - MgF_2 - LiF$: élaboration de céramiques, transitions de phases et comportement catalytique. Mémoire de magister. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene. Alger. 2005
- [16] L.Aouissi Mohamed. Élaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium. Thèse de doctorat .Université Mohamed Khider. Biskra.2015

- [17] J. Bard Allen. R. Faulkner Larry. Electrochemical methods - fundamentals and applications, 2nd edition, New York (USA): John Wiley and Sons Inc. 2001
- [18] G. Bontempelli, R. Toniolo. Measurement methods electrochemical: linear sweep and cyclic voltammetry. Chemistry, molecular sciences and chemical engineering. p 643-654. 2009
- [19] V K. Khanna. Nanosensors: Physical, Chemical, and Biological. India. CRC press. india. 2014
- [20] F. Tennah. Conception d'une nouvelle électrode modifiée à base de composite graphite-magnérite en vue de la détection des métaux lourds à l'état de traces. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas. Sétif-1. 2018
- [21] S. Delile. Détection électrochimique du nitrométhane pour un détecteur de traces d'explosifs par concentration en milieu liquide. Thèse de doctorat. Université François – Rabelais. Tours. 2013
- [22] A. Guemache. Synthèse et propriétés électrochimique du système $La_{1-x}M_xAlO_3$ M : (Sr, Ca). Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider. Biskra. 2017
- [23] JAV Butler. Studies in heterogeneous equilibria. Part II.—The kinetic interpretation of the nernst theory of electromotive force. Transactions of the Faraday Society, vol 19, p 729 .1924
- [24] T. Erdey-Gruz, M. Volmer. Zur theorie der wasserstoff überspannung. Zeit. Physik. Chem. (Leipzig), vol 150, p 203. 1930
- [25] Pr. Lanez Touhami. Electrochimie et corrosion. Cours d'électrochimie et corrosion. Centre universitaire d'El-Oued. Institut de technologie.
- [26] J. Tafel. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol 50.(1). 1905
- [27] Site officiel de l'université de Cambridge, courses de Cinétique de la corrosion aqueuse. https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/aqueous_corrosion/tafel_plot.php
- [28] Y. Feng, J. Liu, H. Ding. Preparation, analysis and behaviors of Ti-Based SnO_2 Electrode and the function of rare-earth doping in aqueous wastes treatment. In: Comninellis C., Chen G. (eds) Electrochemistry for the environment. Springer, New York, NY. 2010
- [29] N. Siagaa. Etude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique. Mémoire de master. Université Larbi Tébessi. Tébessa. 2016
- [30] F. Huet. A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries. J Power Sources, vol 70,(1), p 59-69. 1998
- [31] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson and S. Gottesfeld. Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy. j elechem soci, vol 143, (2). 1996

- [32] N.Khellaf. Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas. Setif. 2018
- [33] O.Abdelali, M.Meraghni. Elaboration et caractérisation d'une électrode bifonctionnelle à base d'une pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$. Mémoire de master. Université d'El Oued. 2015
- [34] M. Bounoughaz, Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du Sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage. Mémoire MSC. Ecole des diplômés université LAVAL. 1993
- [35] M. Mekki daouadji. Les techniques de mesure de la vitesse de corrosion, Séminaire, Ecole d'ingénieur de Boumerdès, Dépt. Chimie et environnement, IAP, 2004

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre nous allons préparer différentes poudres de structure pérovskite, Ruddlseden-Popper et une phase intermédiaire entre eux par la méthode sol-gel.

Deuxièmement nous utilisons la diffraction des rayons X (DRX) pour caractériser ces matériaux, et enfin on va faire une étude de comportement électrochimique par la voltammétrie linéaire (LSV), la courbe de polarisation (pente de Tafel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

III.2. Préparation des oxydes par voie sol-gel

La méthode sol-gel (Citrates) a été utilisée pour préparer les oxydes suivants : LaNiO_3 (100%) ; LaNiO_3 (27%) + $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (73%) et $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (100%) comme montré sur la Figure III.1. Cette méthode est basée sur l'ajout de l'acide citrique comme agent de complexation, elle est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable.

III.2.1. Produit de départ

Dans ce travail on a utilisé les nitrates comme des produits de départ et l'acide citrique comme un agent complexant. Les nitrates sont :

- ❖ Nitrate de lanthane hexahydraté : $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- ❖ Nitrate de nickel hexahydraté : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- ❖ Nitrate de lithium : $\text{Li}(\text{NO}_3)$.



Figure III.1 : Poudres de départ.

Chapitre III: Résultats et Discussions

Les quantités calculées des poudres de départ sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III. 1 : Quantités des sels précurseurs de nitrates en grammes pour chaque oxyde.

Echantillon	Masse de solide (g)	m $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	m $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	m LiNO_3 (g)	m $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (g)
Echantillon 1 LaNiO_3 (100%)	3	5,2892	3,5520	0	4,6446
Echantillon 2 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (73%) + LaNiO_3 (27%)	3	6,8839	1,8089	0,4283	3,4861
Echantillon 3 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (100%)	3	6,9351	1,1643	0,2757	3,0449

III.2.2. Méthode de préparation

On dissout chaque quantité m (g) de nitrates métalliques [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], [LiNO_3] et d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) dans des volumes d'éthanol (juste des quantités suffisamment afin de les faire dissoudre).

Après la dissolution totale des produits de départ dans l'éthanol, on les mélange dans un seul bécher, et on le met dans un bain marie, avec agitation continue. Ensuite on ajoute la solution d'acide citrique, gout à gout par la burette. La température de la solution homogène est fixée à 63°C relatif à celle de la vaporisation du solvant. Après 3 heures environ, on obtient un liquide visqueux (gel). On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer le solvant résiduel, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100°C . Le précurseur obtenu est ensuite broyé pendant 30 min, puis calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à 750°C avec une vitesse de chauffage de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. La figure suivante illustre les différentes étapes de la synthèse par la méthode sol-gel.

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des poudres est représenté sur les figures III.2 et III.3.

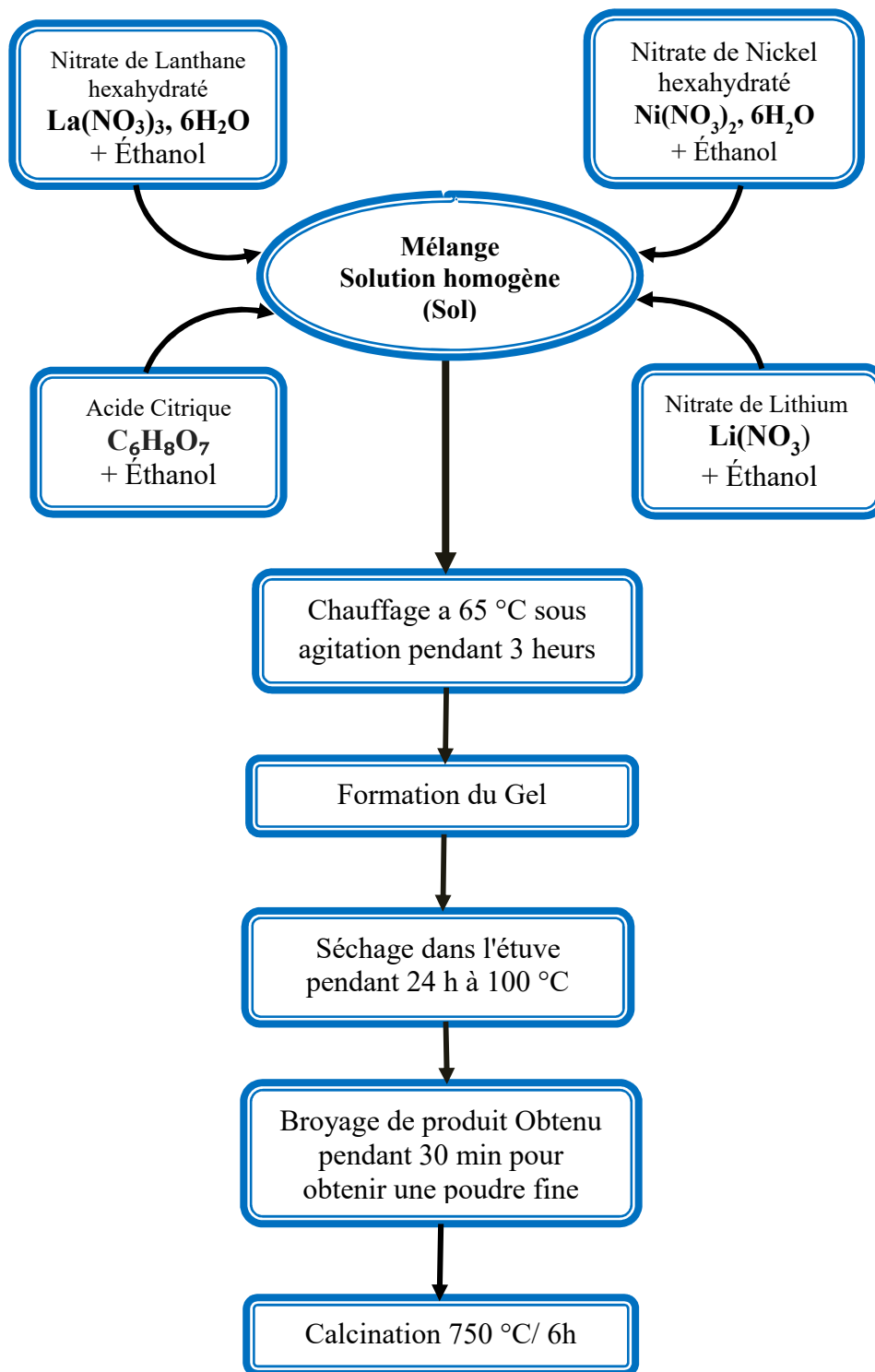
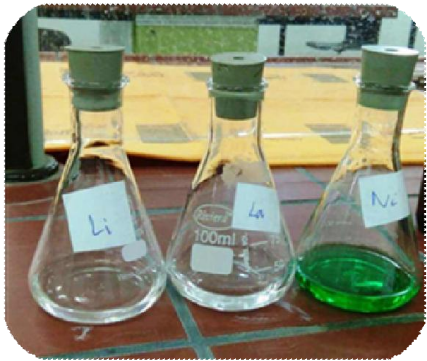
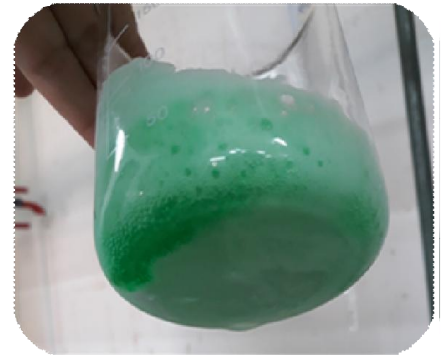


Figure III.2 : Organigramme de synthèse des échantillons par voie sol-gel



1. Les produits du départ dissout dans l'éthanol



3. Formation de Gel



2. Montage de synthèse de Sol-Gel



4. Le précurseur obtenu après le séchage à 100°C



5. Le produit obtenu après 5 la calcination à 750°C

Figure III.3 : Les différentes étapes de synthèse des échantillons par voie sol-gel.

III.3. Méthodes de Caractérisation des poudres

III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X sur poudre ont été menées afin de permettre l'identification des phases en présence et la détermination des paramètres cristallins.

L'ensemble des diffractogrammes relatifs aux trois échantillons a été effectué sur un diffractomètre en poudre D8-Advance de Bruker-AXS en utilisant le rayonnement K_{α} d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.03° pendant un temps de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre $20-90^{\circ}$ (2θ). L'affinement des paramètres de maille est obtenu par l'utilisation du logiciel CELREF. La taille des cristallites (D_{hkl}) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Scherrer.

La Figure III.4 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X des trois échantillons. Ces diffractogrammes permettent d'identifier les phases présentes en utilisant le logiciel utilisé pour le dépouillement est le X'Pert HighScor, à l'aide de la banque de données cristallographiques JCPDS.

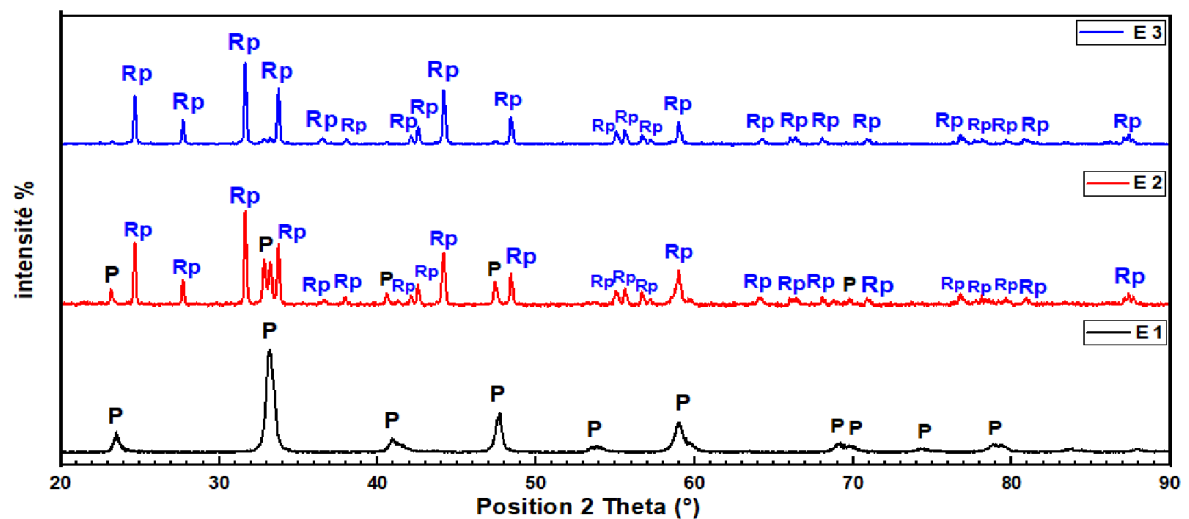


Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X de trois échantillons.

E 1 : LaNiO_3 (100%) ; E 2 : $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (73%) + LaNiO_3 (27%) ; E 3 : $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (100%)

RP : phase Ruddlesden-Popper ($\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$) ; P : phase pérovskite (LaNiO_3).

Chapitre III: Résultats et Discussions

Les analyses DRX effectuées pour chaque composition, indique que tous les composés sont pratiquement formés :

- ❖ **L'échantillon 1** : LaNiO_3 phase pure de système rhomboédrique et groupe d'espace R, PDF N° (00-034-1028).
- ❖ **L'échantillon 3** : $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ phase pure de système orthorhombique et groupe d'espace Ammm (65), PDF N° (01-089-4700).
- ❖ **L'échantillon 2** : LaNiO_3 (27%) + $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (73%), biphasé ; nous pouvons identifier la présence des deux phases : la phase pérovskite de nickelate de lanthane de formule LaNiO_3 avec une structure rhomboédrique, groupe d'espace (R) (PDF : 00-034-1028), dont les pics apparaissent à $2\theta = 23,1682 ; 32,8203 ; 47,3879 ; 69,7675$. et la phase Ruddlsten-Popper de Lanthanum Lithium Nickel Oxide de formule: $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ avec une structure orthorhombique, groupe d'espace (Ammm) (PDF : 10-089-4700) ou les pics apparaissent à $2\theta = 24,6831 ; 27,6966 ; 31,6351 ; 33,7131 ; 44,1659 ; 48,4012 ; 58,9830$. Cela confirme la présence de deux phases précédentes dans l'échantillon 2.

Les différents spectres présentés sur la **Figure III.5** permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par la méthode Sol-Gel.

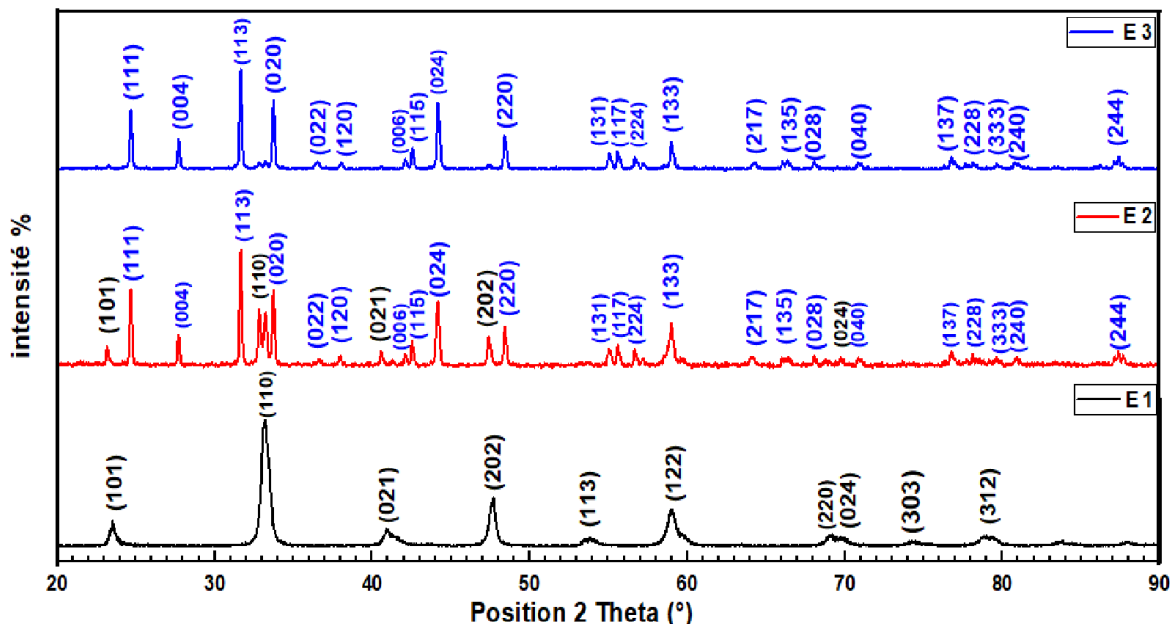


Figure III.5 Diffractogrammes des trois échantillons élaborés, calciné à 750°C.

E1 : LaNiO_3 (100%) ; E 2 : $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (73%) + LaNiO_3 (27%) ; E 3 : $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (100%)

Chapitre III: Résultats et Discussions

L'identification des phases pour les échantillons correspond principalement à :

- La structure pérovskite de nickelate de lanthane de formule LaNiO_3 avec une structure Rhomboédrique, groupe d'espace (R) (PDF : 00-034-1028). Les paramètres de la maille unitaire ($a = b = 5.4510 \text{ \AA}$ et $c = 6.5640 \text{ \AA}$) sont en accord avec cette attribution.
- La structure Ruddsden-Popper de Lanthanum Lithium Nickel Oxide de formule: $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ avec une structure Orthorhombique, groupe d'espace (Ammm) (PDF : 10-089-4700). Les paramètres de la maille unitaire ($a = b = 5.3099 \text{ \AA}$ et $c = 12.8871 \text{ \AA}$) sont en accord avec cette attribution.

Les valeurs des paramètres de maille et le volume, correspondant aux échantillons sont regroupées dans le **Tableau III.2**, ci-dessous.

Tableau III. 2 : Paramètres cristallographiques des échantillons.

Echantillon	Paramètres de mailles			Volume unitaire (\AA^3)
	a (\AA)	b(\AA)	c(\AA)	
Echantillon 1 LaNiO_3 (100%)	5.4294	5.4294	6.5708	167.75
Echantillon 2 LaNiO_3 (27%) + $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (73%)	5.3146	5.3105	12.8809	363.53
Echantillon 3 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (100%)	5.3158	5.3145	12.8828	363.95

On peut conclure les résultats suivants :

- ❖ Après la comparaison entre l'échantillon 1 et l'échantillon 2, et l'échantillon 1 et l'échantillon 3, on constate que les paramètres de mailles des échantillons sont très différents, ainsi que le volume, ce qui est dû à la différence dans la structure des échantillons : l'échantillon 1 est 100% pérovskite (ABO_3) tandis que l'échantillon 3 est 100% Ruddelsen-Popper (A_2BO_4), alors que l'échantillon 2 est un mélange entre eux (73% A_2BO_4 et 27% ABO_3).
- ❖ La comparaison entre l'échantillon 2 et l'échantillon 3 a abouti les résultats suivants : les paramètres de mailles ainsi que le volume de sont proches l'un de l'autre parce que le rapport de la phase de Ruddelsen-Popper dans l'échantillon 2 est environ trois quart du rapport de l'échantillon total (73% A_2BO_4 et 27% ABO_3).

Chapitre III: Résultats et Discussions

Le **tableau III.3** regroupe la position de la raie la plus intense, la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

Tableau III. 3 : Taille moyenne des cristallites.

Echantillon	Position de la raie la plus intense 2θ (°)	Largeur a mi hauteur B (Rad)	Taille moyenne des cristallites D (nm)
Echantillon 1 LaNiO ₃ (100%)	33.18	0.59069	14.0333238
Echantillon 2 LaNiO ₃ (27%) + La ₂ Ni _{0.5} Li _{0.5} O ₄ (73%)	31.64	0.17215	47.9641659
Echantillon 3 La ₂ Ni _{0.5} Li _{0.5} O ₄ (100%)	31,64	0.17118	48.2359573

La taille moyenne est comprise entre 14.0333 et 48.236nm. Ceci indique que la taille des particules est à l'échelle nanométrique.

III.4. Etude de comportement électrochimique des poudres

III.4.1.. Introduction

Dans l'étude présentée ici, des composées de solution solide ont été élaborées par la méthode sol-gel afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans le milieu KOH.

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 des oxydes lors de l'oxydation d'électrolyte (KOH) sur une électrode de travail recouverte d'oxyde préparé.

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 EIS ANALYZER), l'interface est pilotée par ordinateur, utilisant le logiciel (VersaStudio).

- ❖ La surface d'électrode utilisée pour les expériences, est de 1 cm².
- ❖ Une contre électrode en platine et une électrode de référence (Ag/AgCl) sont utilisés, tous les potentiels sont exprimés par rapport à cette électrode de référence.
- ❖ La solution électrolytique est une solution de KOH (1M), elle été désaérée par barbotage d'azote pendant quelques minutes.

III.4.2.. Etude par voltammétrie à balayage Linéaire

Pour chaque courbe intensité-potentiel, le domaine de potentiel est choisi entre 0 et 0.8 V.

Les voltammogrammes sont effectués à vitesse constante de balayage de potentiel à savoir 50 mV/s jusqu'à l'obtention de courbes intensité potentiel reproductibles et présentant une allure caractéristique des matériaux d'électrode dans le milieu considéré.

Les résultats des voltammogrammes à balayage linéaire du potentiel LSV des trois échantillons sont représentés sur la figure suivante:

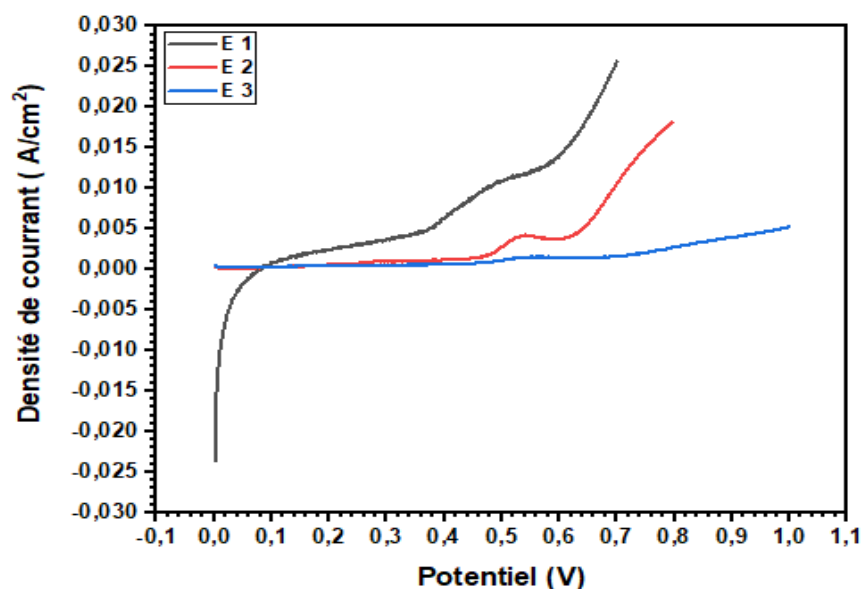


Figure III.6 : Courbe de LSV des trois échantillons élaborés.

E 1 : LaNiO_3 (100%) ; **E 2 :** LaNiO_3 (27%) + $\text{La}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$ (73%) ; **E 3 :** $\text{La}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$ (100%)

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

Un seul pic anodique entre $450 \text{ mV} \leq E_{pa} \leq 600 \text{ mV}$ est observé avant le début de dégagement d'oxygène. Ces pics qui correspondent probablement au couple Ni(II)/Ni(III) sont dus au contact support nickel et électrolyte. [01] Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH^- sont électro-adsorbés sur les sites actifs Ni(II) du substrat avant l'évolution de l'oxygène. Le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des

valeurs plus électropositives peut être attribuée aux interactions synergiques entre le nickel métal et les films d'oxydes. [02]

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

Tableau III. 4 : Densité de courant pour les différents échantillons à 0.64 V.

Echantillon	La densité de courant i (A/cm²)
Echantillon 1 LaNiO ₃ (100%)	0.0176
Echantillon 2 La ₂ Ni _{0.5} Li _{0.5} O ₄ (73%) + LaNiO ₃ 27%)	0.0050
Echantillon 3 La ₂ Ni _{0.5} Li _{0.5} O ₄ (100%)	0.0014

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

Un résultat similaire sur hcp-Ni@NC et fcc-Ni@NC [03]. Il a été montré que l'électroactivité de hcp-Ni@NC est meilleure que celle de fcc-Ni@NC, indiquant l'effet de la structure cristalline de ces matériaux sur leurs propriétés catalytiques intrinsèques probablement due aux arrangements atomiques différentes et structures électroniques. [4]

Des recherches sur l'activité des réactions d'évolution d'oxygène des oxydes de manganèse, (MnO_x, Mn₂O₃ and Mn₃O₄) ont montré qu'en plus des états d'oxydation, les changements structurels, tels que la concentration des défauts du point d'oxygène, jouent également un rôle important sur l'activité catalytique des oxydes de manganèse. [5]

III.4.3.. Courbe de Tafel

Les courbes de Tafel sont représentées sur la **figure III.7**. Les pentes de Tafel obtenues sont 86, 120, 161 mV/decade pour les échantillons E1, E2, E3 respectivement. Ces valeurs supportent bien les résultats LSV obtenus. En effet le meilleur comportement électrochimique s'accorde avec la pente de Tafel la plus faible.

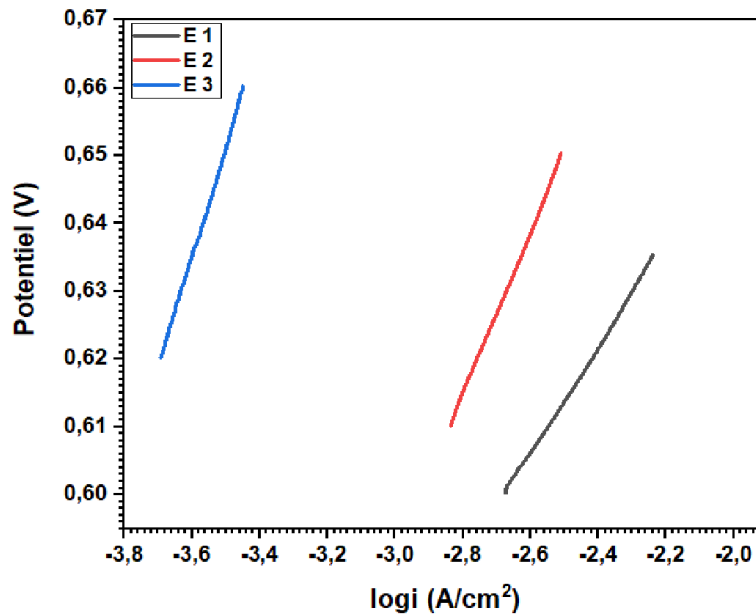


Figure III.7 : Les courbes de Tafel de chaque échantillon.

E1 : LaNiO_3 (100%) ; **E 2** : $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (73%) + LaNiO_3 (27%) ; **E 3** : $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (100%)

Des études similaires sur la structure pérovskite $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ fait par Du J et all. [\[6\]](#) Il a été montrés que la présence de lacunes d'oxygène est liée à l'amélioration des performances, avec une réduction surtensions et densités de courant élevées.

III.4.4. Diagrammes de Nyquist

En dernier on a tracé les diagrammes de Nyquist pour ces échantillons et qui sont représentées dans la figure III.8.

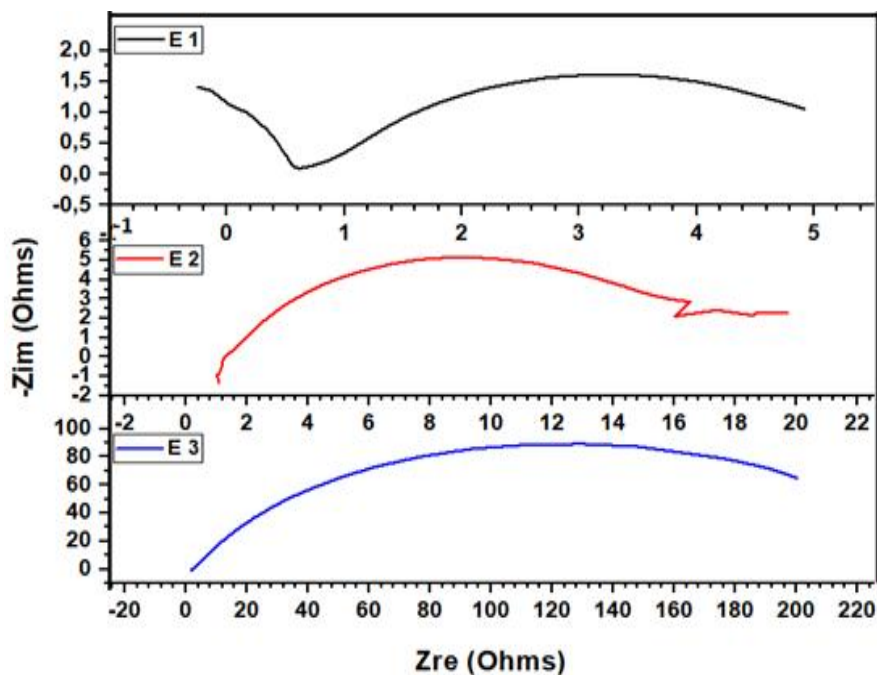


Figure III.8 : Les diagrammes de Nyquist de chaque échantillon dans la même échelle.
E1 : LaNiO_3 (100%) ; **E 2 :** $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (73%) + LaNiO_3 (27%) ; **E 3 :** $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (100%)

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

Pour le demi-cercle correspondant à l'électrode la résistance est environ 7, 21, > 200 ohms pour E1, E2 et E3 respectivement qui s'accordent bien avec les résultats LSV et pentes de Tafel.

Références Bibliographiques

- [01] R.N.Singha, Madhua, R.Awasthia, S.K.Tiwarib. Iron molybdates as electrocatalysts for O₂ evolution reaction in alkaline solutions. *Int. J. Hydrog. Energy*, vol 34,(11), p 4693-4700. 2009
- [02] R.N.Singha, Madhua, R.Awasthia, A.S.K.Sinhab. Electrochemical characterization of a new binary oxide of Mo with Co for O₂ evolution in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, vol 54,(11), p 3020-3025. 2009
- [03] C.Wang, Y.Wang, H.Yang, Y.Zhang, H.Zhao. Revealing the role of electrocatalyst crystal structure on oxygen evolution reaction with nickel as an example. *Wiley Online Library*, vol 14, (40). 2018
- [04] W. Zhan, J. Wang, H. Wang, J. Zhang, X. Liu, P. Zhang, M. Chi, Y. Guo, G. Lu, S. Sun, S. Dai, H. Zhu. Crystal structural effect of AuCu Alloy nanoparticles on catalytic CO oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, vol 139, (26), p 8846–8854. 2017
- [5] Ramírez, P. Hillebrand, D. Stellmach, M.M. May, P. Bogdanoff, S.Fiechter. Evaluation of MnO_x, Mn₂O₃ and Mn₃O₄ electrodeposited films for the oxygen evolution reaction of water. *J PhysChem C*, vol 118. p 14073-14081.2014
- [6] Du J., Zhang T., Cheng F., Chu W., Wu Z., Chen J. Nonstoichiometric perovskite CaMnO_{3-δ} for oxygen evolution electrocatalysis with high activity. *InorgChem*, vol 53, p 9106-9114. 2014

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif majeur de ce travail était de synthétiser des oxydes mixtes de type : pérovskite pur, de type Ruddlesden-Popper pur et une autre phase composite entre eux , par la méthode sol-gel en utilisant l'éthanol comme solvant et d'étudier leur comportement électrochimique .

Les échantillons préparés ont été caractérisé par la technique de diffraction des rayons X pour identifier les phases présentes suivie par une étude du comportement électrochimique.

- ❖ L'étude par diffraction des rayons X a permis d'identifier la nature des phases présentes pour les différents échantillons, estimer les paramètres de maille, le volume (V) et la taille des cristallites qui varient avec la variation des phases obtenues.
- ❖ L'étude de comportement électrochimique a été réalisée sur des électrodes à base des oxydes suivantes LaNiO_3 (100%) ; $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (100%), LaNiO_3 (27%) + $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (73%) dans la solution KOH (1M) par les méthodes suivantes (voltammétrie à balayage linéaire ; Les courbe de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique).
 - L'étude électrochimique par voltammétrie à balayage linéaire a montré que l'échantillon LaNiO_3 (100%) présente la meilleure activité électrocatalytique pour l'évolution d'oxygène en milieu KOH.
 - Les pentes de Tafel confortent les résultats LSV obtenus.
 - L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique montre que l'échantillon de structure pérovskite résiste le moins au courant par rapport aux autres échantillons de structure Ruddlesden-Popper pur et de structure composite ; ce qui s'accordent bien avec les résultats LSV et des pentes de Tafel.

En conclusion, l'étude du comportement électrochimique de ces échantillons vis-à-vis de l'oxydation du milieu alcalin et l'évolution de l'oxygène montre que les densités de courants est plus grande dans la structure pérovskite pur de formule LaNiO_3 qu'avec la structure rhomboédrique ou la composite.

Résumé

Dans ce travail nous avons préparés des poudres d'oxyde (LaNiO_3 (100%) ; $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (100%), LaNiO_3 (27%) + $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (73%) par la méthode de sol- gel, ces poudres sont calcinées sous 750°C pendant 6 heures.

Les résultats de l'analyse par la diffraction des rayons X sur poudre, confirme la formation des trois phases. L'étude du comportement électrochimique de ces matériaux a été réalisée par les méthodes : Voltampérométrie à balayage linéaire (LSV), le courbe de Tafel et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ils indiquent que la meilleure performance pour la réaction d'évolution d'oxygène a été obtenue avec l'électrode LaNiO_3 .

Mots clés: Oxydes pérovskites, Sol-Gel, diffraction des rayons X, Etudes électrochimiques.

المخلص

في هذا العمل، قمنا بتحضير مساحيق من أكاسيد (LaNiO_3 (100%) ; $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (100%), (27%)، LaNiO_3 (27%) + $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (73%) باستخدام طريقة محلول - هلام هذه المساحيق تم إحراقه تحت حرارة 750°C درجة مئوية لمدة 6 ساعات.

أكدت نتائج تحليل المساحيق بالأشعة السينية تشكل الأطوار الثلاث. بعد دراسة السلوك الكهروكيميائي لهذه المواد بالطرق التالية: قياس الفولتمبيرومتر الخطي (LSV)، منحني تافل، والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS)، أكدت إلى أن أفضل أداء لتفاعل لتطور الأكسجين تم الحصول عليه باستخدام قطب LaNiO_3 .

الكلمات المفتاحية: أكاسيد البيروفسكيت، محلول-هلام، الأشعة السينية X، الدراسات الكهروكيميائية.

Abstarct

In this work we have prepared oxide powders (LaNiO_3 (100%) ; $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (100%), LaNiO_3 (27%) + $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (73%) by the method of sol-gel, the powder is calcined in 750°C for 6 hours.

The results of the X-ray powder diffraction analysis confirm the formation of the three phases. The study of the electrochemical behavior of these materials was carried out by the methods: linear sweep voltammetry (LSV), the Tafel curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), these tests indicate that the best performance for oxygen evolution reaction was obtained with the LaNiO_3 electrode.

Keywords: Perovskite oxides, Sol-Gel, X-ray diffraction, electrochemical studies.