

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences exactes et des sciences

de la nature et de la vie

Département : Sciences de la matière

Réf : .....



جامعة محمد خيضر بسكرة

جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

المرجع : .....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de  
**Doctorat en sciences**

**Spécialité : Chimie des matériaux**

**Synthèse et Caractérisation de la pérovskite**  
 **$La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$**

Présentée par :

**Omar Ben Mya**

Soutenue publiquement le 10/12/2015

**Devant le jury composé de :**

<b>Djamel Barkat</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>	<b>Université de Biskra</b>
<b>Ammar Dibi</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Batna</b>
<b>Touhami Lanez</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université d'El Oued</b>
<b>Mohammed Redha Ouahrani</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université d'El Oued</b>
<b>Mahmoud Omari</b>	<b>Professeur</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Université de Biskra</b>

## DÉDICACES

Je dédie ce succès :

A mes parents qui m'ont permis de découvrir cet univers, pour leur soutien sans faille, que je les exprime ma plus profonde gratitude et mon affection.

A ma femme qui est restée à mes côtés depuis des années, pour sa patience et son soutien qui m'a sans nul doute permis de réaliser ce travail.

A toutes mes proches et à ma famille, à mes sœurs : *Hassina, Hanane, Sara, Aïcha* et *Noussaïba* à mon cher frère : *Ahmed (Tarek)* que je le souhaite le succès et le bonheur.

Je tiens de dédier particulièrement ce travail à mes chers et la lumière de ma vie, mes petits enfants : *Houssemeddine* et *Haroun*.

*Omar*

## *Remerciements*

Avant tous, je remercie Allah, le tout grand et puissant qui m'a aidé à arriver à ce moment en succès et en bonheur.

Ce travail a été effectué au niveau de l'université Mohammed Khider, Biskra, sous la direction du *Monsieur Mahmoud Omari*, professeur à l'université de Biskra, que je l'exprime mes grandes remerciements de me faire confiance, pour son aide et son soutien aussi bien scientifique que moral, apprentissage, grands efforts et grande patience avec moi pour de plus de dix ans.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait monsieur *Djamel Barkat*, professeur à professeur à l'université de Biskra, en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à monsieur *Ammar Dibi*, professeur à L'université de Batna, d'avoir juger mon travail. J'ai pu apprécier sa disponibilité malgré les kilomètres distants qui nous séparaient.

Je prie également monsieur *Touhami Lanez*, professeur à l'université d'El Oued d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir mobilisé son temps et ses compétences à l'appréciation de cette thèse et pour le soutien que m'a offert au sein de son laboratoire VTRS à l'université d'El Oued.

Je remercie vivement monsieur *Mohammed Redha Ouahrani*, professeur à l'université d'El Oued d'avoir accepté d'évaluer cette thèse. Je le remercie, infiniment.

Mes grandes gratitudes à madame *Djamila Halliche*, Professeur en chimie et directrice de L'ANVREDET, pour son soutien scientifique et morale, aussi à madame *Nabila Boudali* (URMPE) de l'Université Mohammed Bouguerra, Boumerdes pour l'aide supplémentaire qui m'ont y offert.

Je remercie messieurs *Ferid Mokhtar*, professeur et chef du CNRSM et *Ahmed Hichem Hamzaoui*, Professeur chercheur dans ce centre, ainsi que les différentes personnes ayant contribué à ma venue sur le centre nationale de la recherche en sciences des matériaux, Bordj Cedria, Tunisie.

Je remercie vivement Monsieur *José Ramon Ramos Barrado*, professeur de physique et chef du département physique I , pour son accueil sympathique au département de physique appliquée, université de Malaga, Espagne, comme j'exprime mes grandes remerciements à monsieur *David Marrero Lopez*, professeur au département de physique, université de Malaga, et *Lucia dos Santos Gomez*, post- doctorante en chimie des matériaux, université de Malaga aussi, pour leur soutien scientifique, technique et les fructueuses discussions scientifiques que nous avons eues.

J'ai une pensée pour les gens de qualité : chercheurs, administratifs et professionnels que j'ai rencontrés au département de chimie inorganique, université de Malaga, d'avoir m'accueillir dans leurs laboratoires et pour les facilités disponibles que j'ai trouvés, pour leur bonne humeur communicative et pour les discussions animées que nous avons eues,

Mes remerciements s'adressent aux ingénieurs et techniciens du centre de caractérisation et de recherche, université de Malaga pour tous les talents que j'ai les apprends.

J'exprime ma plus profonde gratitude à mes collègues : *F. Djani, I. Chadli, H. Chadli, L. Djoudi, N. Madoui, M. Dhiafi, R & S Makhloufi, H. Ben Aicha, O. Dia, S. Rahmani*, ainsi les ingénieurs : *B. Gasmi, H. Ben Machiche, R. Karoui, A. Telaiba, D. Berra, H. Teraa* et tous les gens de qualité qui ont fortement contribué à l'aboutissement de cette thèse, que , durant ces dix ans, j'ai pu apprécier ses comportements scientifiques et humains ainsi que leurs grande disponibilité.

Mes remerciements pour tous et toutes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, avec mes grandes excuses et regrets pour ceux et celles qui sont, par inadvertance, omis de moi.

## SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES.....	1
LISTE DES TABLEAUX.....	4
LISTE DES ABREVIATIONS.....	5

### INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE.....	6
Références.....	8

### CHAPITRE I

I.1. Cristallographie de la structure pérovskite.....	9
I.1.1. Introduction.....	9
I.1.2. Structure pérovskite idéale.....	9
I.1.3. Stabilité de la structure.....	11
I.1.4. Types des pérovskites.....	13
I.1.5. Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite.....	13
I.1.6. Défaut dans la structure pérovskite.....	14
I.1.7. Mécanisme de la diffusion des défauts.....	16
I.2. Les pérovskites catalyseurs.....	17
I.2.1. L'oxydation catalytique par les pérovskites.....	17
I.2.2. Effet de la structure des pérovskites sur l'activité catalytique.....	18
I.2.3. Propriétés catalytiques des pérovskites type $A_{1-x}A'_xBO_3$ .....	20
I.2.4. Origine de la variation d'activité par apport à la substitution de strontium.....	20
I.2.5. Effet de la composition de surface de pérovskite sur l'activité catalytique.....	22
I.3. Application des pérovskites dans le domaine des piles à combustible.....	25
I.3.1. Introduction.....	25
I.3.2. Présentation générale des piles à combustible SOFC (solide oxyde Fuel cell).....	26
I.3.3. Principe de fonctionnement et composants.....	26
I.3.4. Les différents types des piles à combustible.....	30

I.3.5. Processus thermodynamiques et électrochimiques.....	31
I.3.6. Les applications des piles à combustible.....	34
I.4. Les milieux poreux.....	35
I.4.1. Description générale.....	35
I.4.2. Adsorption/ désorption d'azote.....	37
Références.....	38

## **CHAPITRE II**

II.1. Les différentes méthodes de synthèse.....	41
II.1.1. Synthèse par la voie solide (mélangeage- broyage).....	41
II.1.2. Synthèse par la voie liquide ou chimique.....	42
II.2. Techniques de caractérisation.....	52
II.2.1. Diffraction de rayon X sur poudres.....	52
II.2.2. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	56
II.2.3. Spectroscopie de photoélectron de rayon X (XPS).....	58
II.2.4. Analyse thermique par DSC, ATG et ATD.....	60
II.2.5. Spectroscopie d'impédance complexe.....	64
II.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) / à transmission (MET).....	69
II.2.7. Granulométrie laser.....	73
II.2.8. Technique BET (Brauner-Emmett- Teller).....	74
Références.....	78

## **CHAPITRE III :**

III.1. Introduction.....	83
III.2. Synthèse par voie sol-gel.....	83
III.3. Caractérisation par diffractométrie de rayon x (DRX).....	85
III.3.1. Identification de la structure.....	85
III.3.2. Taille moyenne des cristallites .....	88
III.3.3. Evolution des diffractogrammes du composé LSFN0.1 en fonction	

de la température de calcination.....	89
III.4. Caractérisation par spectroscopie infra –rouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	91
III.4.1. Evolution des spectres d’IR du composé LSFN <sub>0,1</sub> en fonction de la température de calcination.....	92
III.5. Mesures des DSC/ TG.....	93
III.6. Caractérisation morphologique par MEB et MET.....	95
III.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	95
III.6.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	96
III.7. Caractérisation par granulométrie laser.....	97
III.8. Spectroscopie de photoélectron de rayon X (XPS).....	99
III.9. Mesure de surface spécifique et étude de porosité.....	102
III.9.1. Généralités.....	102
III.9.2. Nomenclature du matériau poreux LSFN <sub>x</sub> .....	103
III.9.3. Isotherme d’adsorption / désorption d’azote à la surface du solide LSFN <sub>x</sub> .....	104
III.10. conclusion.....	107
Références.....	108

## **CHAPITRE IV**

IV.1. Introduction.....	109
IV.2. Elaboration de la cellule.....	109
IV.2.1. Choix de l’électrolyte solide.....	109
IV.2.2. Préparation des échantillons .....	109
IV.2.3. La cellule d’impédance .....	110
IV.3. Spectroscopie d’impédance complexe.....	111
IV.3.1. La résistance de polarisation (R <sub>p</sub> )....	114
IV.3.2. La résistance surfacique (ASR) .....	115

IV.4. Conclusion.....	117
Références.....	118
CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES.....	119

# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I

<b>Fig. I. 1 :</b> Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale.....	10
<b>Fig. I. 2 :</b> Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	11
<b>Fig. I. 3 :</b> Types de défaut dans un cristal ordonné AB.....	14
<b>Fig. I.4 :</b> Effet de substitution de Sr sur l'activité catalytique pour l'oxydation de propane à 227°C.....	21
<b>Fig. I.5 :</b> Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une pile à combustible.....	27
<b>Fig I.6:</b> Point triple (TPB).....	29
<b>Fig. I.7 :</b> Évolution du potentiel en fonction de la température.....	33
<b>Fig. I.8 :</b> Schéma fonctionnel d'un groupe électrogène à pile à combustible.....	34
<b>Fig. I. 9 :</b> Classification des pores en fonction de leur taille.....	36
<b>Fig.1.10 :</b> Représentation schématique de la coupe transversale d'un milieu poreux.....	36

## CHAPITRE II

<b>Fig. II. 1:</b> (a) Photographie de l'attrition ; (b) Schéma de bol d'attrition.....	42
<b>Fig. II.2:</b> Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques.....	46
<b>Fig. II.3:</b> Etapes du procédé de lyophilisation.....	50
<b>Fig. II. 4:</b> Daigramme de phase montre le procédé de lyophilisation d'une solution aqueuse.....	51
<b>Fig. II. 5:</b> Principe de la loi de Bragg.....	52
<b>Fig. II.6 :</b> diffractomètre de type D8 Advance Bruker.....	53
<b>Fig. II.7:</b> Figure représentant les paramètres cristallographiques ainsi les distances réticulaires.....	55
<b>Fig. II. 8:</b> Schéma représente une raie de diffraction.....	56
<b>Fig. II.9 :</b> Spectrophotomètre infrarouge Shimadzu.....	58
<b>Fig. II.10 :</b> Schéma de principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons X.....	60
<b>Fig. II.11 :</b> Schéma d'un équipement d'analyse thermogravimétrique.....	62
<b>Fig. II.12 :</b> Analyse thermique simultanée - STA 409 PC Luxx®.....	64
<b>Fig. II.13 :</b> Diagrammes de Nyquist d'un matériau.....	66
<b>Fig. II.14 :</b> Circuit équivalent composé de trois éléments en série RC.....	68
<b>Fig.II.15:</b> MEB type JEOL, JSM 6360 LV.....	71
<b>Fig. II.16:</b> MET de type Philips CM-200.....	72

<b>Fig. II.17</b> : Granulomètre Malvern Mastersizer 2000/3000.....	74
<b>Fig. II.18</b> : Classification des isothermes d'adsorption.....	75
<b>Fig. II.19</b> : Formation de la monocouche sur la surface du solide.....	75
<b>Fig. II.20</b> : Analyseur de surface spécifique et porosité, Micrométries ASAP2020.....	77

### **CHAPITRE III**

<b>Fig.III.1</b> : Etapes d'élaboration des poudres par la méthode sol-gel.....	84
<b>Fig.III.2</b> : LSFN <sub>x</sub> en phase de sol et poudres après broyage.....	85
<b>Fig.III.3</b> : Spectres de DRX des échantillons de La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Fe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> ( $x = 0.0-0.4$ ) calcinés à 700°C pendant 5h.....	85
<b>Fig.III.4</b> : Spectre de diffraction des rayons X des poudres de LSFN <sub>x</sub> , calcinés à 1100°C pendant 1h.....	86
<b>Fig.III.5</b> : Spectres de perovskite LSFN <sub>x</sub> ( $x = 0.0, 0.1$ & $0.2$ ).....	87
<b>Fig.III.6</b> : Positions de raie la plus intense.....	88
<b>Fig.III.7</b> : Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux du dopage.....	89
<b>Fig.III.8</b> : Evolution du spectre de diffraction en fonction de la température de calcination du composé LSFN <sub>0.1</sub> .....	90
<b>Fig.III.9</b> : Evolution de la taille des particules en fonction de température de calcination.....	91
<b>Fig.III.10</b> : FT-IR de LSFN <sub>x</sub> en fonction de la composition.....	92
<b>Fig.III.11</b> : FT- IR de pérovskite La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> en fonction de la température de calcination.....	92
<b>Fig.III.12</b> : Courbe DSC/TG du composé LaFe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> .....	94
<b>Fig.III.13</b> : Courbe DSC/TG du composé La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> .....	94
<b>Fig.III.14</b> : Courbe DSC/TG du composé La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> .....	95
<b>Fig.III.15</b> : Images MEB de a) LSFN <sub>0.0</sub> b) LSFN <sub>0.1</sub> c) LSFN <sub>0.2</sub> .....	96
<b>Fig.III.16</b> : Images MET de a) LSFN <sub>0.0</sub> b) LSFN <sub>0.1</sub> c) LSFN <sub>0.2</sub> .....	97
<b>Fig.III.17</b> : Distribution granulométrique de pérovskite LSFN <sub>x</sub> ( $x = 0.0, 0.1$ & $0.2$ ).....	98
<b>Fig.III.18</b> : Spectres d'XPS d'analyse globale des poudres de perovskite LSFN <sub>x</sub> calcinées à 700°C.....	100
<b>Fig.III.19</b> : Analyse restreinte d' XPS de a) Fe 2p and b) Ni 2p.....	101
<b>Fig.III.20</b> : (a) Schématisation des différents types de pores,	

(b) Nomenclature relative à la taille des pores.....	102
<b>Fig.III.21</b> : Schéma représente différentes régions d'isotherme et les phénomènes physiques correspondants.....	105
<b>Fig.III.22</b> : Interprétation d'une isotherme d'adsorption.....	105
<b>Fig.III.23</b> : Isothermes d'adsorption/désorption de N <sub>2</sub> sur la surface de a) LSFN <sub>0,0</sub> b) LSFN <sub>0,1</sub> c) LSFN <sub>0,2</sub> .....	106

#### **CHAPITRE IV**

<b>Fig. IV.1</b> : Schéma montrant les détails de connexions d'une cellule de gaz dans un montage expérimental pour des mesures d'impédance.....	111
<b>Fig. IV.2</b> : Schéma dispositif expérimental et différentes composition de la cellule électrochimique de la spectroscopie de l'impédance électrochimique.....	112
<b>Fig. IV.3</b> : Dispositif expérimental, affiché sur l'ordinateur l'interface de Zplot.....	113
<b>Fig. IV.4</b> : La cellule à l'extérieur et à l'intérieur du four.....	113
<b>Fig. IV.5</b> : Interface du logiciel Zview.....	114
<b>Fig. IV.6</b> : Résistance de polarisation des cellules symétriques en fonction de la température.....	115
<b>Fig. IV. 7</b> : Evolution de la résistance surfacique en fonction de la température.....	117

# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE I

**Tableau. I.1:** Comparaison des différents types de piles à combustible.....31

**Tableau .I.2 :** Potentiel de Nernst associé à chaque réaction.....32

## CHAPITRE II

**Tableau. II.1 :** Valeurs de capacité typiques pour les différents processus d'un matériau céramique.....68

## CHAPITRE III

**Tableau.III.1 :** Liste des réactifs, puretés et producteur.....83

**Tableau.III.2 :** Information des structures de différents composés.....87

**Tableau.III.3 :** Tailles moyennes des cristallites des différents composés.....89

**Tableau.III.4 :** Tailles des cristallites en fonction de température de calcination, calculées par la relation de Scherrer du composé LSFN<sub>0.1</sub>.....90

**Tableau III.5 :** Informations granulométriques de différents composés.....99

**Tableau.III.6:** Informations d’XPS des nanoparticules LSFN<sub>x</sub> calcinées 700°C.....101

**Tableau.III.7:** Informations de BET des nanoparticules LSFN<sub>x</sub> calcinées 700°C.....104

## CHAPITRE IV

**Tableau .IV.1 :** Valeurs des résistance de polarisation ( $R_p$ ) et Résistance surfacique (ASR) des différents composés en fonction de la température.....116

## LISTE DES ABREVIATIONS

LSFN <sub>x</sub>	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Fe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>
NP	nano particule
DRX	Diffractométrie de rayon X
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
FT-IR	spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier
XPS	spectroscopie de photo électron de rayon X
DSC	différentiel scanning calorimétrie
ATG	analyse thermogravimétrique
ATD	analyse thermique différentielle
BET	Braunauer – Emmett- Teller
V (Å <sup>3</sup> )	Volume de maille
A, b, c	dimensions de maille
θ (°)	angle de Bragg
S (cm <sup>2</sup> )	surface de l'échantillon
Z (Ohm)	Impédance
Ω	Ohm
T(c° ou K)	Température en degré Celsius ou kelvin
R <sub>p</sub>	résistance de polarisation
ASR	Area spécifique résistance (résistance surfacique)
SOFC	Solid Oxide Fuel cell

**INTRODUCTION**

**GÉNÉRALE**

# INTRODUCTION GENERALE

---

## INTRODUCTION GENERALE

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite  $ABO_3$ , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. On retrouve ainsi des propriétés telles que : la ferroélectricité ( $BaTiO_3$ ), l'anti-ferroélectricité ( $PbZrO_3$ ), le magnétisme ( $LaMnO_3$ ,  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ ), le ferromagnétisme ( $YTiO_3$ ), l'antiferromagnétisme ( $LaTiO_3$ ), la supraconductivité ( $SrTiO_3$ ,  $YBa_2Cu_3O_7$ ), etc [1, 2]. De plus, leurs faibles différences structurales et leurs propriétés extrêmement variées pourraient, en les associant par épitaxie, leur donner un champ d'applications potentiellement plus large que celui des semi-conducteurs classiques.

Autre application, ce sont les piles à oxyde électrolyte solide (SOFC). Celles-ci sont des composées de trois matériaux céramiques (cathode, électrolyte et anode) conducteurs ioniques et/ou électroniques à hautes températures (900 – 1000°C). Elles sont principalement envisagées pour la production décentralisée d'électricité et la cogénération à usage domestique. L'industrialisation de ces systèmes est difficile, compte tenu du coût élevé des matériaux d'interconnexion, tels que les chromites de lanthane, et du vieillissement prématuré des matériaux céramiques utilisés ( $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ) (LSM) comme matériau de cathode, zircone dopée à 8% molaire d'oxyde d'yttrium (8YSZ) comme électrolyte et un cermet Ni-8YSZ comme matériau d'anode.

Depuis quelques années, les recherches tendent à diminuer la température de fonctionnement de ces systèmes vers 700°C afin de permettre l'utilisation d'aciers inoxydables moins coûteux comme matériaux d'interconnexion et de ralentir la dégradation des matériaux céramiques. Cependant, diminuer la température de 200 – 300°C affecte les propriétés électrochimiques des matériaux : une réduction de la conductivité ionique de l'électrolyte et de la cinétique des électrodes s'ensuit.

Concernant l'électrolyte, deux solutions sont proposées à l'heure actuelle :

- ✓ Diminuer l'épaisseur ( $\leq 15 \mu m$ ) de l'électrolyte traditionnel 8YSZ,
- ✓ Trouver de nouveaux matériaux conducteurs ioniques présentant des performances équivalentes à 8YSZ.

Concernant les électrodes, il semble incontournable de remplacer les matériaux d'électrode traditionnels et plus particulièrement le matériau de cathode pour lequel les surtensions

## INTRODUCTION GENERALE

---

résultants de l'abaissement de la température de fonctionnement limitent fortement les performances de la pile [3].

Les oxydes pérovskites peuvent être utilisés comme des catalyseurs, que ce soit au niveau de pile SOFC, dans les différentes réactions du reformage catalytique (exemple : Réaction de Fisher-Tropch) ou production des gaz de synthèse et encore toutes les procédés rentable de production de l'énergie.

Cependant, il a été rapporté que la pérovskite  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $\text{LFN}_x$ ) présente une activité élevée dans le reformage du méthane à la vapeur. En particulier,  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  montre la meilleure performance catalytique [4].

Dans le premier chapitre une étude bibliographique de la structure pérovskite, les piles à combustible et de l'activité catalytique de ses oxydes.

Dans le deuxième chapitre, une étude théorique et bibliographique des différents procédés d'élaboration ainsi les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous abordons l'élaboration de pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  ( $\text{LSFN}_x$ ) par la méthode sol-gel (combustion des citrates) et les différentes méthodes de caractérisation structurale, texturale, morphologique.....etc.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation électrochimique de notre matériau, on le teste comme électrode symétrique (identique) dans une pile à combustible, et on examine sa stabilité thermique, cela est effectué par mesure des résistances de polarisation ( $R_p$ ) et surfaciques (ASR) des différents composés en fonction de la température.

# INTRODUCTION GENERALE

---

## Références

- [1] D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. *Annu.Rev. Mater.Sci.*, 15, p. 329, (1985).
- [2] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic conduction un oxides.* Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [3] Annabelle BRISSE, *Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à Microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble I, U.F.R de CHIMIE, 2006.
- [4] H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, *C.R. Acad. Sci. Paris, Se´rie IIc, Chim./Chem 4* (2001) 57.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1. Cristallochimie de la structure pérovskite :

### I.1.1. Introduction

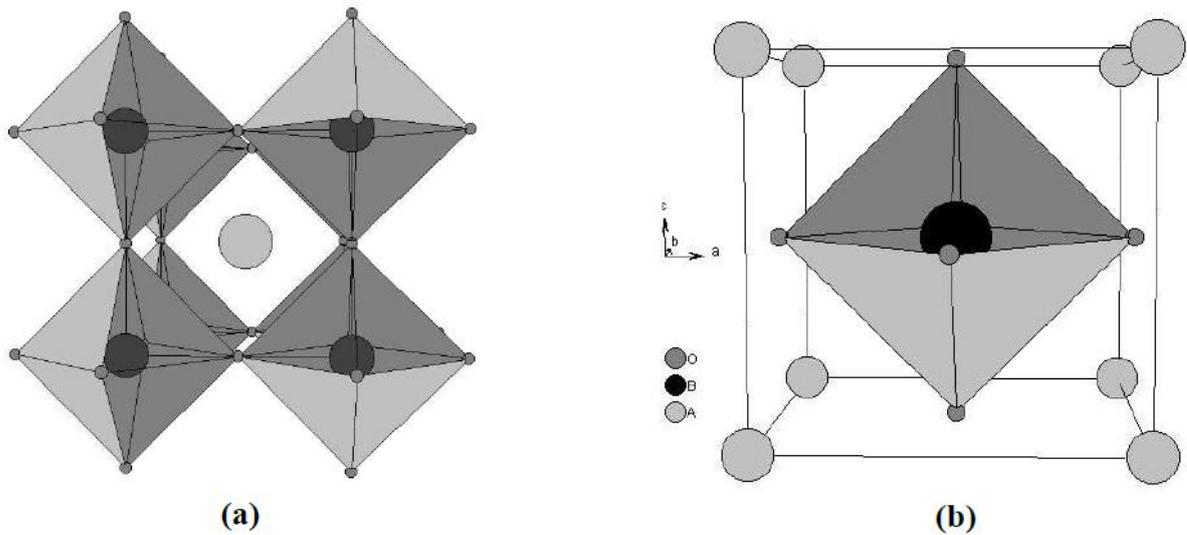
La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique  $\text{ABO}_3$ , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et O l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition  $\text{ABO}_3$ , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série des propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

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

### I.1.2. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $\text{ABO}_3$ . Sa maille contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les faces (**figure I.1**).

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



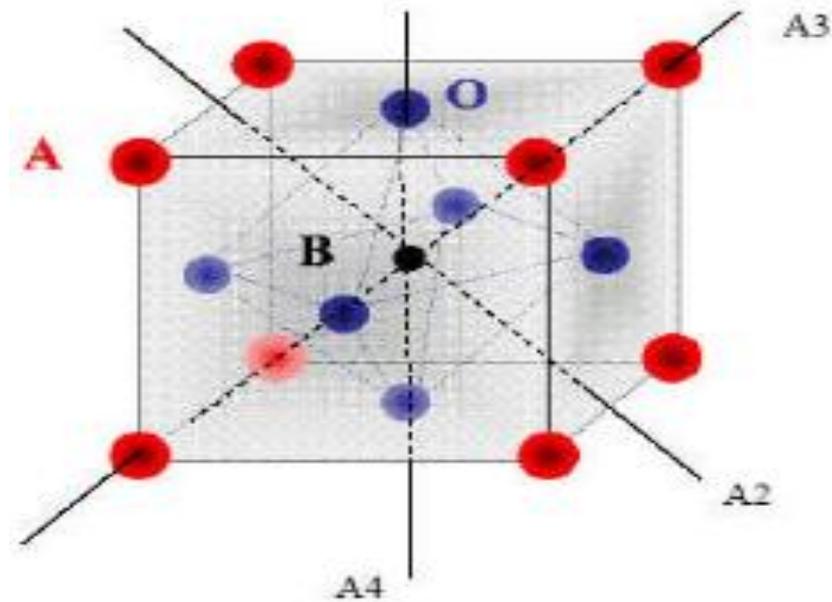
**Fig. I. 1** : Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale

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

- 1- Les structures  $ABO_3$  dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome: elles constituent les pérovskites simples :  $PbTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,  $KNbO_3$ ...
- 2- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes :  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ ,  $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$ ,  $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$ .

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie  $Pm3m$  sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs maille présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaédres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant **(figure I.2):**

- les 3 axes d'ordre 4 ( $A_4$ ) dans la phase quadratique;
- les 6 axes d'ordre 2 ( $A_2$ ) dans la phase orthorhombique,
- les 4 axes d'ordre 3 ( $A_3$ ) dans la phase rhomboédrique.



**Fig I. 2 :** Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O.

Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo-octaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A.

### I.1. 3. Stabilité de la structure :

Toutes ces distorsions peuvent être prévues en considérant le paramètre de Goldschmidt [1] où facteur de tolérance  $t$  qui permet de définir la stabilité de la structure pérovskite.

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

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

Pour une pérovskite idéale,  $t = 1.0$ ,

Cependant, la structure pérovskite existe si :  $0.75 < t \leq 1$ .

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

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

## I.1.4. Types des Pérovskites :

### I.1.4.1. Pérovskite tétragonale:

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est le probablement  $\text{BaTiO}_3$  ferroélectrique à la température ambiante avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas, les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ).

Le Baryum est coordonné, par quatre oxygène à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$ . Dans l'iso type  $\text{PbTiO}_3$ , les polyèdres  $\text{TiO}_6$  sont plus tordus que dans  $\text{BaTiO}_3$ , cela peut être lié à la puissance plus grande de la polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [2].

### I.1.4.2. Pérovskite rhomboédrique:

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques  $\alpha \sim 90^\circ$  ou  $\alpha \sim 60^\circ$ . Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha \sim 60^\circ$ . Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$ .

$\text{LaCoO}_3$  a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [3] se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de  $937^\circ\text{C}$ , une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change abruptement de  $60.4$  à  $60.0^\circ$ .

### I.1.4.3. Pérovskite Orthorhombique :

La structure  $\text{GdFeO}_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est  $P_{bnm}$  et les paramètres de mailles sont:  $a = 5.346 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.616 \text{ \AA}$  et  $c = 7.666 \text{ \AA}$  avec  $Z = 4$ . Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique  $a'$  par :  $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$  et  $c \sim 2a'$  [4].

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

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont  $\text{NaUO}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$  et un grand nombre de composés de lanthanide de type  $\text{LnCrO}_3$ ,  $\text{LnGaO}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{LnRhO}_3$  [5], ...etc

## I.1.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

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

## I.1.4.5. Polymorphisme :

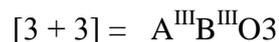
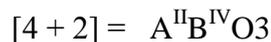
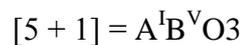
Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

### Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique

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

## I.1.5. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde  $\text{ABO}_3$ , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques:



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type :  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ ,  $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ ,  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ ,  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_9$ , .....etc.

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres que  $\text{ABO}_3$  peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1.6. Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène.

Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire.

### I.1.6.1. Description des défauts dans les cristaux :

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

#### I.1.6.1.1. Défauts ponctuels :

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la figure ci-dessous, (Fig. I.3):

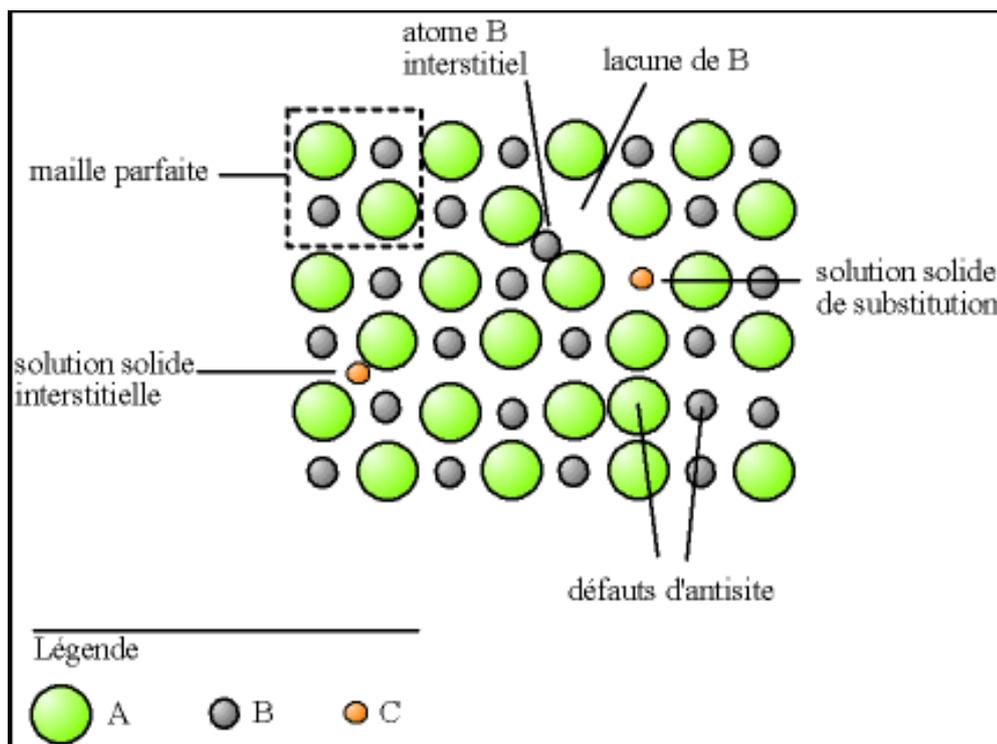


Fig. I. 3 : Types de défaut dans un cristal ordonné AB

- **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- **Interstitiel** : La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle.
- **Substitution** : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.
- **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) que les autres sites du même type.
- **Défauts d'anti site** : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti site, c'est-à-dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

## I.1.6.2. Association des défauts ponctuels

- **Défaut de Schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.
- **Défaut de Frenkel** : un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions.
- **Amas de défauts** : Il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts, que l'on appelle « amas » ou de « complexes ».

## I.1.6.3. Représentations des défauts ponctuels

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

- La nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion);
- La position de l'espèce (en insertion dans tel site cristallographique, en interstitiel)
- La charge relative du défaut.

Un défaut ponctuel se note donc  $X_c^y$  avec :

- **X** : La nature chimique, « V » pour une lacune, « e » pour un électron libre;
- **Y** : La position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit « i » pour interstitiel ;

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- **C** : La charge relative, une apostrophe « ' » pour une charge relative négative, un point « . » pour une charge relative positive, rien ou une croix « x » pour une charge neutre.

## **I.1.7. Mécanisme de la diffusion des défauts**

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

### **I.1.7.1. Mécanisme lacunaire :**

Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes, on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.

### **I.1.7.2. Mécanisme interstitiel:**

Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle.

Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect.

## I.2. Les Pérovskites catalyseurs :

Une des principales applications des oxydes pérovskites est la catalyse hétérogène. Dans ce qui suit un bref historique et aspect scientifique de ce type de catalyseurs.

### II.2.1. L'oxydation catalytique par les pérovskites :

L'oxydation catalytique sur les oxydes type-pérovskite a été rapportée la première fois en 1952 par Parravano[42]. Cependant, les études qui ont considérablement stimulé l'intérêt pour la catalyse des pérovskites ont été entreprises au début des années 70. Meadowcroft et coll [43] ont signalé que  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  a montré des activités catalytiques élevées comparables à celles d'un catalyseur de platine pour la réduction électrochimique de l'oxygène. Peu après, il est clairement apparu que les pérovskites à base de Co et de Mn sont des catalyseurs actifs en phase gazeuse pour l'hydrogénation et l'hydrogénolyse de cis-2-butene [44,45], l'oxydation du CO [46] et la réduction du NO<sub>x</sub> [47]. Ces résultats ont enclenché par la suite beaucoup d'études, destinées à expliquer le potentiel des catalyseurs de pérovskites pour l'usage dans l'électro catalyse, le traitement des gaz d'échappement d'automobile et la combustion catalytique.

Indépendamment des applications pratiques, beaucoup d'études de base ont été effectuées pour élucider des corrélations entre l'état chimique et la catalyse des solides pérovskites. Les principes fondamentaux suivants s'appliquent de ce fait à :

1. De nombreuses combinaisons des cations A (catalytiquement inactifs) et de B (catalytiquement actifs) donnent les oxydes de type-pérovskite ( $\text{ABO}_3$ ). En outre, la substitution partielle d'autres cations pour les sites A et B est presque toujours possible sans modifier la structure pérovskite.
2. Les combinaisons appropriées et la substitution partielle des cations dans les sites A et B provoquent la valence mixte des cations de site B (ou des lacunes positives) et/ou des ions d'oxydes vacants.
3. L'introduction de tels défauts cause des modifications aux propriétés chimiques ou de transport des oxydes, et ceci affecte, directement ou indirectement, les propriétés catalytiques des oxydes.

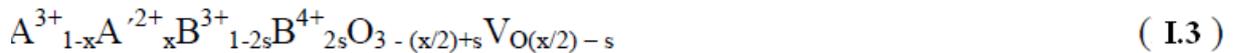
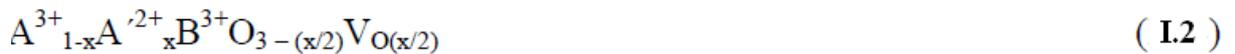
# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.2.2. Effet de la structure des pérovskites sur l'activité catalytique

### II.2.2.1. Propriétés des pérovskites en défaut :

Les oxydes type-pérovskite qui sont les plus fréquemment employés, comme catalyseurs, ne sont pas  $ABO_3$  mais sont des oxydes complexes avec des sites A et/ou B partiellement substitués. Il semble plus significatif de comprendre d'abord le mécanisme d'une substitution partielle sur la lumière de la chimie de l'état solide.

Considérons le cas où les cations trivalents A dans  $A^{3+}B^{3+}O_3$  sont partiellement remplacés par les cations bivalents  $A'$ . La compensation de charge peut être réalisée par formation stœchiométrique de cations quadrivalents de B (ou de lacunes positives) (**I. 1**) ou d'ions d'oxygène vacants (**I. 2**). Cependant, ce sont les deux extrémités et une combinaison de ces derniers (**I. 3**) qui semble apparaître dans la pratique.



$V_O$  : ion d'oxygène vacant

L'introduction de la valence mixte cause un changement des propriétés électroniques, alors que celle des ions d'oxygène vacants augmente la mobilité des ions d'oxyde, puis celle de la conductivité ionique. Puisque les ions d'oxygène vacants peuvent agir en tant que logement supplémentaire pour les emplacements d'oxygène, ce dernier mène également à une variation de composition non stœchiométrique selon la température et la pression partielle de l'oxygène. La formation des défauts mélangés (**I.3**) est, en fait, le cas pour les pérovskites de Co et de Fe. Cependant, en pérovskite à base de Mn, la compensation de charge suit un arrangement différent, comme décrit plus tard. Ce mécanisme de compensation semble être une raison des différents effets de la substitution de Sr sur les deux groupes de pérovskites [6].

L'échange isotopique de l'oxygène entre l'oxygène gazeux et l'oxygène de réseau de  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  [7] et de  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  [8] procède rapidement même à 300°C jusqu'au mélange particulièrement complet dans le cas de  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  [7, 9].

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Contrairement à ceci, l'échange isotopique de l'oxygène sur  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  est uniquement limité à l'oxygène, à proximité de la surface [10].

Les effets de la substitution des sites A ont été maintenant décrits. La substitution partielle pour les sites B appellerait les effets semblables si les cations de substitution ont une valence différente. En outre, car les cations des sites B sont habituellement activés catalytiquement, le mélange des métaux des sites B appelle parfois un effet synergique fort même lorsque les cations de remplacement ont la même valence.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$  (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) [11].

## I.2.2.2. Type de catalyse hétérogène des pérovskites

Voorhoeve et coll [12,13] ont proposé deux corrélations différentes:

- La catalyse superficielle a lieu quand la surface extérieure des catalyseurs fournit les orbitales atomiques de symétrie et de l'énergie appropriée pour l'adsorption des réactifs et les réactions intermoléculaires impliquées.
- La catalyse interfaciale dans laquelle le catalyseur participe comme réactif qui est consommé et régénéré dans un cycle continu. Ceci procède de préférence à températures relativement élevées, selon la combinaison du cycle réduction-oxydation des catalyseurs.

On estime que la distinction entre la catalyse superficielle et interfaciale est fortement liée à la facilité de la migration des ions oxydes des pérovskites. Si les ions oxydes sont suffisamment mobiles, ceux de la surface ont une chance de participer à la catalyse, comme l'explique bien par le modèle proposé par Morooka et coll [14], ceci provoque alors la catalyse interfaciale. Si les ions oxydes ne sont pas mobiles, le mécanisme superficiel dominerait. Une telle considération suggère l'importance d'une structure de défaut dans la catalyse des pérovskites.

Voorhoeve et coll [12,13] ont suggéré que l'oxydation du CO aux températures en dessous de 350°C sur des pérovskites des métaux de la transition 3d soit un exemple de catalyse superficielle, tandis que la réduction de NO avec CO et H<sub>2</sub> sur ces oxydes est un exemple de catalyse interfaciale. D'un point de vue des espèces d'oxygène participant à la catalyse, l'oxygène adsorbé et l'oxygène du réseau semblent être fournis respectivement pour la catalyse superficielle et interfaciale. En effet, on a signalé que, dans l'oxydation du méthane

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

sur  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  a faiblement collé l'oxygène adsorbé à de plus basses températures, alors que l'oxygène de réseau devenait actif à températures élevées [15].

## I. 2.3. Propriétés catalytiques des pérovskites -Type $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ :

Comme décrit précédemment, la substitution partielle des cations A par les cations A' ayant une valence différente dans  $\text{ABO}_3$ , induit plusieurs état électroniques et des défauts ioniques dans la partie de pérovskite qui affecte naturellement les propriétés catalytiques.

La figure I.4 montre l'activité catalytique des pérovskites à base de Co, Fe et Mn pour l'oxydation complète du propane en fonction de la substitution (x) de  $\text{Sr}^{2+}$  pour  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$  [16]. Dans tous les cas, l'activité change de manière significative avec x pour les pérovskites à base de Co et de Fe et montre un maximum d'activité autour de  $x = 0.1-0.2$  tandis qu'avec la pérovskite à base de Mn un maximum modeste à  $x = 0.6$  est atteint. La valeur optimale de x, qui donne l'activité la plus élevée dans chaque système, dépend du réactif à oxyder. Dans  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , par exemple, la valeur de l'optimum x est 0.2 pour l'oxydation de propane [17], 0.4 pour l'oxydation de n-butane [18] et 0.1-0.6 pour l'oxydation du CO [17]. Beaucoup de chercheurs [19, 15, 20- 22, 18, 16] confirment, que les pérovskites à base de Co et Fe tendent à être optimisées à de plus petites valeurs de x (0.1-0.4) que les pérovskites à base de Mn (0.6- 0.8) On a signalé que la valeur de l'optimum x pour  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$  dépend de la température de calcination utilisée dans la préparation [23].

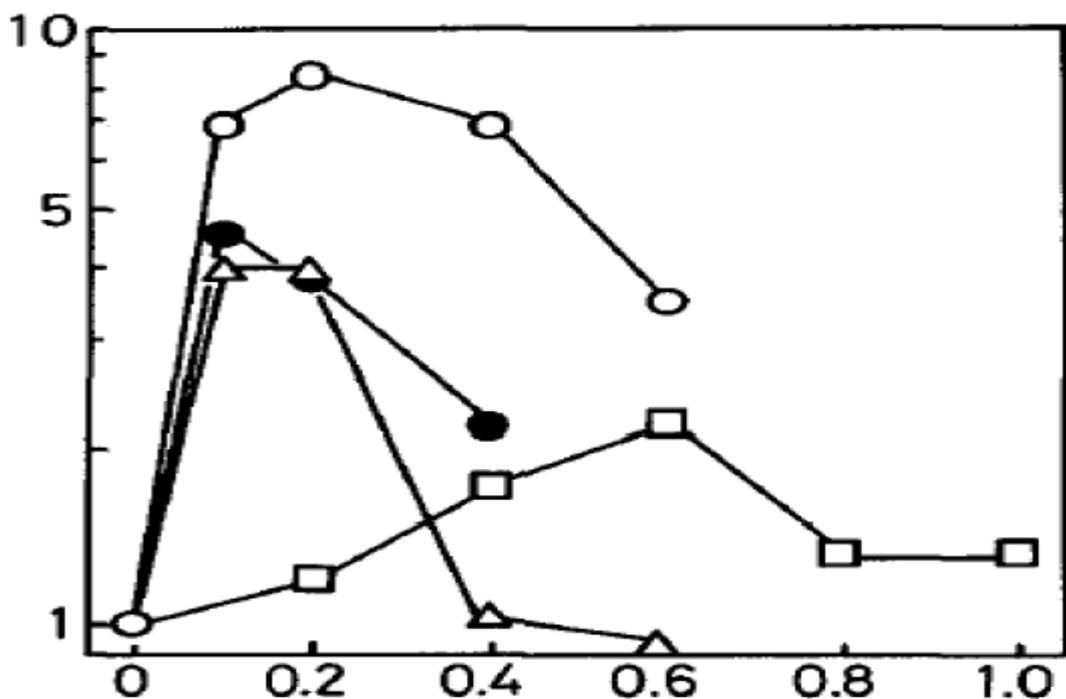
## I. 2.4. Origine de la variation d'activité par rapport à la substitution par Strontium :

Les variations de l'activité d'oxydation des pérovskites de Co et Fe avec la substitution de Sr ont été expliquées sur la base de la réactivité de l'oxygène du réseau  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  par réduction d'impulsion avec CO [17, 7, 24] et  $\text{H}_2$  [18, 25]. Les pérovskites Co ont une sorte d'oxygène excessif désorbé en-dessous de  $800^\circ\text{C}$ . Les expériences de réduction d'impulsion ont prouvé qu'un oxygène est préférentiellement éliminé pendant les étapes initiales de la réduction [18, 25], de ce fait l'évidence soutenant l'idée de la catalyse interfaciale. L'activité catalytique dépendant de x est évidemment liée à la participation de l'oxygène  $\alpha$  dans la catalyse. On a proposé deux explications pour les variations d'activité:

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- La première suppose que, à mesure que  $x$  augmente, la quantité de l'oxygène actif ( $\alpha$ ) augmente tandis que sa réactivité spécifique diminue. L'activité catalytique comme déterminée en équilibrant ces deux facteurs devient maximale par la suite à une valeur intermédiaire de  $x$  [18,25].
- Dans la deuxième explication, la prétention est faite qu'une augmentation de  $x$  provoque une augmentation de la réductibilité (ou de la puissance d'oxydation) mais avec une diminution de la capacité de la réoxydation. On atteindrait ainsi une activité maximum à une certaine valeur de  $x$  pour laquelle le cycle redox procède le plus aisément.[17,7,24]

En raison de la mobilité d'ion oxyde, une troisième explication serait également possible. Une augmentation de la mobilité d'ion oxyde avec l'augmentation de  $x$  facilite l'approvisionnement en oxygène du volume aux sites catalytiques extérieurs. Ainsi, la disponibilité croissante de l'oxygène, couplée à diminuer la réactivité spécifique de l'oxygène provoque l'activité maximum à une certaine valeur de  $x$ .



**Figure I.4 :** Effet de substitution de Sr sur l'activité catalytique pour l'oxydation de propane à 227°C:

(O)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  : (●)  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  : (Δ)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  (□)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

L'activité est normalisée à celle de l'oxyde non substitué ( $x = 0$ ) de chaque série [16]. Dans le contraste marqué, les pérovskites à base de Mn catalysent presque toujours les réactions

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

superficiales [26, 10,27]. Ceci indique que les pérovskites à base de Mn ont peu des sites vacants d'ion oxyde pour l'oxygène de mobilisation de réseau. L'oxygène est activé (adsorbé) aux emplacements catalytiques extérieurs à participer à la catalyse. L'activité catalytique de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  change ainsi pendant que la quantité de l'oxygène adsorbé change. On note que la désorption de l'oxygène à hautes températures, qui reflète la propriété en volume des pérovskites à base de Mn, n'affecte pas l'activité [28,10]. L'activité d'oxydation change également parallèlement à la réductibilité et l'activité isotopique d' $\text{O}_2$  équilibre de la surface du catalyseur [10]. L'augmentation modeste de l'activité catalytique avec la substitution des sites-A a été attribuée comme le résultat d'augmentation d'un ou plusieurs de ce qui suit: sites vacants d'ion d'oxyde [26], ions de coordinences insaturés de Mn [10], où ions quadrivalents de Mn [28] sur la surface du catalyseur.

Tabata et al., ont rapporté l'importance de la composition extérieure pour la variation d'activité de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  calcinée à  $850^\circ\text{C}$  [22]. Ils ont constaté que la composition extérieure a rigoureusement changé avec la substitution de Sr et que l'activité catalytique a changé parallèlement à la concentration extérieure des ions catalytiquement actifs de Co. La relation de l'activité catalytique en fonction de x a été également discutée en termes d'état de valence (ou spin) d'ions de Co [12,29], ionisation de la bande B-O et la constante diélectrique de l'oxyde [30].

## **I.2.5. Effet de la composition de surface de pérovskite sur l'activité catalytique**

La pérovskite assume des structures bien définies. Cependant, on a rapporté que leurs compositions extérieures diffèrent sensiblement dans certains cas du volume [22, 32, 9, 33, 34, 23], selon les conditions en lesquelles elles ont été préparées et la composition en volume. La surface tend souvent à être pauvre en cations catalytiquement actifs du site B, et dans d'autres travaux [23, 26,32] ont même corrélé l'activité d'oxydation avec la concentration extérieure des cations B. Nakamura [35] a étudié l'effet de la température de calcination sur l'activité catalytique spécifique de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0, 0.2$ ) pour l'oxydation de propane. Bien que  $\text{LaCoO}_3$  reste presque au même niveau d'activité,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  a suivi un profil d'activité avec un maximum à  $850^\circ\text{C}$ . L'activité réduite aux températures de calcination en dessous de  $850^\circ\text{C}$  peut être due à la formation inachevée de la structure de pérovskite, alors que la perte d'activité au-dessus de  $850^\circ\text{C}$  était attribuée à un changement de la composition extérieure, c.-à-d., enrichissement extérieur des sites-A, particulièrement Sr [34,33]. On a

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

signalé que même la surface de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  calciné était sujet des changements de la composition pendant le suivant traitements d'oxydation aux températures au-dessus de  $500^\circ\text{C}$ , menant à la réduction des propriétés catalytiques[33] .

Tous ces résultats suggèrent la nature souple de la surface de la pérovskite. On estime que la méthode de préparation des pérovskites avec la structure bien définie de surfaces et la composition, est très importante pour des études d'application comme des catalyseurs. On a également observé d'autres changements de la surface de ces composés induisent par exposition à l'atmosphère réduite ou par l'humidité.

L'influence des changements des compositions subit par la réduction de pérovskite sur l'activité catalytique pour les réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse a été étudiée par Lombardo et al. [36,37] sur le catalyseur  $\text{LaCoO}_3$ . Ces auteurs ont trouvé un pic pointu d'activité pour l'hydrogénation  $\text{C}_2\text{H}_4$  à 253 K pour la réduction de catalyseur de  $1.5e^-$  correspond au maximum d'adsorption de CO sur les catalyseurs réduits. Le parallélisme entre l'activité et l'adsorption du CO sur pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  réduit, a été interprété selon les résultats de littérature comme dû à la formation de  $\text{Co}^\circ$  finement dispersé dans la matrice d'oxyde. Le maximum a pu être interprété par la suite par deux facteurs opposés: l'augmentation de  $\text{Co}^\circ$  lors de la réduction, et la diminution des atomes de surface de  $\text{Co}^\circ$  due à la ségrégation, d'autres états d'oxydation de Co, à savoir  $\text{Co}^{2+}$ , pourraient également être impliqués dans ces réactions. Par exemple Crespin et Hall [38] ont rapporté cela pour  $\text{LaNiO}_3$ , en activité pour l'hydrogénation  $\text{C}_2\text{H}_4$  sur la réduction de catalyseur à  $1e^-$  et  $3e^-$ . Ces auteurs ont constaté que la saturation de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , sur  $\text{LaNiO}_{2.5}$ , (réduction à  $1e^-$ ) semble être près du nombre d'ions de  $\text{Ni}^{2+}$  sur la surface de pérovskite, qui suggère la participation des ions de  $\text{Ni}^{2+}$  dans le  $\text{C}_2\text{H}_4$ , adsorption et probablement dans la réaction d'hydrogénation.

Par une formulation appropriée des éléments d'A et de B, beaucoup de propriétés souhaitables peuvent être examinées, y compris la valence des ions  $\text{B}^{n+}$ , l'énergie de liaison et la diffusion de l'oxygène dans le réseau, la distance entre les sites actifs et les propriétés collectives du solide.

Trouver des corrélations entre les propriétés et la réactivité à l'état solide doit être guidée par la connaissance du mécanisme de réaction. Dans la recherche des paramètres qui peuvent régir l'activité de catalyseur, Voorhoeve et coll [39] ont distingué parmi les processus interfaciaux, dans lesquels le catalyseur participe comme réactif qui est en partie consommé et régénéré dans un cycle continu, et les processus superfaciaux dans lesquels la surface de

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Le catalyseur fournit un ensemble d'orbitales électroniques d'énergie et de symétrie appropriées pour la liaison des réactifs et des intermédiaires.

Bien qu'il y ait aucun doute sur l'influence de la structure de surface des pérovskites sur le comportement catalytique comme indiquées par quelques exemples choisis selon les idées avancées par Voorhoeve et coll [39], l'attention doit être portée vers la composition de surface de ces composés, parce que la ségrégation de surface de l'élément actif de B par réduction  $H_2$ , et la présence des espèces extérieures de plus d'un oxygène peuvent nettement modifier l'adsorption et les propriétés catalytiques. C'est un facteur très important à considérer avant que des conclusions générales au sujet du type de processus extérieur puissent être tirées.

## I.3. Application des pérovskites dans le domaine des piles à combustible :

### I.3.1. Introduction

La pile à combustible est une « très vieille innovation ». Son principe de fonctionnement a été découvert et démontré dès 1839 par le physicien anglais William Grove. Deux électrodes reliées extérieurement par un circuit électrique et séparées par un électrolyte sont alimentées, l'une par de l'hydrogène – qui fait office de combustible – et l'autre par l'air. La réaction globale est celle de formation de l'eau. Dans une pile classique, les matériaux constituant les électrodes sont consommés.

Avec le temps et en fonction de leur utilisation, ils se dégradent (oxydation de l'anode «négative» et réduction de la cathode «positive») pour finalement rendre le processus inactif. Dans une PAC, les matériaux constitutifs ne réagissent pas et seuls les gaz (combustible et comburant) sont consommés.

Leur rendement total est très élevé, pouvant atteindre 80% pour les piles à oxyde électrolyte solide qui permettent un fonctionnement en cogénération (production d'électricité et de chaleur). Il existe différents types de piles à combustibles caractérisés par leur température de fonctionnement, la nature des matériaux qui les composent et leurs applications potentielles.

Les piles à combustible sont composées de trois matériaux céramiques (cathode, électrolyte et anode) conducteurs ioniques et/ou électroniques à hautes températures (900 – 1000°C). Elles sont principalement envisagées pour la production décentralisée d'électricité et la cogénération à usage domestique. L'industrialisation de ces systèmes est difficile compte tenu du coût élevé des matériaux d'interconnexion, tels que les chromites de lanthane, et du vieillissement prématuré des matériaux céramiques utilisés ( $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LSM) comme matériau de cathode, zircone dopée à 8% molaire d'oxyde d'yttrium (8YSZ) comme électrolyte et un cermet Ni-8YSZ comme matériau d'anode). Depuis quelques années, les recherches tendent à diminuer la température de fonctionnement de ces systèmes vers 700°C afin de permettre l'utilisation d'aciers inoxydables moins coûteux comme matériaux d'interconnexion et de ralentir la dégradation des matériaux céramiques. Cependant, diminuer la température de 200 – 300°C affecte les propriétés électrochimiques des matériaux : une réduction de la conductivité ionique de l'électrolyte et de la cinétique des électrodes s'ensuit.

Concernant l'électrolyte, deux solutions sont proposées à l'heure actuelle:

- Diminuer l'épaisseur ( $\leq 15 \mu\text{m}$ ) de l'électrolyte traditionnel 8YSZ.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- Trouver de nouveaux matériaux conducteurs ioniques présentant des performances équivalentes à 8YSZ.

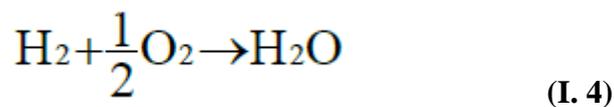
Concernant les électrodes, il semble incontournable de remplacer les matériaux d'électrode traditionnels et plus particulièrement le matériau de cathode pour lequel les surtensions résultant de l'abaissement de la température de fonctionnement limitent fortement les performances de la pile [40].

## I.3.2. Présentation générale des piles à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)

Les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC) sont les piles à combustible (PAC) les plus prometteuses dans la mesure où leur fonctionnement à haute température (700 – 1000°C) permet la cogénération. Leur rendement électrique est de l'ordre de 40%. Couplées à des turbines à gaz avec un alternateur, le rendement de l'ensemble atteint 60% et 70% si les gaz sont pressurisés à l'entrée de la pile. Leur puissance peut aller de 10 kilowatts à quelques mégawatts [41].

## I.3.3. Principe de fonctionnement et composants

Le principe de fonctionnement d'une SOFC est illustré sur la **Fig.I.5**. La réduction électrochimique de l'oxygène à la cathode conduit à la formation d'ions oxyde qui diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique pour atteindre le matériau d'anode où se produit l'oxydation électrochimique du combustible (hydrogène ou hydrocarbure) avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur. La réaction globale est la suivante :



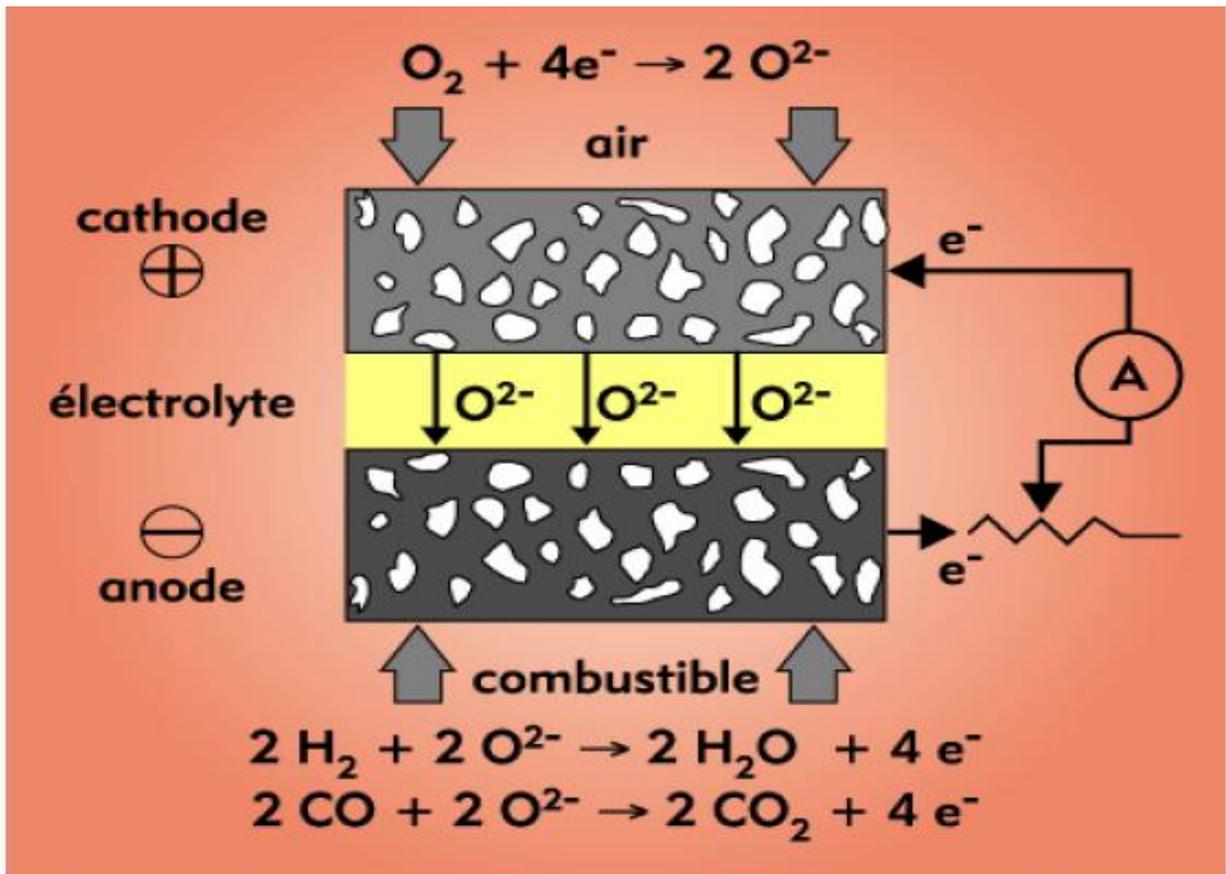


Fig I.5 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une pile à combustible

### I.3.3.1. L'électrolyte :

L'électrolyte doit être un matériau dense afin de séparer les gaz combustible et comburant. Il doit être conducteur ionique pour permettre la migration des ions oxyde  $O^{2-}$  de la cathode vers l'anode tout en étant isolant électronique afin d'empêcher les court-circuits entre les électrodes. Le cahier des charges couramment admis pour le matériau d'électrolyte est le suivant:

- ✓ Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde  $O^{2-}$  de l'ordre de  $0,1 S.cm^{-1}$  à  $900^{\circ}C$ ,
- ✓ Etre stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ( $10^{-20} < p_{O_2} < 0,2 atm$ ),
- ✓ Etre stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile,
- ✓ Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques,

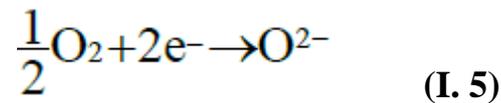
## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

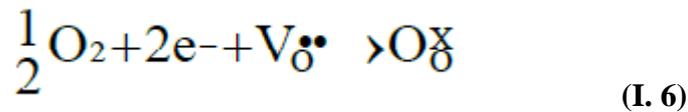
- ✓ Posséder un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants de la pile.

### I.3.3.2. La cathode:

La cathode est le siège de la réduction de l'oxygène.



Elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions  $\text{O}^{2-}$  grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux est appelé point triple ou triple contact (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais). Ce processus est schématisé sur la figure I.6 et peut être résumé par la réaction (3) selon la notation de Kröger et Vink [42]).



où :

$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  : représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte ,

$\text{O}_{\text{O}}^{\times}$  : un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

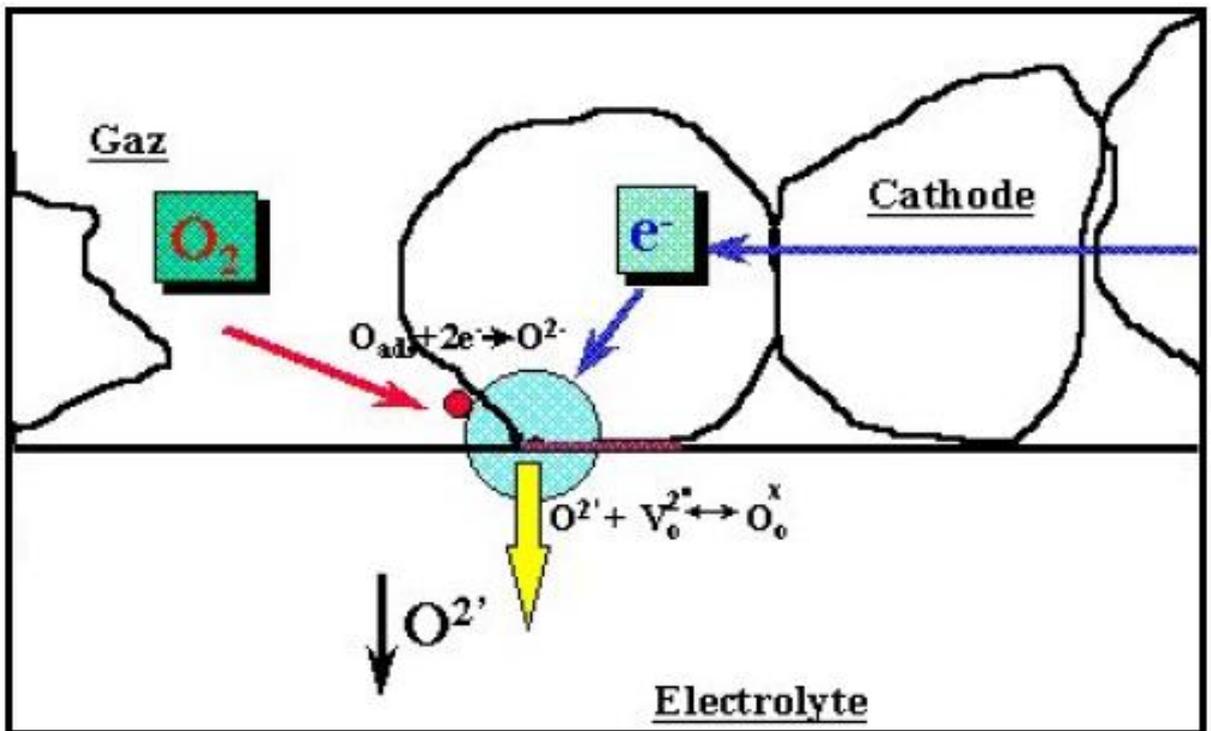


Fig I.6: Point triple (TPB)

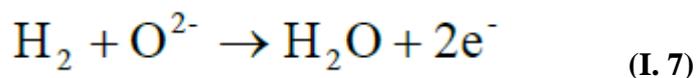
Le cahier des charges généralement admis pour le matériau de cathode est le suivant:

- ✓ Avoir une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S.cm-1 à 900°C,
- ✓ Etre stable chimiquement sous air,
- ✓ Avoir de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène (I. 5),
- ✓ Avoir une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres composants de la pile.

Les manganites de lanthane dopés strontium ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , LSM) [43] sont les matériaux de cathode conducteurs électroniques les plus utilisés ( $\sigma = 200 \text{ S.cm}^{-1}$  à 900°C).

### I.3.3.3. L'anode :

L'anode est le siège de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions  $\text{O}^{2-}$  provenant de l'électrolyte.



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

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- ✓ Présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S.cm<sup>-1</sup>,
- ✓ Etre stable chimiquement jusqu'à des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10<sup>-20</sup> atm,
- ✓ Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction (I. 7),
- ✓ Avoir un coefficient de dilatation compatible avec celui des autres composants de la pile.

Une conductivité électronique élevée associée à la nécessité d'opérer sous atmosphère réductrice contraint à l'utilisation d'un métal comme anode. Différents métaux ont été envisagés tels que Ni [44,45], Pt [45] ou Ru. Setoguchi et al. [46] ont étudié l'activité électrochimique de Ni, Co, Fe, Pt, Mn et Ru et ont trouvé que le nickel présentait la meilleure activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

Une pile SOFC fonctionne classiquement à haute température (900-1000°C) afin d'obtenir une conductivité ionique suffisante dans l'électrolyte classique de 8YSZ. Cependant, utiliser de telles températures pose de nombreux problèmes tels que l'instabilité chimique ou le vieillissement prématuré des matériaux céramiques ainsi que le coût prohibitif des matériaux d'interconnexion.

## **I.3.4. Les différents types des piles à combustible [47]:**

Les piles à combustible sont généralement classifiées par le type d'électrolyte utilisé. Une exception dans cette classification est la pile de type DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) qui est en fait une PEMFC, mais utilisant comme carburant du méthanol qui est directement envoyé à l'anode. Une autre caractéristique utilisée pour classifier les piles à combustible est leur température de fonctionnement, on distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température. Les piles à basse température sont les piles alcalines ou AFC (*Alkaline Fuel Cell*), les piles à membrane échangeuse de protons ou PEMFC, les piles à méthanol direct ou DMFC et les piles à acide 4 phosphorique ou PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*). Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000 °C. Deux types ont été développés, soit les piles à carbonates fondus ou MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) et les piles à oxyde solide ou SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Le tableau.I.1 récapitule les différents types de piles avec leurs caractéristiques respectives.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
<i>Électrolyte</i>	Solution KOH	Membrane à échange de protons	Membrane à échange de protons	Acide phosphorique	Mélange de $\text{Li}_2\text{CO}_3$ et de $\text{KCO}_3$ fondu dans une matrice $\text{LiAlO}_2$	Oxyde de zircon stabilisé $\text{ZrO}_2$ et yttrium $\text{Y}_2\text{O}_3$
<i>Type de charge transférée</i>	$\text{OH}^-$	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{O}^{2-}$
<i>Température de fonctionnement (en °C)</i>	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	600-1 000
<i>Combustible</i>	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$	Méthanol	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$ produit à partir d'hydrocarbures	$\text{H}_2$ et CO produit à partir d'hydrocarbures
<i>Oxydant</i>	$\text{O}_2$	Air	Air	Air	Air	Air

**Tableau.I.1:** Comparaison des différents types de piles à combustible.

## I.3.5. Processus thermodynamiques et électrochimiques

La première étape dans la compréhension du fonctionnement d'une pile à combustible, est de définir ses performances idéales. Une fois les performances idéales déterminées, on pourra déduire et calculer les pertes pour décrire le fonctionnement réel. La section suivante est une description des phénomènes thermodynamiques qui caractérisent les performances idéales. On s'intéressera ensuite aux performances actuelles des piles à combustible.

### I.3.5.1. Performances idéales :

Les performances idéales d'une pile à combustible dépendent des réactions électrochimiques qui ont lieu entre les différents combustibles possibles et l'oxygène.

Pour pouvoir atteindre des rendements suffisants, les piles à combustible à faible température (PEMFC, AFC, PAFC) requièrent l'utilisation de métaux nobles pour l'électro catalyse à l'anode et à la cathode. L'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) est le seul combustible acceptable pour ce type de piles. Pour les piles à haute température de fonctionnement (MCFC et SOFC), le choix du combustible, ainsi que des catalyseurs, est plus grand.

Le monoxyde de carbone (CO) est un poison pour les métaux nobles tel que le platine dans les piles à basse température, mais il sert en revanche à l'oxydation de l'hydrogène dans les piles à combustible à haute température où les catalyseurs sont à base de métaux non nobles tels que le nickel (Ni).

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

On peut remarquer que H<sub>2</sub>, CO et CH<sub>4</sub> sont susceptibles de subir une oxydation à l'anode. Mais actuellement une part très faible de l'oxydation du CO et du CH<sub>4</sub> est utilisée.

Les performances idéales d'une pile à combustible, qui sont définies par le potentiel de Nernst, représentent la tension de la pile (**Tableau .I. 2**). L'équation de Nernst fournit une relation entre le potentiel standard idéal ( $E_0$ ) et le potentiel idéal à l'équilibre pour d'autres conditions de température et de pression.

Donc une fois le potentiel aux conditions standard connu, on peut déterminer la tension pour n'importe quelles conditions de température et de pression en utilisant cette équation.

En accord avec l'équation de Nernst pour la réaction de l'hydrogène, le potentiel idéal d'une pile à une température donnée peut être augmenté en augmentant la pression des réactifs. Et on observe en effet des améliorations dans les performances des piles à haute pression.

La réaction entre l'hydrogène et l'oxygène produit de l'eau, mais lorsque le combustible utilisé contient du carbone, du dioxyde de carbone est aussi produit. Pour les MCFCS, le dioxyde de carbone est nécessaire à la réaction à la cathode pour maintenir une concentration en CO<sub>2</sub> constante dans l'électrolyte.

Le CO<sub>2</sub> étant produit à l'anode et consommé à la cathode dans les MCFCS, et les concentrations à l'anode et à la cathode n'étant pas nécessairement égales, l'équation de Nernst doit inclure les pressions partielles du CO<sub>2</sub> à chaque électrode.

Réaction	Equation de Nernst
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \left[ \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) + \ln \left( \sqrt{P_{O_2}} \right) \right]$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 + CO_{2(c)} \rightarrow H_2O + CO_{2(a)}$	$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \left[ \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} P_{CO_2}^a \right) + \ln \left( \sqrt{P_{O_2}} P_{CO_2}^c \right) \right]$
$\frac{1}{2} O_2 + CO \rightarrow CO_2$	$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \left[ \ln \left( \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right) + \ln \left( \sqrt{P_{O_2}} \right) \right]$
$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow 2 H_2O + CO_2$	$E = E^0 + \frac{RT}{8F} \left[ \ln \left( \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2O}^2} P_{CO_2} \right) + \ln \left( P_{O_2}^2 \right) \right]$

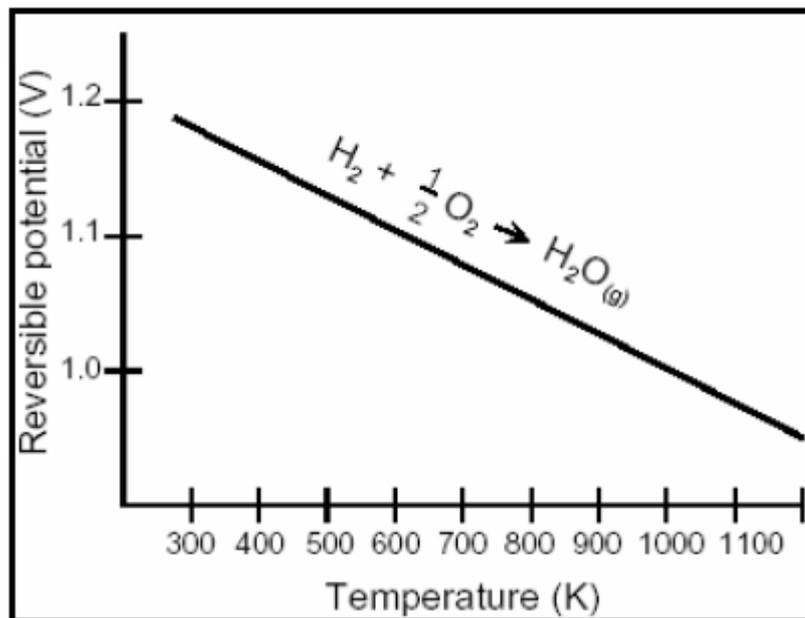
**Tableau .I.2 :** Potentiel de Nernst associé à chaque réaction.

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La différence de potentiel théorique dans les conditions standard ( $E^0$ ), entre le potentiel d'une électrode à oxygène et celui d'une électrode à hydrogène est de 1.23 V en circuit ouvert lorsque l'eau est produite sous forme liquide et de 1.18 V pour la formation de vapeur d'eau.

La force électromotrice peut également être exprimée comme la variation d'énergie libre lors de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène. On montrera plus tard que la variation d'énergie libre augmente lorsque la température de la pile décroît et que le potentiel idéal d'une pile est proportionnel au changement de l'énergie libre standard.

La figure (**Fig. I. 7**) montre la relation entre le potentiel standard ( $E_0$ ) et la température. La figure montrant le potentiel pour les piles à haute température, le potentiel correspond à une réaction où l'eau est produite sous forme gazeuse.



**Fig.I.7** : Évolution du potentiel en fonction de la température.

### I.3.5.2. Optimiser le groupe électrogène autour de la pile

Particulièrement adaptée au véhicule électrique, la pile à combustible sera le maillon central d'un système électrogène d'autant plus complexe qu'il intégrerait la production d'hydrogène à bord. Dans la chaîne de traction du véhicule électrique, la pile à combustible se situe dans la partie appelée «source d'énergie électrique» ou «groupe électrogène», elle est donc l'élément central. Ce groupe se situe entre le réservoir de combustible et la partie motorisation de la chaîne de traction, composée du groupe motopropulseur (moteurs électriques) et de la transmission.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Une source d'énergie à pile à combustible est un ensemble complexe dont la fonction de base est la conversion d'une énergie de combustion en énergie électrique, réalisée au sein d'un réacteur électrochimique.

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, la pile est constituée d'un empilement de convertisseurs élémentaires ou «stacks» mis en série électriquement pour atteindre des tensions utilisables (quelques dizaines à quelques centaines de volts). Dans une pile à membrane échangeuse de protons, le combustible est l'hydrogène et le comburant l'oxygène, en général prélevé dans l'air ambiant, le produit de la réaction chimique étant l'eau. Tous ces éléments nécessitent des équipements particuliers dont l'intégration doit être optimisée. C'est également le cas de l'énergie délivrée par la réaction, transformée en énergie électrique ou en chaleur.

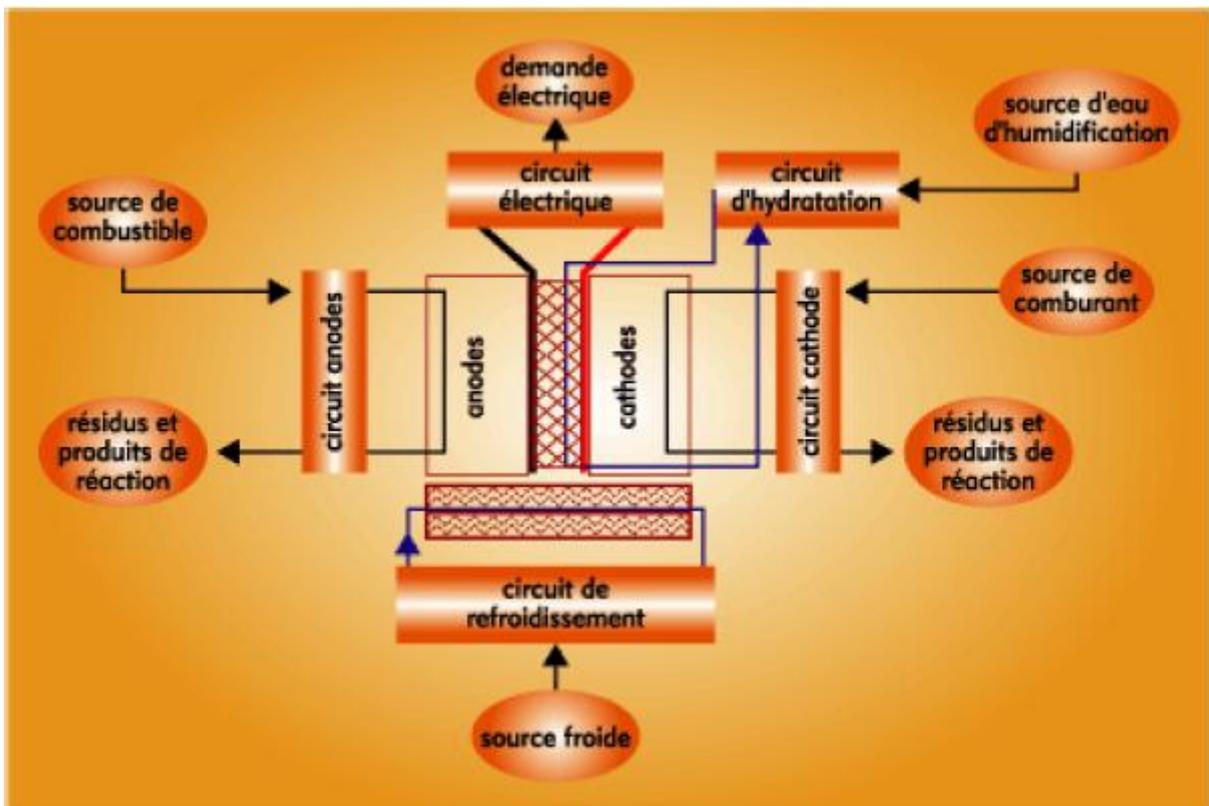


Fig. I.8 : Schéma fonctionnel d'un groupe électrogène à pile à combustible.

## I.3.6. Les applications des piles à combustible

Les marchés potentiels des piles à combustible apparaissent aujourd'hui multiples, ils sont généralement classés en trois grandes familles d'application: portables, stationnaires et transport.

## **I.3.6.1. Les applications portables**

Cette famille inclut essentiellement le téléphone mobile et l'ordinateur portable. Ces deux applications connaissent une très forte croissance. La solution qui fait l'objet de recherches importantes, essentiellement aux États-Unis, est une pile à combustible chargeant une petite batterie qui assure mieux l'apport d'énergie lors des pics d'émission.

## **I.3.6.2. Les applications stationnaires**

Compte tenu de la déréglementation du secteur électrique et des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique.

## **I.3.6.3. Les applications transport**

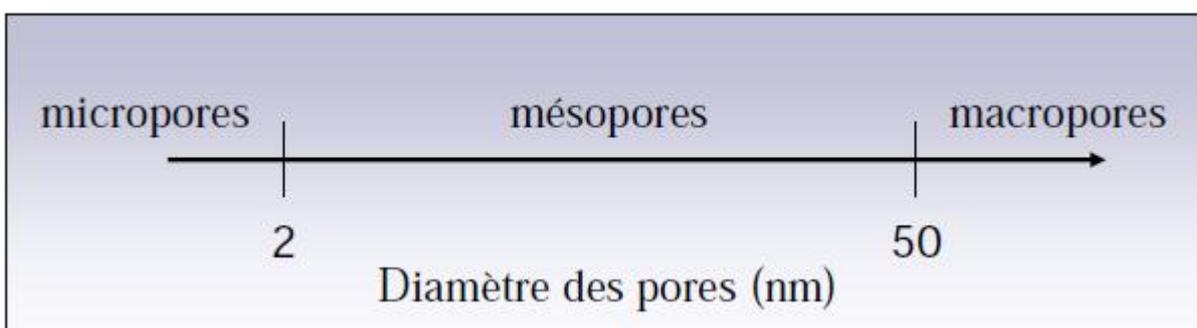
Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles assez différentes dans leurs besoins, suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd.

## **I.4. Les milieux poreux :**

### **I.4.1. Description générale :**

Les milieux poreux sont des matrices solides possédant des espaces vides interconnectés ou non à travers lesquels un fluide peut s'écouler. Les cavités, canaux ou interstices qui constituent ces milieux sont appelés pores et sont par définition plus profonds que larges. L'accessibilité d'un fluide au milieu poreux va dépendre de la taille des pores qui peut être classée, d'après les recommandations prévues par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), en trois catégories [48] (**Fig .I.9**)

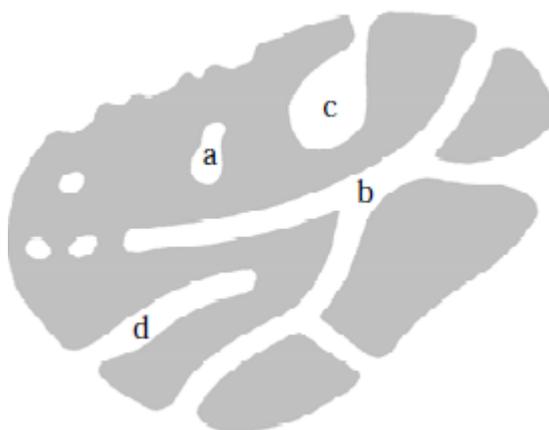
## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



**Fig .I .9 :** Classification des pores en fonction de leur taille

A l'intérieur d'un solide, plusieurs types de pores, se différenciant par leur capacité à accueillir un fluide, peuvent coexister (**Fig. 1.10**) : parmi eux, les pores fermés (*a*), isolés de leurs voisins et les pores ouverts (*b*, *c*, *d*), qui communiquent avec la surface externe des grains. L'observation des milieux poreux montre aussi que les pores se distinguent par leur forme qui peut être (pour ne citer que quelques exemples) cylindrique (*b*, *d*), sphérique, en fente ou en bouteille (*c*).

La description d'un milieu poreux peut s'avérer relativement complexe car il existe généralement, au sein de la même structure, une distribution de la taille et de la forme des pores, qui peuvent eux-mêmes être interconnectés ou non.



**Fig.1.10 :** Représentation schématique de la coupe transversale d'un milieu poreux [49]

La découverte de nouveaux matériaux poreux, au moyen du contrôle de leurs propriétés et de l'élaboration des techniques permettant leur caractérisation, n'a fait qu'accroître leurs applications dans des domaines variés [50, 51, 52, 53]. En effet, dans le domaine industriel, les milieux poreux peuvent être utilisés dans les procédés d'adsorption pour le piégeage de molécules, de séparation où ils agissent comme des tamis moléculaires (dépollution des eaux,

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

séparation de gaz dans les gisements), ou encore dans les procédés de catalyse (craquage de molécules en pétrochimie).

Les matériaux poreux tiennent également une place importante dans le domaine médical et pharmaceutique où ils permettent l'encapsulation de principes actifs et la restitution ciblée de médicaments.

Pour qu'un milieu poreux soit attractif, la taille de ses pores doit pouvoir être modulée ou encore présentée une certaine homogénéité selon l'utilisation voulue, ce qui explique que la plupart des matériaux poreux soient généralement obtenus par voie de synthèse chimique.

## **I.4.2. Adsorption-désorption d'azote**

La caractérisation des paramètres texturaux repose généralement sur les techniques d'adsorption de gaz. L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). Deux mécanismes d'adsorption existent : la physisorption qui est un phénomène exothermique et réversible, caractérisé par des forces faibles de type Van der Waals et la chimisorption, qui est un processus irréversible impliquant la formation d'une liaison chimique covalente [48].

La texture des milieux poreux est identifiée par adsorption-désorption physique du diazote à sa température de liquéfaction (77K) à la surface du solide, préalablement dégazé (afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO<sub>2</sub>). L'expérience conduit à l'obtention d'isothermes d'adsorption dont l'allure va dépendre de l'adsorbat, de l'adsorbant et des interactions entre le gaz et la surface du solide.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

## REFERENCES

- [1] V.M. Goldschmidt, *matemot Naturuid, Klass, N°2* (1926)
- [2] E.J.Baran , P.J.Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) 11.
- [3] P.M.Raccach ,J.B.Goodenough, *Phys.Rev.* 155 (1967) 932.
- [4] S.Geller , E.A.Wood, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 563.
- [5] O.MDller , R.Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [6] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988) 51.
- [7] T. Nakamura, M. Misono , Y. Yoneda, *Bull. Chem. Sot. Jpn.* 55 (1982) 394.
- [8] T. Nitadori , M. Misono, *J. Catal.* 93 (1985) 459.
- [9] K. Sakata, T. Nakamura, M. Misono , Y. Yoneda, *Chem. Lett.* 9 (1979) 273.
- [10] T. Nitadori, S. Kurihara , M. Misono, *J. Catal.* 98 (1986) 221.
- [11] H.M. Zhang, Y. Teraoka , N. yamazoe. *J. Mat. Sci. Lett.* 8 (1989) 995.
- [12] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika , L.E. Trimble, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 272 (1976) 3.
- [13]R.J.H. Voorhoeve, *Advance Materials in Catalysis*, Academic Press, New York(1977) 129. 35
- [14] Y. Moro-oka , W. Ueda. *Shokubai(Catalyst)* 25 (1983) 271.
- [15] H. Arai, T. Yamada. K. Eguchi , T. Seiyama. *Appl. Catal.* 26 (1986) 265.
- [16] T. Mizuno and M. Misono, *Shokubai (Catalyst)* 31 (1989)241.
- [17] T.Nakamura, M.Misono, Y.Yoneda, *J.Catal* 83(1983)151.
- [18] Y. Teraoka, S. Furukawa, N. Yamazoe , T. Seiyama, 85 (1985) 1529.
- [19] D.W-Johnson, P.K. Gallagher, F. Schrey, W.W-Rhodes. *Am. Ceram. Sot. Bull.* 55 (1976)520.
- [20] K.S. Chan, J.Ma, S.Jaenicke, G.K.Chuah, *Appl.Catal.A*, 107(1994) 201.
- [21] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki. *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 1882.
- [22]T. Nitadori, M. Muramatsu , M. Misono, *Bull. Chem. SOC. Jpn.* 61 (1988) 3831
- [23] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki , M. Misono, *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 4031.
- [24] T. Nakamura, M. Misono , Y. Yoneda. *Chem. Lett.* 81 (1981) 1589.
- [25] T. Seiyama, N. Yamazoe , K. Eguchi. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 24 (1985) 19.
- [26] Y.Z-Steenwinkel, J.Beckers, A.Bliek, *Appl.Cataly A* 235(2002)79.
- [27] H.M. Zhang, Y. Teraoka , N. Yamazoe, *J. Surf. Sci. Sot. Jpn.* 8 (1987) 23.
- [28] T. Nitadori, T. Ichiki , M. Misono, *Bull. Chem. Sot. Jpn.* 61 (1988) 621.
- [29] O.Parkash, P.Ganguly, G.R.Rao, *Mat.Res.Bull* 9(1974)1173.
- [30] K. Tabata , S. Kohiki, *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 3781.

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

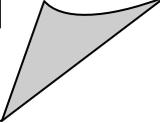
- [31] C.Oliva, L.Forni, A.Ambrosio, F.Navarrini, A.Stepanov, *Appl.Catal.A* 205(2001).
- [32] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki. *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 3037.
- [33] Y. Teraoka, N. Yamazoe, T. Seuyama, *J. Surf. Sci. Sot. Jpn.* 9 (1988) 41-46.
- [34] K. Tabata, S. Kohiki, *J. Mat. Sci. Lett.* 6 (1987) 1030-1032.
- [35] T. Nakamura, M. Misono, T. Uchijima, Y. Yoneda, *Nippon Kagaku Kaishi* (1980)1679.
- [36] E.A. Lombardo, K. Tanaka, I. Toyoshima, *J. Catal.*, 80 (1983) 340.
- [37] J.O. Petunchi, M.A. J.A. Marcos, E.A. Lombardo, *J. Catal.*, 70 (1981) 356.
- [38] M. Crespin, U.K. Hall, *J. Catal.*, 69 (1981) 359.
- [39] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, *Ann. New York Acad. Sci.*, 272 (1976).
- [40] A. Brisses, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble I, U.F.R de CHIMIE, 2006.
- [41] M. Dokiya, T.F. Fuller, A. Hamnett, T. Iwasita, K.V. Kordesch, A.B. LaConti, G. Sandstede, G.G.Schere, J.R. Selman et H. Yokokawa, *Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications*, Ed. W. Vielstich A. Lamm et A.H. Gasteiger, 1, (2004).
- [42] F.A. Kröger et H.J. Vink, *Solid State Physics*, Ed. F. Seitz et D. Turnbull, 307, Academic Press,(1956).
- [43] A. Hammouche, E. Siebert et A. Hammou, *Material Research Bulletin*, 24, p.367, (1989).
- [44] S. Murakami, Y. Akiyama, N. Ishida, T. Yasuo, T. Saito et N. Furukawa, *SOFC II*, Luxembourg, Commission of the European Communities, Ed. F. Grosz, P. Zegers, S.C. Singhal et O.Yamamoto, p.561.(1991),
- [45] S.P. Jiang, H. Sasaki, S. Ootoshi, A. Kajimura et M. Ippommatsu, *Solid State Ionics*, 62, p.125.(1993),
- [46] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi et H. Arai, *Journal of Electrochemical Society*, 139,p.2875, (1992).
- [47] K. Kordesch et G. Simader, *Fuels Cells and Their Applications*, ed VCH (1996).
- [48] D.H. Everett, *IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem.*, 31(1972)577-638.
- [49] J. Rouquérol, D. Avnir, C.W.Fairbridge, D.H.Everett, J.H.Haynes, N.Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, Unger K.K, *Recommendations for the Characterization of Porous Solids, Pure Appl. Chem.*, 66(1994)1739-1758

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [50] A. Taguchi, F. Schüth, Ordered Mesoporous Materials in Catalysis, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 1-45
- [51] P. Kumar, V.V. Gulians, Periodic Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials: Applications in Membrane Separations and Adsorption, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 132(**2010**)1-14
- [52] S. Wang, Ordered Mesoporous Materials for Drug Delivery, *Micropor. Mesopor. Mater.* 17(**2009**)1-9
- [53] M.W.Ackley, S.U.Rege, H.Saxena, Application of Natural Zeolites in the Purification and Separation of Gases, *Micropor. Mesopor. Mater.* 61(**2003**) 25-42.

**CHAPITRE II :**  
**MÉTHODES DE**  
**SYNTHÈSE ET**  
**TECHNIQUES DE**  
**CARACTÉRISATION**



# CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

## II.1. LES DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE DES POUDRES :

Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories :

- La synthèse par la méthode solide,
- La synthèse par la méthode liquide ou chimique.

### II.1.1. Synthèse par la voie solide « Mélangeage-broyage » :

L'opération de mélange permet l'homogénéisation de la préparation. Elle combine une désagglomération puis un mélange intime des constituants. Le broyage permet d'affiner la gaussienne de répartition de la taille des grains et de la déplacer vers une taille moyenne plus petite de l'ordre du micron. Une taille réduite de grains et une surface spécifique élevée sont recommandées si l'on veut avoir une grande réactivité et une densification élevée du produit [1].

En effet, lorsque l'action mécanique divise une particule en deux par exemple, il y a création de nouvelles surfaces, ce qui augmente la surface de contact et donc de réaction au cours du frittage.

En revanche, si le matériau final doit être poreux, il est souhaitable d'avoir une taille de grain élevée et une surface spécifique faible.

Comme dans la plupart des broyages effectués aux laboratoires, l'attrition est la technique la plus utilisée. L'appareil utilisé est une attrition (**Fig.II.1**). Il se compose d'un moteur électrique entraînant la rotation d'une tige verticale comportant plusieurs axes perpendiculaires. Cette tige, recouverte de téflon pour éviter toute pollution métallique, tourne à l'intérieur d'un récipient en téflon également.

Le broyage est assuré grâce à l'addition de billes de zircone ( $ZrSiO_4$ ), de diamètre environ 1,5 mm dans le récipient, en quantité telle que les billes surnagent à la surface du bûcher pendant le broyage : lorsque la tige est mise en rotation, les billes sont animées d'un mouvement de rotation sur elle mêmes, d'un mouvement de rotation de l'ensemble dans le même sens que celui de l'axe, et d'un mouvement de convexion lent du haut vers le bas et du bord vers le centre.

Tous ces mouvements soumettent les particules solides à des contraintes de cisaillement, de frottement et de compression qui vont réduire leurs tailles jusqu'à l'obtention d'une

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

granulométrie faible et homogène. Cette méthode de broyage met en œuvre de fortes énergies [2, 3] Ce qui la rend plus efficace vis à vis des méthodes plus classiques utilisant de grosses billes et des jarres ou des pulvérisâtes traditionnelles. En plus, elle peut aussi dans certains cas permettre de travailler avec des quantités plus conséquentes. Même s'il est bien connu que l'efficacité du broyage dépend de plusieurs paramètres dont le temps de broyage, la vitesse, etc. Il faut aussi garder à l'esprit, que l'usure des billes de broyage peut soulever d'autres problèmes notamment celui de la pollution du mélange.

A la fin du mélange-broyage, la barbotine est récupérée après séparation des billes à l'aide d'un tamis dans un grand plat en porcelaine afin d'éviter la ségrégation par sédimentation lors du séchage sous épi radiateur infrarouge. Une fois séchée, la poudre est récupérée et désagglomérée manuellement dans un mortier.

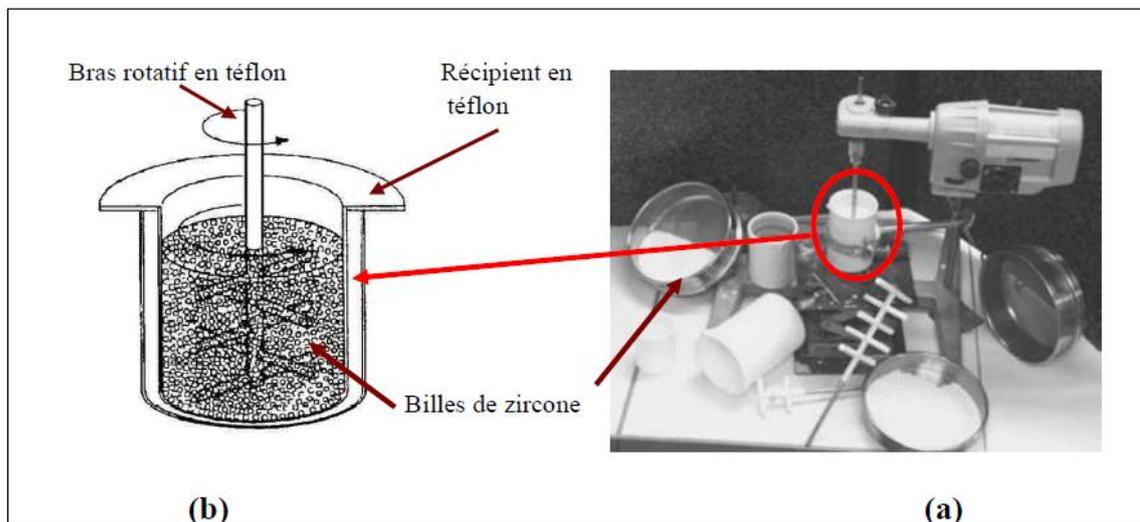


Fig II. 1: (a) Photographie de l'attrition ; (b) Schéma de bol d'attrition

### II.1.2. Synthèse par voie liquide ou chimique :

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

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

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

#### I.1.2.1. Co précipitation d'oxalates et d'hydroxydes :

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

Cette technique est la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes [4]. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilité par effet d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et/ ou de dioxydes [5-7]. Ce procédé de synthèse a été développé par L. Eyraud & al [8, 9]. Son principe repose sur la coprécipitation en milieu basique d'espèces solubles dans l'eau.

### I.1.2.2. Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou d'hydroxyde [10-12]. Typiquement, la réaction se produit vers 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa. La synthèse hydrothermale de poudres céramiques possède deux avantages principaux : l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses. Ce procédé est très utilisé pour la synthèse des poudres de PZT.

### I.1.2.3. Procédé sol- gel :

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par le chimiste français Jacques-Joseph Ebelmen, qui décrivit dès 1845, (lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845), la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide : « Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide ». Cependant, le commencement de la polymérisation sol-gel date des années 1930 avec l'utilisation pour la première fois, par la firme allemande Schott<sup>10</sup>, d'un procédé sol-gel pour fabriquer des récipients en verre.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce «sol», par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé «gel». Le principe de base du procédé sol-gel consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution, par transformation de ces dernières en phase liquide en une phase solide par un ensemble de

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

réactions chimiques (d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ». Un traitement thermique est ensuite nécessaire à la densification et à l'obtention du matériau inorganique selon l'application envisagée.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique (les couches optiques et protectrices [13-17]) ou électro-optiques [18] , les guides d'onde optiques [19, 20], l'électronique [21, 22], les biomatériaux[23, 24], les membranes [25], les matériaux ferroélectriques [26], supraconducteurs [27], les capteurs [28]et les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée[28].

De toutes les méthodes présentées, la synthèse sol-gel sera utilisée pour préparer toutes les compositions de  $\text{CaTiO}_3$  pure et substituées. Pour cette raison, une partie de ce chapitre sera dédiée à ce procédé.

### **a. Principes physicochimiques de méthode sol-gel :**

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

#### **a.1 Les précurseurs**

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques (appelés aussi organométalliques) de formules générale  $\text{M}(\text{OR})_n$  où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type  $(-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ . Ils peuvent être d'une très grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques.

L'utilisation de précurseurs de type alcoxyde a fait l'objet d'un grand nombre d'études et a présenté un intérêt considérable pour la préparation des oxydes dès les années 50 [30]. Ces

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

précurseurs seront utilisés dans le cadre de ce travail. Les propriétés chimiques des composés organométalliques sont largement décrites par Bradley et al. [31].

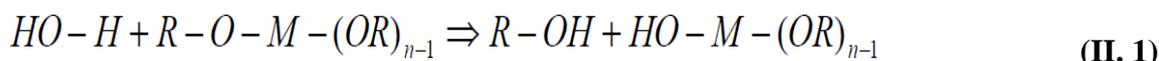
La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes des métaux ont été largement étudiés, par divers auteurs [32], parmi eux Bradley [33] et Mehrotra[34-36]. C'est pourquoi, il ne sera rappelé que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution.

### a.2 Mécanismes réactionnels[40-37]

La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoxy électro-attracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux insaturations de coordinance. Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

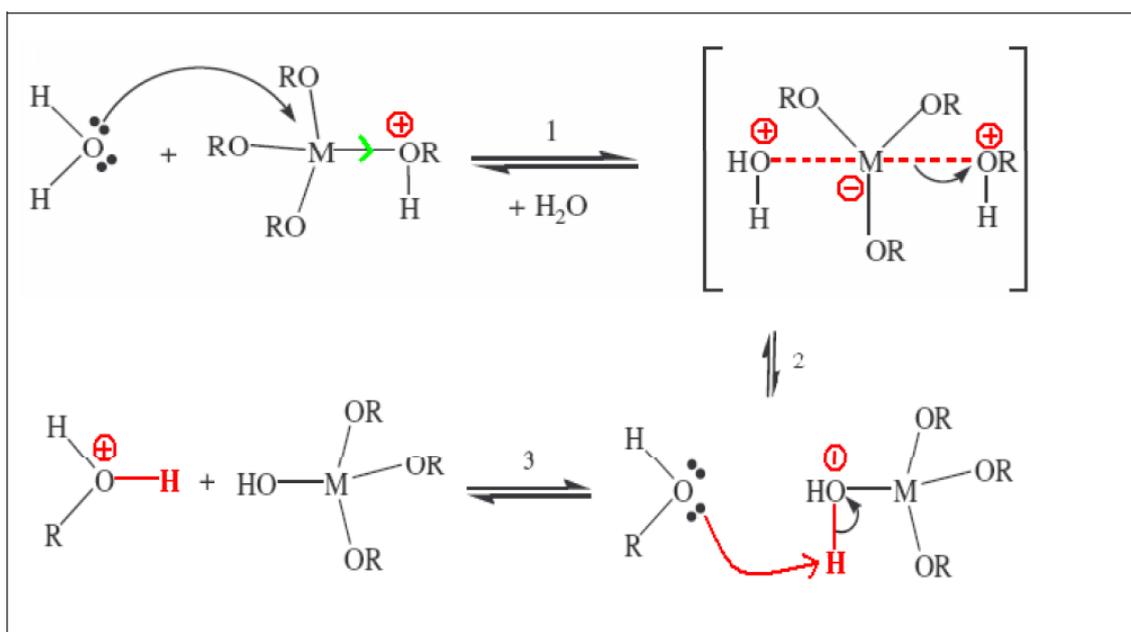
- **L'hydrolyse**

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles :



Le mécanisme réactionnel est une substitution nucléophile du type SN2 d'un ligand -OH à un ligand -OR [38], la figure II-2 montre les étapes d'hydrolyse pour un alcoxyde métallique; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (R-OH) (étape 3). La vitesse de la substitution nucléophile dépend d'une part de l'insaturation de coordination du centre métallique M dans l'alcoxyde, qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N de l'atome métallique dans l'oxyde et son état d'oxydation z. Plus (N-z) est élevé, plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est faible, plus grande est la capacité du proton à être transféré dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION



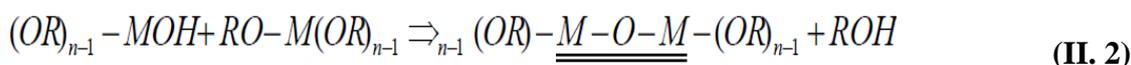
**Fig II.2:** Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques

- **La condensation:**

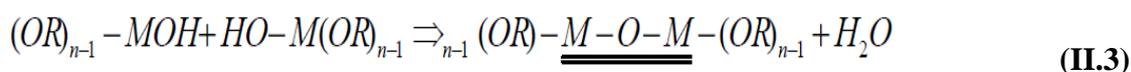
Les groupements  $-OH$  générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont, au cours de la condensation par les mécanismes d'alcoxolation ou l'oxolation [38], entraîner la création des ponts M-O-M.

L'alcoxolation est une réaction dans laquelle une molécule d'alcool est éliminée lors de la condensation. Il en résulte la formation de ponts « oxo » entre deux atomes métalliques (liaison M-O-M).

Le mécanisme réactionnel est identique à celui de l'hydrolyse en remplaçant le proton (H) par un atome métallique (M).



L'oxolation suit le même mécanisme que l'alcoxolation mais, le groupe R de la molécule partante est un proton. On aura donc élimination d'une molécule d'eau : condensation par déshydratation.



## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance.

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel. La réactivité chimique des alcoxydes augmente avec la charge positive de l'atome métallique  $\delta_M$  et de l'aptitude du métal à augmenter sa coordinance et donc à former des oligomères.

Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

### **b.1 Nature du centre métallique et des alcoxydes [41, 42] :**

La réactivité chimique des alcoxydes métalliques vis à vis de l'hydrolyse et de la condensation dépend de la charge partielle  $\delta^+$  de l'atome métallique et de sa capacité à augmenter son nombre de coordination  $N$  [43]. En général, la réactivité des alcoxydes est inversement proportionnelle à leur électronégativité. En conséquence, les alcoxydes des métaux de transition sont plus réactifs compte tenu de leur faible électronégativité (sensibles aux attaques nucléophiles) et à l'insaturation de coordinance qui donne naissance à des intermédiaires réactionnels [43].

Cependant, ces alcoxydes réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau.

La nature du groupe alkyl ( $-C_nH_{2n-1}$ ): influence la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation. Divers auteurs ont observé que lorsque l'encombrement stérique du groupe alkyl augmente, l'hydrolyse devient plus lente [44, 45]. En général la coordinance du métal diminue lorsque l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente [36].

### **b.2 La température :**

Est le premier paramètre à considérer, il intervient dans toute réaction chimique. Dans le cas du procédé sol-gel, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides

### **b.3 Le taux d'hydrolyse :**

C'est le paramètre essentiel du procédé sol gel, car les étapes de gélification ou/et de précipitation sont fortement liées à la quantité d'eau rajoutée lors de l'hydrolyse. Une quantité importante de groupements OH- liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation [43]. Le taux d'hydrolyse est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle de l'alcoxyde métallique.

$$h = \frac{C_{H_2O}}{C_{M(OR)_4}} \quad (1)$$

### **b.4 Le solvant [46, 47]:**

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

A ces paramètres nous pouvons ajouter le pH du milieu [48-51], et le taux de complexation, dans le cas d'utilisations de complexants moléculaires (acide, acétylacétone...etc.) afin de diminuer la réactivité des alcoxydes des métaux de transition.

### **I.1.2.4. Méthode Freeze- drying (lyophilisation)[52]:**

Le procédé de lyophilisation est un procédé qui a été utilisé depuis des années dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire. Implique l'élimination du solvant (habituellement de l'eau) à partir d'un solide préalablement congelé par un procédé de sublimation à basse pression.

Cette technique est une méthode qui maintient l'homogénéité et la stœchiométrie des cations dans la solution initiale du produit final séché (précurseur). Calciner le précurseur à une température relativement basse à la phase cristalline ayant une taille de cristaux de dimensions réduites est obtenu.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

Procédé de précurseur lyophilisé a un certain nombre d'avantages par rapport à d'autres méthodes telles que sol-gel et la co-précipitation. Le procédé de co-précipitation peut être appliqué seulement lorsque tous les cations précipitent simultanément pour éviter des défauts d'homogénéité dans le produit final. Dans le procédé sol-gel de grandes quantités d'agent complexant et un agent de gélification est nécessaire pour éviter la précipitation des cations pendant le séchage et la formation du gel, de sorte que généralement avoir des traces de matière organique même à très haute température. Cette méthode nécessite un contrôle très précis de divers paramètres tels que la concentration des cations en solution, et le rapport de l'agent de complexation des cations, le taux d'évaporation du solvant et le pH de la solution à différentes étapes du processus. Tous ces paramètres influents sur le degré ou le précurseur et le produit final obtenu qui rend le procédé n'est pas facilement reproductible. Cependant, dans le procédé de lyophilisation les seuls paramètres à contrôler sont la concentration de cations et le pH de la solution.

### **a. Principes de lyophilisation :**

Le procédé de lyophilisation est effectué en trois étapes: précongélation, de séchage primaire et de séchage secondaire.

#### **a.1 La précongélation:**

La solution aqueuse contenant les cations métalliques sont dans les proportions stœchiométriques goutte à goutte congelés à l'aide d'un entonnoir d'addition sur un bécher rempli d'azote liquide ( $T_{eb} = 196 \text{ } ^\circ \text{C}$ ). L'azote liquide est continuellement agité avec une baguette de verre pour empêcher l'agglomération et de la fusion des gouttelettes de l'autre. Congélation de la solution est instantanée maintenir l'homogénéité et la stœchiométrie pour chaque gouttelette congelée (Figure II.3).

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

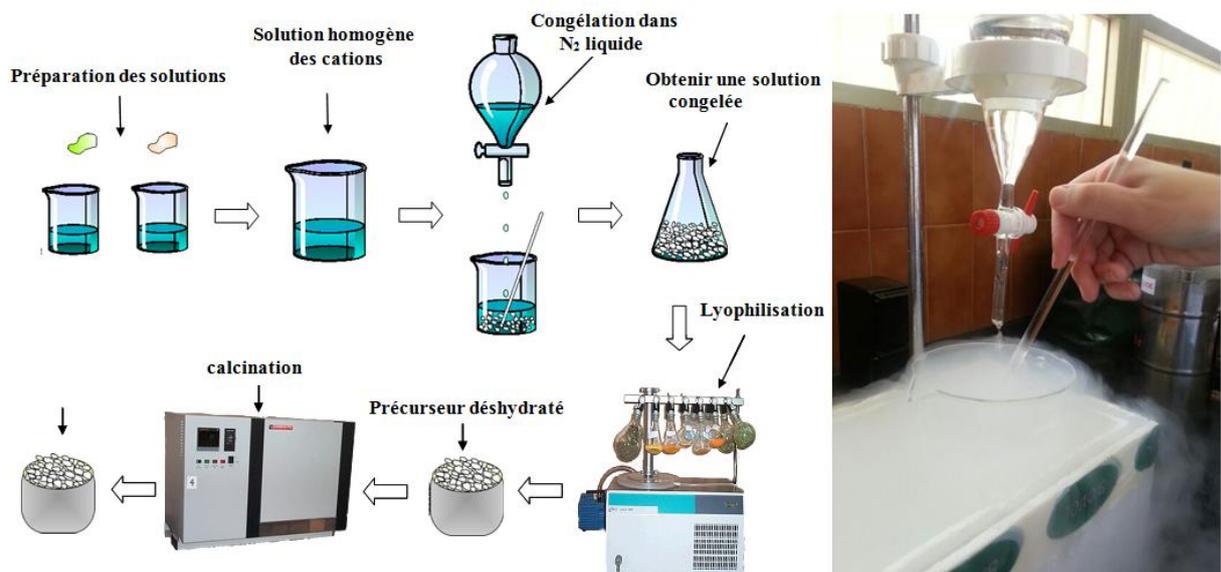


Fig. II.3: Etapes du procédé de lyophilisation

### a.2 Le séchage primaire et secondaire:

Dans le séchage primaire, le produit congelé doit être maintenu pendant environ 2 jours dans un ballon à moins que le point eutectique ( $\approx -40^{\circ}\text{C}$ ) et supérieure à la température du condenseur ( $\approx -55^{\circ}\text{C}$ ) température à laquelle tous les gaz condensables sont capturés. Le condenseur est placé entre l'échantillon congelé et la pompe pour empêcher que la vapeur d'eau atteigne la pompe à vide et l'endommager.

Dans le séchage secondaire de l'humidité résiduelle dans le produit sont éliminés, pour que la température du matériau soit élevée lentement à la température ambiante tandis que le processus de déshydratation est réalisé par lyophilisation. Dans le lyophilisateur utilisé ne fait pas de distinction entre le séchage primaire et secondaire parce que l'échantillon absorbe la chaleur de l'extérieur jusqu'à la température ambiante lentement.

La figure II.4 montre un diagramme de phase pour le procédé de lyophilisation pression-température. Gelé, puis la pression de l'échantillon est réduite en dessous du point triple de la ligne d'eau et la sublimation, de commencer le processus de séchage de sublimation. Le condenseur doit être à une température inférieure ( $20^{\circ}\text{C}$ ) à l'échantillon pour agir comme un piège pour les molécules d'eau.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

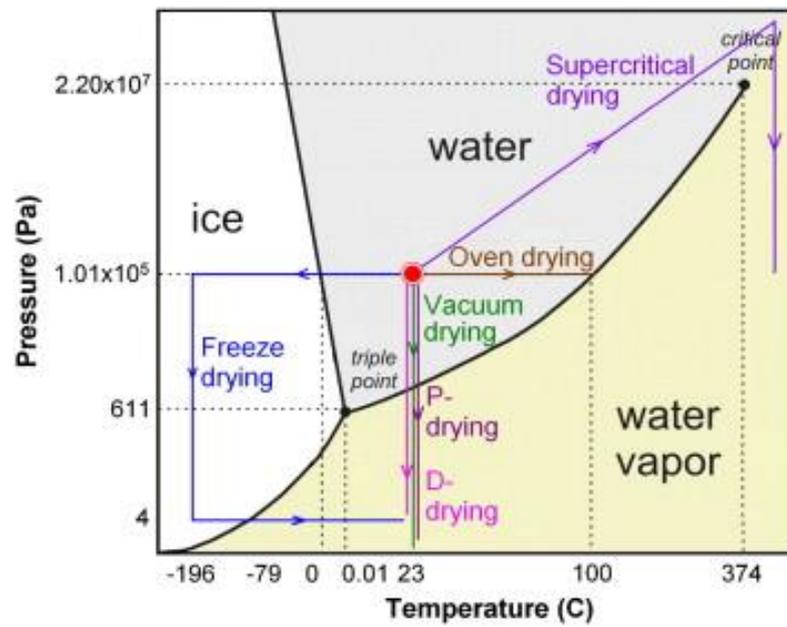


Fig. II. 4: Daigramme de phase montre le procédé de lyophilisation d'une solution aqueuse

# CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

## II.2. Techniques de caractérisation :

### II.2.1. Diffraction de rayons X sur poudres

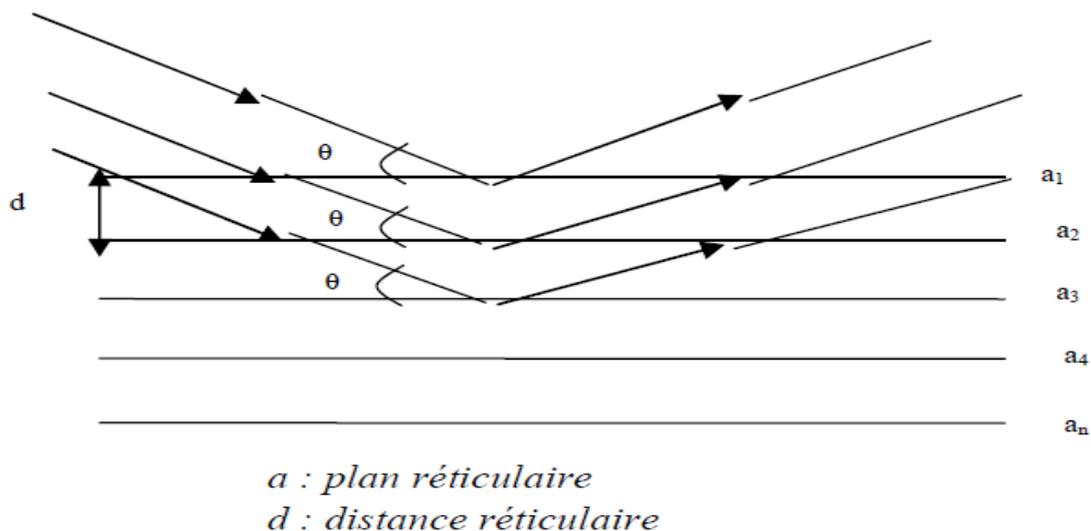
#### II.2.1.1. Principe de la méthode

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

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans ( $hkl$ ) sous un angle d'incidence  $\theta$  satisfaisant l'équation de Bragg, ce qui produit une réflexion de Bragg (**Fig.II.5**):

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

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



**Fig II. 5:** Principe de la loi de Bragg

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [53]: chambre Debye-Scherrer, chambre à focalisation (Seeman-Bohlin et Guinier) et diffractomètre de poudres en

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que l'enregistrement est effectué à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible.

### II.2.1.2. Appareil utilisé :

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type **D8 Advance Bruker AXS**, de l'**université de Biskra** et au **CNRSM (Bordj Cedria, Tunisie)**. Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements  $K\alpha_1$  ( $\lambda_1=1.54056 \text{ \AA}$ ) et  $K\alpha_2$  ( $\lambda_2=1.54439 \text{ \AA}$ ), elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40KV avec une intensité de 40mA. Le diffractomètre est muni de fentes de divergence et d'anti-diffusion programmables et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet d'éliminer la contribution de la fluorescence et du rayonnement  $K\beta$ .



**Fig.II.6** : diffractomètre de type D8 Advance Bruker

### II. 2.1.3. Méthode de Rietveld

La méthode Rietveld [54], repose entièrement sur une hypothèse structurale de départ, le principe de la méthode consiste à comparer le diffractogramme observé avec celui calculé en utilisant non seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil. Le formalisme de Rietveld permet l'exploitation très efficace des données de diffraction de rayons X ou de neutrons. Les principales informations obtenues sont : les paramètres de la maille élémentaire,

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

les positions des atomes dans la cellule élémentaire, les taux d'occupations des différents atomes et les facteurs thermiques.

La préparation de l'échantillon est un paramètre essentiel à l'obtention de résultats de bonne qualité, il faut alors prendre quelques précautions à savoir:

- Avoir un produit monphasé et en quantité suffisante.
- La taille des cristallites doit être faible et homogène pour ceci, on utilise des tamis.
- La surface de l'échantillon doit être la plus plane possible tout en évitant les orientations préférentielles en utilisant un porte échantillon à remplissage latéral.

Avant de passer un échantillon au diffractomètre des rayons X, il existe un certain nombre de précautions à prendre en compte pour arriver à des résultats reproductibles et de bonne qualité.

En général il faut avoir l'échantillon en quantité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'adsorption en géométrie Bragg-brentano), la taille des cristallites doit être la plus homogène et la plus fine possible, la surface de l'échantillon doit être très plane tout en évitant les orientations préférentielles et en conclusion, le diffractomètre doit être correctement réglé.

Pour effectuer des affinements de structure en utilisant la méthode de Rietveld; Dans notre travail, connaissant d'abord les paramètres de maille approximatifs, en utilisant le logiciel FullProf [55] qui permet d'affiner:

- ✓ La position des raies.
- ✓ La largeur à mi hauteur FWHM.

Une fois ces paramètres sont précisément déterminés, on affine selon les étapes suivantes:

- ✓ Paramètre de maille.
- ✓ Groupes d'espace.
- ✓ Calcul de la taille moyenne des cristallites pour chaque échantillon.

### II.2.1.4. Paramètres des mailles cristallines :

On désigne par les paramètres de maille, l'ensemble des valeurs  $a$ ,  $b$  et  $c$  et  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  dont les paramètres des différents systèmes cristallographiques ainsi que les distances réticulaires sont représentés dans le tableau ci- dessous :

# CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

**Cubique :**  $a=b=c$  ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

**Quadratique :**  $a=b \neq c$  ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

**Orthorhombique :**  $a \neq b \neq c$  ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

**Hexagonal, Trigonal :**  $a=b \neq c$  ;  $\alpha=\beta=90^\circ$   $\gamma=120^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

**Réseau rhomboédrique :**  $a=b=c$  ;  $\alpha=\beta=\gamma$

$$d_{hkl} = \frac{a \frac{\sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}}{\sin \alpha}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 + 2(kl + lh + hk) \frac{\cos \alpha (\cos \alpha - 1)}{\sin^2 \alpha}}}$$

**Monoclinique :**  $a \neq b \neq c$  ;  $\alpha=\gamma=90^\circ$   $\beta \neq 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - 2 \frac{hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}}}$$

**Triclinique :**  $a \neq b \neq c$  ;  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

$$d_{hkl} = \left[ \begin{array}{c|c|c|c} & \begin{array}{ccc} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{array} & & \\ \hline \frac{h}{a} & \begin{array}{ccc} \frac{h}{a} & \cos \gamma & \cos \beta \\ \frac{k}{b} & 1 & \cos \alpha \\ \frac{l}{c} & \cos \alpha & 1 \end{array} & + \frac{k}{b} & \begin{array}{ccc} 1 & \frac{h}{a} & \cos \beta \\ \cos \gamma & \frac{k}{b} & \cos \alpha \\ \cos \beta & \frac{l}{c} & 1 \end{array} & + \frac{l}{c} & \begin{array}{ccc} 1 & \cos \gamma & \frac{h}{a} \\ \cos \gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos \beta & \cos \alpha & \frac{l}{c} \end{array} \end{array} \right]^{\frac{1}{2}}$$

**Fig II.7:** Figure représentant les paramètres cristallographiques ainsi les distances réticulaires [56]

## II.2.1.5. Calcul de la taille moyenne des cristallites

La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2 - 100 nm, considérant que les cristallites en une forme sphérique. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les pérovskites. De plus, elle est simple et rapide à mettre en œuvre .

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

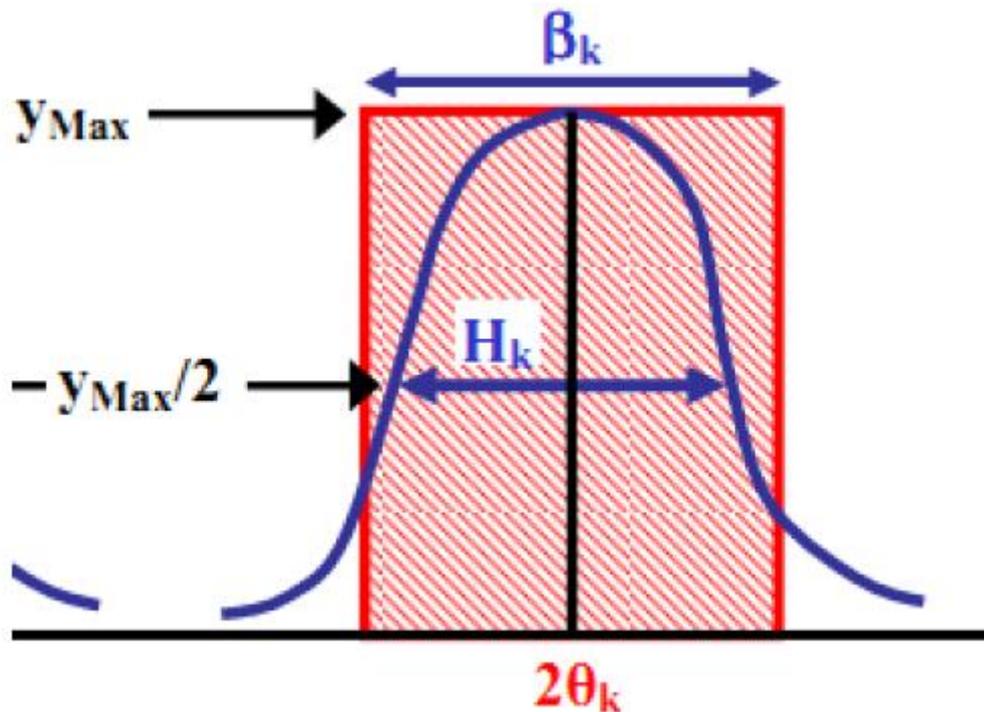


Fig II. 8: Schéma représente une raie de diffraction

La formule de Scherrer s'écrit [57]:

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{H_k \cos\theta} \quad (3)$$

$D_{hkl}$ : Taille des cristallites en (nm).

$H_k$ : largeur de mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) en (radian)

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement en  $\text{Å}$  ( $1.54 \text{ Å}$ )

$\theta$ : Angle de Bragg en ( $^\circ$ ).

### II.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR):

#### II.2.2.1. Principe de la spectroscopie IR :

Quand on irradie une substance avec un faisceau infrarouge large bande, 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. Le graphe qui

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

représente l'intensité transmise en fonction de la fréquence (exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ ) constitue le spectre d'absorption infrarouge caractéristique de la substance étudiée.

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

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes:

- **Qualitative:**

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 [58]. L'interprétation des spectres infrarouges des pérovskites  $\text{ABO}_3$  cubiques a été faite en tenant compte des résultats d'un calcul théorique de vibrations normales effectué par Nakagawa et col. [59] sur des pérovskites fluorées  $\text{KNiF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KZnF}_3$ . Les trois modes optiques  $\text{Fu}_1$ ;  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont actifs en infrarouge. Selon ces auteurs, le mode  $n_1$  correspond à la vibration d'élongation BO,  $n_2$  à une déformation de l'angle OBO mais entraînant également un déplacement du cation A et  $n_3$  à une translation de l'ensemble des octaèdres  $\text{BO}_3$  par rapport au réseau des cations A. Quant au mode  $n_4$  inactif en infrarouge pour une pérovskite cubique, il correspond à une déformation des angles OBO et traduit donc le degré de distorsion de cette structure.

Dans ce travail nous avons utilisé un spectrophotomètre infra rouge de type : **SHIMADZU 8400s**, dont l'étendue est entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  (**Fig.II.9**)

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---



Fig. II.9 : Spectrophotomètre infrarouge Shimadzu (labo VTRS, Univ. El oued)

### II.2.3. Spectroscopie de Photoélectron des rayons X (XPS)

#### II.2.3.1 Principe [60]

Au cours d'une analyse XPS, des photons (Al K $\alpha$  ou Mg K $\alpha$ ) sont envoyés sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les photons et les atomes de la cible entraîne l'éjection d'électrons de cœur ou de valence, caractéristiques respectivement des atomes et du solide. Si l'énergie fournie par les photons est suffisante, les électrons quittent la surface et sont collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie cinétique  $E_c$ . Les électrons sont classés et comptés en fonction de leur énergie de liaison  $E_l$  ou de leur énergie cinétique  $E_c$ . Le bilan énergétique liant ces deux énergies est le suivant :

$$h\nu = E_l + E_c + \phi \quad (4)$$

Où

$h\nu$  : énergie du photon incident (pour notre étude : Al K $\alpha$  = 1486,6 eV)

$\Phi$  : fonction d'extraction du spectromètre

$E_l$  : énergie de liaison de l'électron avec le noyau

$E_c$  : énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté

L'énergie de liaison d'un électron est caractéristique de l'atome d'où il provient et de son environnement chimique. Des processus de désexcitation peuvent également se produire amenant à l'émission d'électrons Auger. Les spectres obtenus en classant et comptant les électrons en fonction de l'énergie de liaison donnent des informations chimiques quantitatives et qualitatives de la surface de l'échantillon sur une profondeur de 10 à 15 nm. Cette

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

technique détecte et identifie tous les éléments du matériau analysé, excepté l'hydrogène et l'hélium.

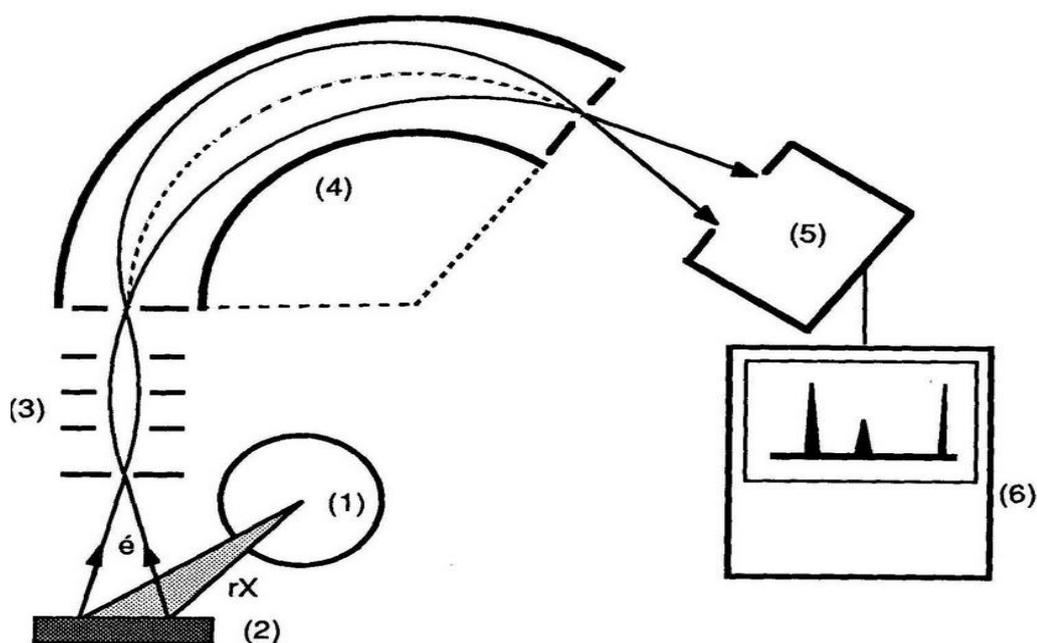
Lors d'une analyse XPS, des électrons sont éjectés de l'échantillon entraînant, dans les matériaux isolants ou semi-conducteurs, l'apparition d'un potentiel positif. Cet effet de charge ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. Au niveau du spectre, il se traduit par un décalage en énergie d'une même quantité, de tous les pics. Pour corriger ce phénomène, il faut choisir une énergie de référence qui va permettre d'effectuer un décalage de tous les pics vers une gamme d'énergie cinétique (ou de liaison) plus appropriée. Le carbone de contamination (pic C 1s à une énergie de liaison de 285 eV) est un élément régulièrement utilisé pour ces corrections.

Avant irradiation, nous avons considéré cet élément comme référence pour calibrer l'énergie des pics et dans ce cas, le pic Si 2p s'est placé à  $E_l = 101,9$  eV. Au cours de nos expériences, le carbone de contamination est éliminé de la surface par les irradiations ioniques. Par conséquent, nous avons réalisé un changement de référence en utilisant le pic Si 2p à 101,9 eV comme nouvelle référence pour la calibration des pics, considérant que cet élément reste dans un état chimique stable dans les silicates étudiés.

### II.2.3.2. Appareillage :

La **Figure. II.10** ci-dessous représente le schéma de principe d'un appareil XPS. L'analyseur (4), qui permet une sélection en énergie des photoélectrons, est constitué de deux électrodes hémisphériques. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arriveront au détecteur.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION



**Fig II.10** : Schéma de principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons X. (1) Tube à rayons X ; (2) Echantillon ; (3) Système de focalisation électronique ; (4) Spectromètre ; (5) Détecteur à électrons (channeltron) ; (6) Système d'acquisition et de traitement des données

Les analyses ont été faites avec un spectromètre **ESCA 701 de Physical Electronics (PHI)** avec une pression minimale de base de  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Les spectres en survol ont été obtenus à l'aide de la ligne  $K\alpha$  d'une source non-monochromatée de rayons-X d'aluminium ( $Al\ k\alpha = 1486.6$  eV) à 300W. L'interprétation des résultats a été effectuée par un **logiciel MULTIPACK**, tout au niveau de la faculté des sciences, Université de Malaga, Espagne.

### II.2.4. Analyse Thermique Par DSC, ATG et 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, amorphisation, 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.

Ainsi, sous le nom d'une série de techniques d'analyse thermique, dans lequel une propriété de l'échantillon est suivie, dans des conditions données, en fonction du temps ou de la

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

température. Il s'agit de chauffage ou de refroidissement à un certain taux, ou de maintenir la température constante, ou une combinaison des deux.

Dans l'analyse thermique, on étudie le changement de masse par thermogravimétrie (TG) tout en mesurant les changements de l'énergie à la base de l'analyse thermique différentielle (DTA) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

### II.2.4.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique est un enregistrement en continu de la perte massique d'un échantillon placé dans un environnement contrôlé en fonction de la température et / ou une gamme de temps. Dans le premier cas (expérience dynamique), la température de l'échantillon augmente de manière contrôlée (généralement linéairement avec le temps); et seconde (expérience isotherme), la température est maintenue constante pendant toute l'expérience. La représentation de la masse ou le pourcentage en masse en fonction du temps où la courbe de température est appelée thermogramme ou la décomposition thermique. Autres types de soi-disant analyse thermogravimétrique différentielle où il enregistre et représente la variation de la masse ou le dérivé par rapport à la température ou le temps, en fonction de l'expérience d'être dynamique ou isotherme respectivement.

En général, la préparation d'un échantillon pour analyse thermogravimétrique n'implique aucune difficulté. Un échantillon relativement petit d'une quantité de capsule de platine est ajouté et elle est suspendue par un support dans le four qui, à son tour, est isolé de l'extérieur. La thermobalance elle-même est utilisée pour peser la masse de l'échantillon initial (**Fig. II.11**).

La température enregistrée dans un thermogramme est idéalement la température réelle de l'échantillon. Cette température peut, en principe, être obtenue en introduisant un petit thermocouple dans l'échantillon; Toutefois, cette procédure est encore rarement possible grâce à la décomposition catalytique des échantillons à la contamination potentielle de ceux-ci et les erreurs découlant de résiliations de thermocouple de pesage. En raison de ces problèmes, les températures enregistrées sont habituellement mesurés avec un petit thermocouple le plus proche du récipient d'échantillon. Les températures enregistrées donnent alors la température réelle de l'échantillon.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

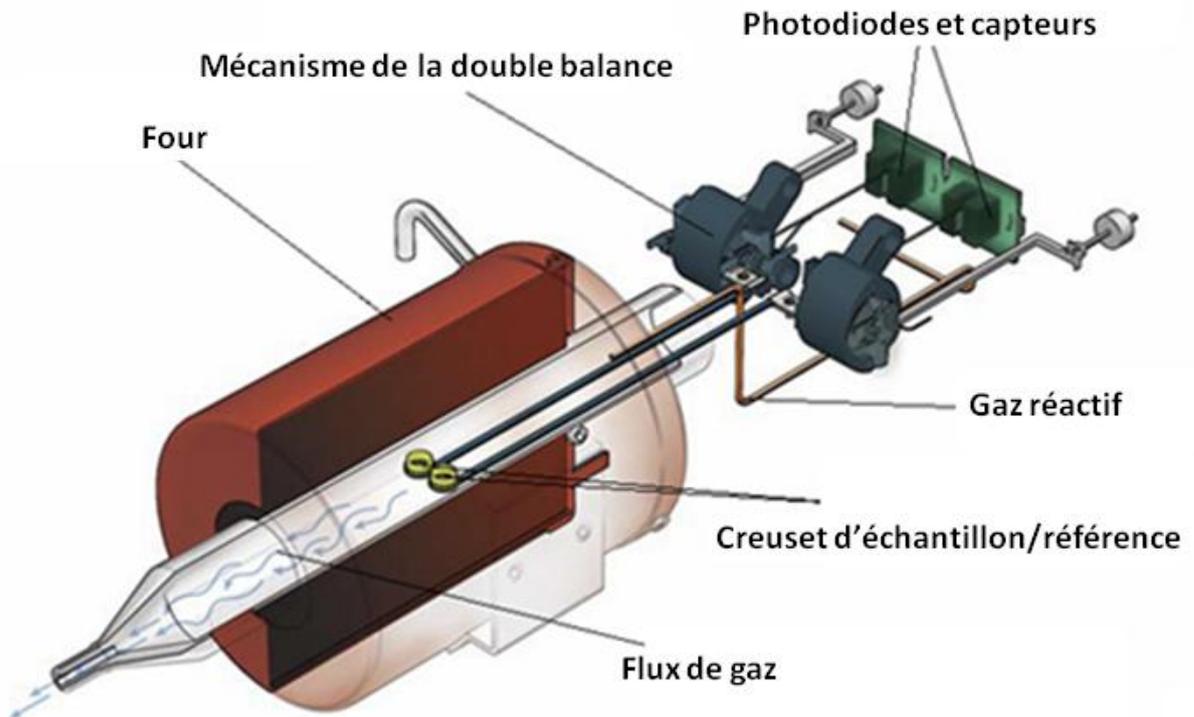


Fig.II.11 : Schéma d'un équipement d'analyse thermogravimétrique

### II.2.4.2. L'analyse thermique différentielle (DTA) :

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.

**a) Procédés exothermiques** : Sont dus à des réactions ou des processus qui se produisent (dégage) de la chaleur : oxydations, combustions, des changements de phase, etc.

**b) 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.

Avec bon étalonnage du matériel, il est possible d'obtenir des informations sur la chaleur mise en jeu dans les processus.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

### II.2.4.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La calorimétrie à balayage différentiel enregistre la différence d'enthalpie qui se produit 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. L'échantillon et la référence sont logés dans deux creusets identiques, sont chauffés par une résistance indépendante. Ceci permet d'employer le principe «La balance nulle » de la température. Dans l'échantillon lorsque l'altération thermique se produit (une modification physique ou chimique dans le dégagement de chaleur ou l'absorption) de l'énergie thermique est soit ajouté à l'échantillon ou la référence jusque maintenir la même température. Parce que l'énergie thermique est équivalent en grandeur au absorbée ou libérée à l'énergie de transition, le bilan énergétique donne une mesure calorimétrique directe de l'énergie de transition.

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique similaire à ATD et fournit une information similaire. La différence entre la DSC et le DAE est que dans le DSC au lieu de mesurer une différence de température entre l'échantillon et une référence, on mesure l'énergie qui est nécessaire pour maintenir la température de l'échantillon identique à celle de référence.

### II.2.4.4. Dispositif expérimental:

Cette technique a été effectuée au niveau de **l'unité de recherche Matériaux, Procédés et Environnement de l'université M'hamed Bougerra, Boumerdes**. L'appareil est de type **STA 409 PC Luxx® (Fig.II.12)** est un cheval de labour des analyses thermogravimétriques d'échantillons de masse moyenne à élevée à partir de la température ambiante jusqu'à la gamme des hautes températures de 1550°C. Le design vertical avec le chargement par le haut des échantillons assure une totale protection de la balance, située en bas, grâce aux flux des gaz de balayage et de protection dans le sens naturel d'évacuation vers le haut, et procure les conditions optimales pour le couplage aux systèmes d'analyse des gaz FTIR et MS à la sortie chauffée du four. Les portes échantillons TG, TG-ATD et TG-DSC sont toujours équipés d'un thermocouple pour une mesure directe de la température de l'échantillon et de la référence (ATD, DSC). La capacité élevée de la balance accompagnée d'une résolution constante sur toute la gamme de pesée fournissent les meilleures conditions pour l'utilisation de la large variété de creusets métalliques ou en céramique disponibles dans différentes formes et tailles.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

Naturellement, la construction étanche aux vides assurant des atmosphères pures va de soi. La STA 409 PC Luxx® est conçue pour évoluer en un système simultanée TG-DSC ou TG-ATD. Les portes échantillons TG peuvent être remplacés par des portes échantillons TG-DSC ou TG-ATD en quelques secondes. Dans ce présent travail les conditions prise sont sous air jusqu'à la température 1000°C avec une vitesse de 10°C/min.



**Fig.II.12** : Analyse thermique simultanée - STA 409 PC Luxx®

### II.2.5. Spectroscopie d'impédance complexe :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS, spectroscopie par impédance électrochimique) est un outil utile pour déterminer la physique et chimique se produisant dans l'interface électrolyte-électrode d'une cellule électrochimique des phénomènes. D'après les informations fournies par les mesures relatives à l'EIE peuvent répondre aux propriétés des matériaux, comme la conductivité, constante diélectrique, la mobilité des charges, la concentration d'espèces chargées, etc., et les propriétés de l'électrode-électrolyte comme les constantes de vitesse des réactions d'absorption, de la valeur de la capacité de la région d'interface ou le coefficient de diffusion d'une espèce naturelles à l'électrode.

La spectroscopie d'impédance a été largement étudiée, dont un système d'impédance électrochimique est étudié par un potentiel alternatif sinusoïdal ou en appliquant la fréquence

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

et l'intensité du courant généré par la perturbation variable est mesurée. L'impédance du système,  $Z$ , est relié au potentiel appliqué,  $E$ , et le courant généré,  $I$ , par la loi d'Ohm:

$$E = I \cdot Z \quad (5)$$

La tension appliquée peut s'écrire comme suit,

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (6)$$

Où  $E(t)$  est la tension en fonction du temps (Volts),  $E_0$  est l'amplitude de la tension (V),  $\omega$  est la fréquence angulaire (rad / s),  $f$  est la fréquence en Hertz (Hz) et  $t$  est le temps en secondes (s).

Le courant obtenu après application du potentiel peut être écrite comme:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (7)$$

Où  $I(t)$  est le courant (A) en fonction du temps  $f$  la phase du courant par rapport au potentiel appliqué.

L'impédance du système peut être déterminée comme suit:

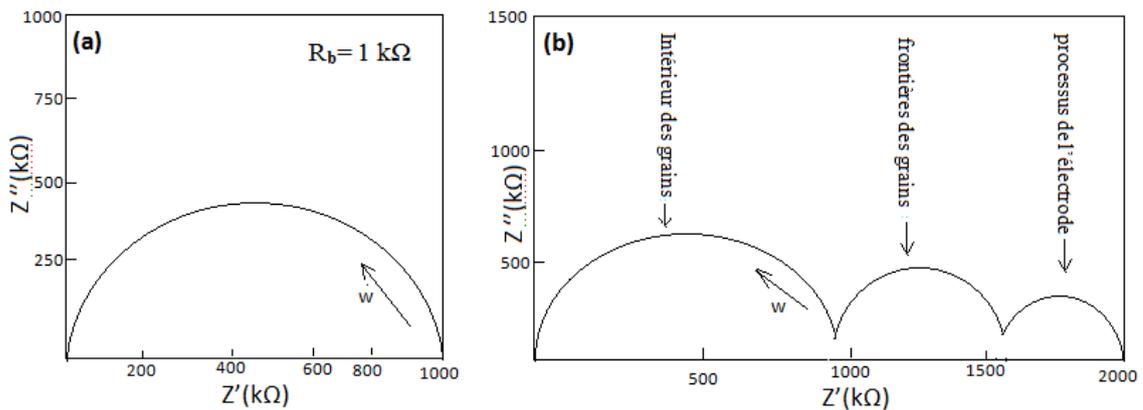
$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = \frac{E_0}{I_0} \left( \frac{e^{i\omega t}}{e^{i\omega t + \phi}} \right) = \frac{E_0}{I_0} e^{-j\phi} = Z_0 e^{-j\phi} \quad (8)$$

L'impédance est donc une quantité complexe qui peut être exprimé dans sa partie réelle et imaginaire:

$$Z(\omega) = |Z|(\cos \phi + j \sin \phi) = Z'(w) + jZ''(w) \quad (9)$$

La représentation de la partie imaginaire de l'impédance  $Z''(w)$  par rapport à la partie réelle  $Z'(w)$ , qui est connu comme diagramme de Nyquist. Le plus simple diagramme de Nyquist est dans une transmission de matériaux unique de cristal. Dans ce cas, la représentation dans le plan d'impédance complexe est un demi-cercle de rayon  $R_b$ , égale à la résistance du matériau et centré sur l'axe réel ( $R_b/2, 0$ ). Les points à droite du diagramme correspondent à la fréquence inférieure, de sorte que  $R_b$  est la résistance ohmique en courant continu de la matière (**Fig.II.13**)

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION



**Fig.II.13 :** Diagrammes de Nyquist d'un matériau avec une contribution unique (a) et différentes contributions à l'impédance totale (b).

Dans les matériaux polycristallins, les espèces conductrices doivent se déplacer à l'intérieur des grains et les pores d'interfaces entre elles. Les résistances trouvées dans la limite des grains et celui dans l'intérieur sont différentes et ont également une capacité associée et différente. Cela provoque les spectres d'impédance à deux arcs, une correspond à l'intérieur des grains (bulk) et l'autre aux joints de ces grains (intergranulaires). Souvent aussi, elle apparaît d'autres processus à très basse fréquence, en raison de la diffusion des ions d'oxyde et les processus de transfert de charge qui se produisent à l'interface électrode / électrolyte (Fig II.13b). Dans le cas idéal représenté sur la Figure II.13b, où les processus sont séparés, la résistance de chacune de ces contributions peut être facilement obtenue à partir des intersections de chaque demi-cercle avec l'axe réel. La capacité de ces procédés peut également être déterminée, à partir des fréquences maximales du spectre d'impédance, conformément à la relation suivante:

$$f_{\max} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (10)$$

En général, les divers procédés n'apparaissent pas comme distinctes, comme illustré dans ce cas idéal, en effectuant un ajustement des circuits équivalents est nécessaires :

Régler avec des circuits équivalents.

Système électrochimique pour qui ne contient que la contribution de l'impédance, le système peut être simulé en utilisant un circuit équivalent constitué d'une résistance et d'un condensateur en parallèle.

L'impédance d'un circuit RC parallèle est donnée par:

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega RC} \quad (11)$$

Où R est la résistance, la capacité C et  $\omega$  la fréquence angulaire. La composante réelle et imaginaire de l'impédance peut être écrite comme:

$$Z' = \frac{\frac{1}{R}}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega RC)^2}; Z'' = \frac{\omega RC}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega RC)^2} \quad (12)$$

On trouve après:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \frac{R^2}{4} \quad (13)$$

Où elle représente que est un circuit (RC) représenté par un demi-cercle dans le plan d'impédance complexe de rayon  $R / 2$  et centrée au  $(R / 2, 0)$ . Dans les matériaux polycristallins où ils existent différents procédés on peut utiliser les combinaisons d'éléments en série (RC) par les moindres carrés pour ajuster chacun des procédés [8] et extraire les valeurs de résistance et de capacitance.

La Figure II.13 montre la simulation d'un spectre d'impédance avec le programme ZView, en utilisant trois circuits RC parallèles et les fréquences de relaxation similaires et déconvolution des différents processus. Affectation de chaque circuit (RC) pour un processus donné est effectuée à partir des valeurs de capacité. Processus à l'intérieur du grain ont généralement des capacités de l'ordre de pF, alors que la limite de grain a une capacité de l'ordre de nF. Le tableau suivant. II.1 montre les valeurs typiques pour les différents processus qui se produisent dans un matériau céramique.

Il est alors possible de déterminer les résistances de l'électrolyte ( $R_b$  et  $R_{jdg}$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ) de l'électrode à l'aide du diagramme d'impédance complexe.

$$R_p = R_t + R_e \quad (14)$$

Avec :

$Z'$  interface =  $Z'$  à Moyenne Fréquence

$Z'$  chem =  $Z'$  à Basse Fréquence

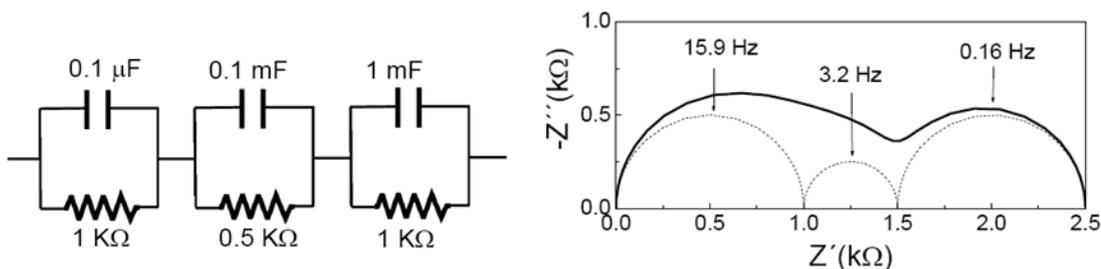
## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Rélectrolyte = Rélectrolyte (b+jdg) à Haute Fréquence

La résistance de polarisation  $R_p = R_t + R_e$  permet de calculer la résistance surfacique (ASR).

La surface "S" des électrodes est exprimée en  $\text{cm}^2$  et le coefficient 1/2 est introduit pour tenir compte de la symétrie de la cellule :

$$ASR = (R_p) \cdot S \cdot (1/2) \quad (15)$$



**Fig.II.14** : Circuit équivalent composé de trois éléments en série RC (à gauche).

Spectre d'impédance simulée aux valeurs de R et C que représente le circuit équivalent (à droite). Les valeurs de fréquence de relaxation sont présentées dans le graphique.

Processus	Capacités ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
Intérieur du grain	$10^{-12}$
Phases secondaires	$10^{-11}$
Limite du grain	$10^{-8} - 10^{-11}$
Interface matériau/électrode	$10^{-5} - 10^{-7}$
Reactions électrochimiques	$10^{-4}$

**Tableau.II.1** : Valeurs de capacité typiques pour les différents processus d'un matériau céramique

Les différents procédés ont généralement leur centre dans l'axe réel du plan d'impédance complexe, mais apparaissent fréquemment déplacées au-dessous de l'axe réel, en raison de la fréquence de relaxation qui n'est pas une valeur constante, mais une distribution discrète autour d'une certaine valeur. Cela est dû à des défauts d'homogénéité dans le matériau, tels que les impuretés, et la concentration des distributions non homogène de la taille des grains. Dans ce cas, le circuit de combinaison (RC) n'est pas adapté pour l'ajustement des spectres d'impédance.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

Pour tenir compte les inhomogénéités des matériaux possibles et la dépression des arcs de l'impédance, on introduit l'élément de phase constante  $Q$ , dont l'impédance est définie sous la forme:

$$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (15)$$

Où  $n$  prend des valeurs dans la gamme  $0 \leq n \leq 1$ ; et dans le cas particulier ( $n = 1$ ) est équivalente à l'impédance d'un condensateur.

Résistance de polarisation surfacique

La résistance de polarisation  $R_p$  ( $\Omega$ ) est déterminée à partir du diagramme d'impédance :

$$R_p = Z_{interface} + Z_{chem} [61, 62, 63] \quad (16)$$

Avec :

$Z_{interface}$  à Moyenne Fréquence

$Z_{chem}$  à Basse Fréquence

La résistance de polarisation  $R_p$  permet de calculer la résistance surfacique (ASR). La surface "S" des électrodes est exprimée en  $\text{cm}^2$  et le coefficient  $1/2$  tient compte de la symétrie de la cellule :

$$ASR = (R_p) \cdot S \cdot (1/2) [61, 63] \quad (17)$$

La résistance surfacique (ASR, en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) caractérise les performances d'une demi-cellule symétrique électrode/électrolyte/électrode.

### II.2.6. Microscopie électronique, à balayage (MEB)/ à transmission (MET)

#### II.2.6.1 MEB :

##### II.2.6.1.1. Principe :

Un MEB va permettre d'observer la topographie de surface d'échantillons massifs en balayant cette surface à l'aide d'une sonde (ici un faisceau électronique) et en analysant les informations obtenues. Il permet de visualiser les échantillons en 3 dimensions.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

Il donne des informations sur les relations entre les différentes structures du tissu. On peut également obtenir une image de composition du matériel étudié. Il permet l'observation d'objet macro et microscopique. Le détail minimum obtenu dépend de la taille de la sonde. La taille de cette sonde est conditionnée par les aberrations optiques du microscope.

Ce n'est pas proprement dit un microscope conventionnel dans le sens optique du terme:

Il n'y a pas formation d'une image par une lentille objective (comme cela est le cas en microscopie optique et en microscopie électronique en transmission).

Ici, l'image est formée de façon séquentielle en balayant la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons et en recueillant

Soit les électrons secondaires

Soit les électrons rétrodiffusés [64]

### II.2.6. 2.2. Appareillage :

Microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type **JEOL, JSM 6360 LV** au niveau du laboratoire de chimie du gaz naturel (USTHB)(**Fig.II.15**) qui a comme caractéristique :

- Agrandissement: 5 à 300000X.
- Résolution: 3,00 nm.
- Tension d'accélération: 0 à 30 kilovolts.
- Affichage numérique.
- Basse pression neutralise la charge sur, les matériaux non-conducteurs et non couchés.
- Il est un instrument entièrement numérique qui peut voir des spécimens par imagerie électronique secondaire (SEI), l'imagerie électronique à rétrodiffusion (BEI), sous vide poussé, ou à faible vide.
- Les images numériques produites par cet instrument sont facilement assemblées en plaques et ont détaillé les fichiers d'information contenant tous les paramètres opérationnels associés aux fichiers image.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION



**Fig.II.15:** MEB type JEOL, JSM 6360 LV

### II.2.6.2. MET:

#### II.2.6.2.1. Principe:

Son principe peut être compris à partir de celui d'un microscope photonique classique : une gerbe d'électrons est condensée sur une partie d'échantillon (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre). Une lentille magnétique permet de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. L'échantillon est très mince : de 10 à 100 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet. L'amélioration des performances par rapport à un microscope optique tient à la très faible longueur de l'onde associée à l'électron accéléré : elle est de l'ordre de 1 pico mètre ( $10^{-12}$  m) contre 500 à 800 nanomètres (environ  $10^{-6}$  m) pour les photons de la lumière visible. Un autre type de microscope électronique en transmission, le STEM (Scanning transmission electron microscope) permet de focaliser sur l'échantillon une petite sonde (de l'ordre d'une fraction de nanomètre) qui explore l'échantillon point par point. On y associe souvent un analyseur chimique (par pertes d'énergie des électrons ou rayons X). Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique, et c'est en première approximation, avec l'outil

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

simple qu'est l'optique géométrique que l'on peut étudier la formation de l'image en microscopie électronique à transmission.

### II.2.6.2.2. Appareillage :

Le microscope utilisé dans ce travail est de type **Philips CM-200** (Fac. Sciences, Univ. Malaga) (Fig.II.16), qui a les caractéristiques suivantes :

- Tension d'accélération = 200 kV
- La stabilité de l'objectif = 1 ppm
- Coefficient d'aberration sphérique (Cs) = 0,5 mm
- Coefficient d'aberration chromatique (Cc) = 1,0 mm
- Résolution de point = 0,1 nm
- Résolution de ligne = 0,14 nm
- TEM Plage de grossissement: 25 x - 1.6 Mx
- HREM Plage de grossissement: 4,4 kx - 1.6 Mx
- Longueur de diffraction du caméra: 50 mm - 5500 mm
- Programmes de lentilles zoom et MEHR
- GE élément de lumière spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS), 143 résolutions eV
- Traitement d'image complet et les capacités d'analyse



**Fig.II.16:** MET de type Philips CM-200

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

### II.2.7. Granulométrie Laser:

#### II.2.7.1. Principe :

La diffraction laser mesure les distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs. Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction et ceci grâce à la théorie de Mie. La taille des particules représente par le diamètre de la sphère équivalente, ayant même volume que la particule.

#### II.2.7.2. Appareil :

L'appareil est un granulomètre laser de type **Malvern Mastersizer 2000/3000**(Univ. Biskra) (**Fig.II.17**) qui fournit des distributions granulométriques précises et rapides, pour les deux modes de dispersion sèche et en voie liquide, avec un minimum d'effort. Capable de mesurer des plages de tailles de particules allant du nanomètre au millimètre, il est exceptionnellement performant lors de l'analyse tout en conservant des dimensions très réduites, fournissant des mesures indépendantes de l'opérateur sur lesquelles chaque utilisateur peut compter.

C'est un système typique est constitué de trois éléments principaux :

- **Un banc optique :** Un échantillon dispersé passe à travers la zone de mesure du banc optique, où le faisceau laser éclaire les particules. Une série de détecteurs mesure avec exactitude l'intensité de la lumière dispersée par les particules dans l'échantillon pour les deux longueurs d'onde de lumière rouge et bleue sur une large gamme d'angles
- **Préparateurs d'échantillons** (accessoires) La dispersion de l'échantillon est contrôlée par une gamme d'unités de dispersion en voie liquide et sèche. Celles-ci permettent de garantir que les particules soient envoyées dans la zone de mesure du banc optique à une concentration correcte et dans un état de dispersion stable et approprié.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

- **Logiciel de l'instrument.** Le logiciel Mastersizer 3000 contrôle le système durant le processus de mesure et analyse les données de diffusion pour calculer la distribution granulométrique. De plus, Il offre non seulement des commentaires instantanés durant le déroulement de la méthode mais aussi un conseil expert sur la qualité des résultats.



Fig.II.17 : Granulomètre Malvern Mastersizer 2000/3000

### II.2.8. Technique BET (Braunuer- Emmett – Teller)

#### II.2.8.1. Principe :

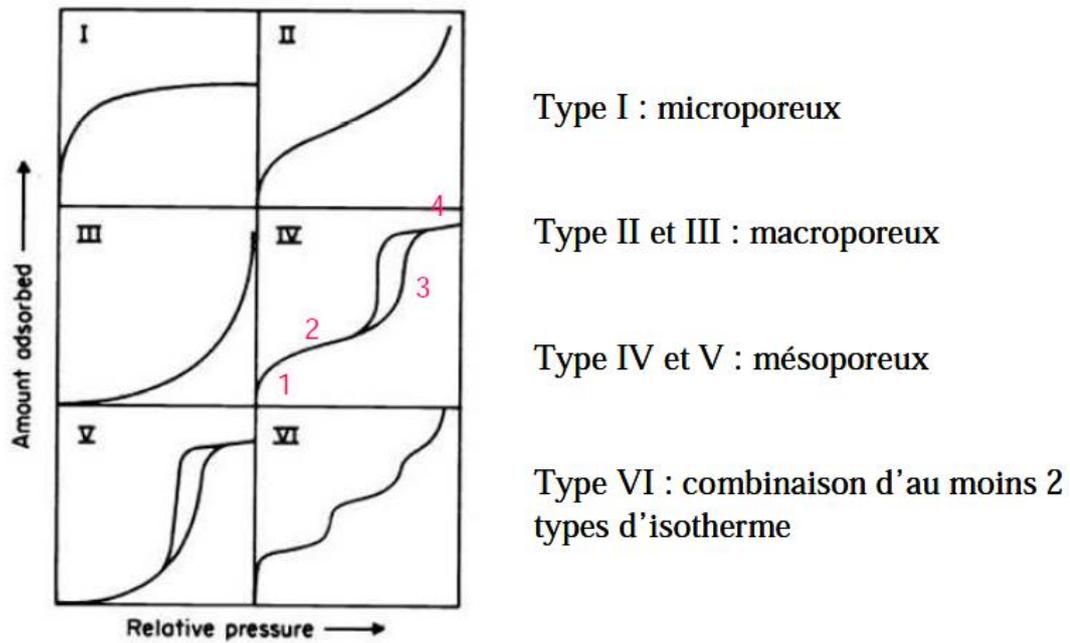
La caractérisation des paramètres texturaux repose généralement sur les techniques d'adsorption de gaz (BET par exemple).

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). Deux mécanismes d'adsorption existent : la physisorption qui est un phénomène exothermique et réversible, caractérisé par des forces faibles de type Van der Waals et la chimisorption, qui est un processus irréversible impliquant la formation d'une liaison chimique covalente [65].

La texture des milieux poreux est identifiée par adsorption-désorption physique du diazote à sa température de liquéfaction (77K) à la surface du solide, préalablement dégazé (afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO<sub>2</sub>). L'expérience conduit à l'obtention d'isothermes d'adsorption dont l'allure va dépendre de l'adsorbat, de l'adsorbant et des interactions entre le gaz et la surface du solide.

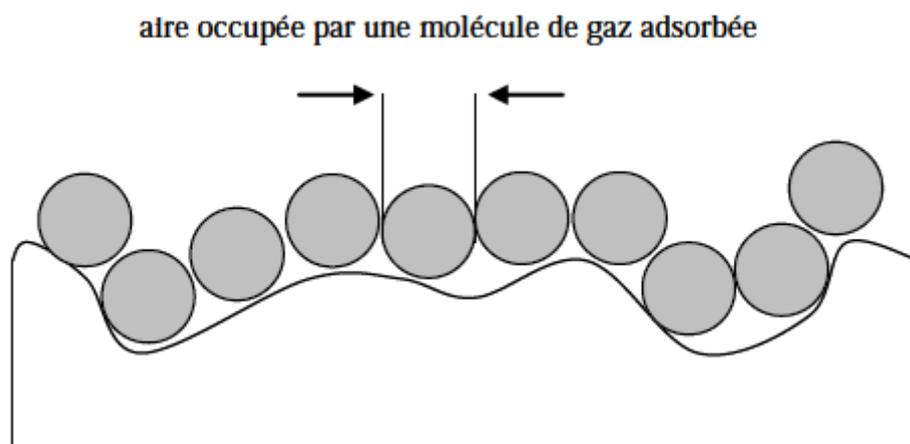
D'après les recommandations IUPAC [66], six types d'isotherme permettent de caractériser la porosité du milieu étudié (**Figure. II.18**).

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION



**Fig.II.18** : Classification des isothermes d'adsorption

L'interprétation des isothermes d'adsorption physique se limite ici aux isothermes de type I, rencontrées lors de ce travail. Le traitement des isothermes d'adsorption-désorption de diazote donne accès à certains paramètres, dont la surface spécifique qui définit la surface totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules. Elle est représentative de la capacité moléculaire, c'est-à-dire du nombre de molécules d'adsorbat nécessaires pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une monocouche (**Fig .II.19**).



**Fig.II.19** : Formation de la monocouche sur la surface du solide

La valeur de la surface spécifique se déduit facilement, connaissant l'aire occupée par une molécule de diazote ( $16,2\text{\AA}^2$  à 77K) et le volume de la monocouche :

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_{mol}} N_a \sigma \quad (18)$$

$V_m$  : Volume de la monocouche

$V_{mole}$  : Volume molaire du gaz

$N_a$  : Nombre d'Avogadro

$\sigma$  : aire occupée par une molécule d'adsorbat

Le volume de la monocouche est, quant à lui, déterminé à partir de l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller)[67] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (19)$$

Avec :

$V$  : volume adsorbé à la pression  $P$

$V_m$  : volume de la monocouche

$P_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbat

$C$  : constante

La méthode BET apporte une correction aux isothermes de Langmuir en tenant compte de l'adsorption multicouche mais elle possède tout de même quelques limites. D'une part, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre molécules adsorbées pour une même couche et que la surface du solide est homogène, c'est-à-dire que les sites d'adsorption sont équivalents. D'autre part, l'équation BET (1.2) n'est valable que dans un certain domaine de pression (typiquement pour des pressions relatives  $P/P_0 \leq 0.3$  avant la condensation capillaire).

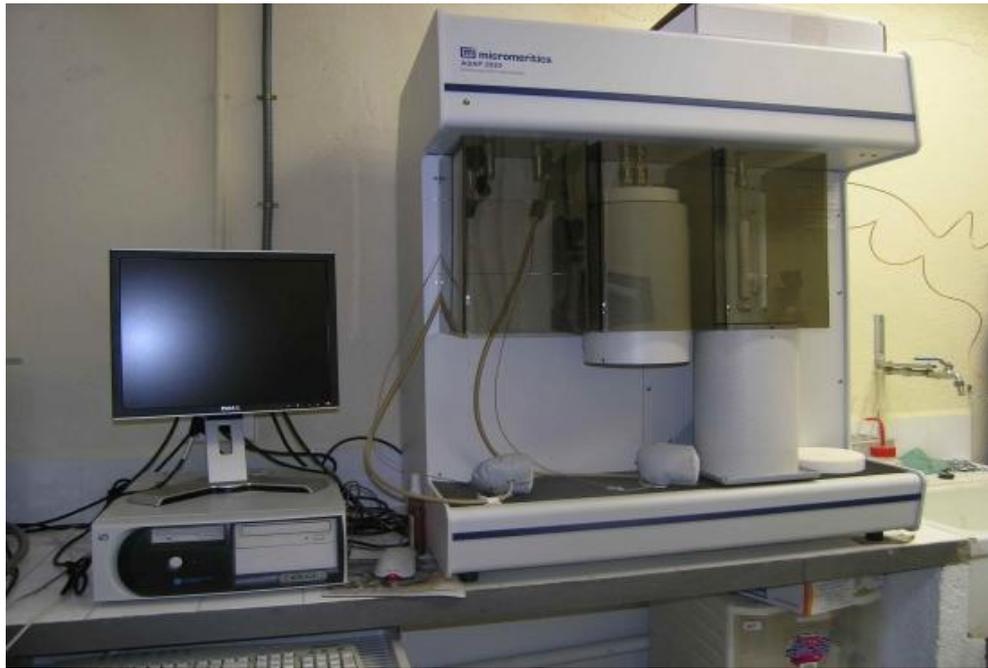
Néanmoins, la méthode BET reste sans conteste la plus utilisée pour déterminer la valeur de la surface spécifique.

### II.2.8.2. Appareillage :

L'appareil BET utilisé dans ce travail est un Analyseur de surface spécifique et porosité, **Micrométriec ASAP 2020** (Fac. Sciences, univ. Malaga)(**Fig. II. 20**).

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---



**Fig.II.20** : Analyseur de surface spécifique et porosité, Micrométries ASAP2020

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

### Références

- [1] C. Palmonari, G. Timellini, «Special ceramics», Ceramica (Florence), 39 (1986) 2-14.
- [2] J.M. Haussonne, « Céramiques pour composants électroniques », Techniques de l'ingénieur (1996)E1820.
- [3] C. Huber, «Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences».thèse, Université Bordeaux I.(2003) ,
- [4] R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, H. Murray, «Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO<sub>x</sub> seeding», Materials research bulletin,35(2000) 1381-1390.
- [5] L. Bellaiche, D. Vanderbilt, «Intrinsic Piezoelectric Response in Perovskite Alloys: PMN-PT versus PZT», Physical Review Letters, 83 (1999)1347-1350.
- [6] R. Guo, L.E. Cross, S.E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, «Origin of the High Piezoelectric Response in PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>», Physical Review Letters, 84[23](2000) 5423-5426.
- [7] A.G. Chynoweth, «Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate», Physical Review, 102(1956)705-714.
- [8] J.H. Yoo, W. Gao, K.H. Yoon, «Pyroelectric and dielectric bolometer properties of Sr modified BaTiO<sub>3</sub> ceramics», Journal of Materials Science, 34[21] (1999) 5361-5369.
- [9] D.S. Kang, M.S. Han, S.G. Lee, S.H. Song, « Dielectric and pyroelectric properties of barium strontium calcium titanate ceramics », Journal of the European Ceramic Society, 23[3](2003) 515-518.
- [10] A.M. Glass, «Dielectric, Thermal, and Pyroelectric Properties of Ferroelectric LiTaO<sub>3</sub>», Physical Review, 172 (1968)564-571.
- [11] G.D. Boyd, M.A. Pollack, «Microwave Nonlinearities in Anisotropic Dielectrics and Their Relation to Optical and Electro-Optical Nonlinearities», Physical Review B, 7[12] (1973)5345-5359.
- [12] A.M. Glass, M.E. Lines, « Low-temperature behavior of spontaneous polarization in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> », Physical Review B, 13 (1976)180-191.
- [13] D.H. Kim, H.S. Kwok, « Pulsed laser deposition of BaTiO<sub>3</sub> thin films and their optical properties »,«Applied Physics Letters, 67 (1995), 1803-1805.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

- [14] K.D. Lim, D.W. Kim, D.H. Choi C. Kim, T.W. Noh, «Growth of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Super lattices by Laser Molecular Beam Epitaxy», Journal of the Korean Physical Society, 35 (1999) S1184-S1187.
- [15] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Edited by Dunod–7ème édition – Paris (1998) [ISBN 2-10-003267-4].
- [16] O. Madelung, « Introduction to solid state theory », Edited by Springer-Verlag – 1st edition, 2d printing – Berlin (1981) [ISBN 3-540-08516-5].
- [17] R. Fournié, R. Coehlo, «Diélectriques–Bases théoriques», Techniques de l'ingénieur ; D2-300.
- [18] S. Orłowska, «Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale», Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, soutenue le 31 janvier 2003.
- [19] P. Robert, « Matériaux pour l'électronique». Chap. 4 p 225, Dunod.
- [20] J.M. Dorlot, J.P. Baïlon, J. Masounave, «Des matériaux», Editions de l'Ecoles Polytechnique de Montréal, (1989) 267-269.
- [21] J.C. Niepce et J.M. Haussonne, « BaTiO<sub>3</sub>: matériau de base pour les condensateurs céramiques », collection forceram, Editions Septima, 1994.
- [22] J.C. Mage, M. Labeyrie, " Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquence", L'onde électrique, 70[5] (1990) 6-13.
- [23] C. Kittel, «Introduction to solid state physics», John Wiley and son, New York.(1961) ,
- [24] V. Tolmer, «Optimisation du frittage et des propriétés diélectriques de la perovskite complexe BaZn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> », Thèse de doctorat, Université de Caen, (1996).
- [25] R.D. Richtmyer, «Dielectric Resonators », Jour. Applied Physics, 10 (1939) 391-398.
- [26] J. C. Mage, «Les résonateurs diélectriques », Revue technique Thomson-CSF, 14 (1982) 19-26.
- [27] E. E. Havinga, «The temperature dependence of diélectric constants », J.Phys. Chem. Solids, 18(1961) 253- 255
- [28] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, « Solid State Physics », Edited by the Saunders College–USA (1976)ISBN 0-03-083993-9.
- [29] A.J. Bosman, E.E. Havinga, « Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds », Physical Review, 129 (1963) 1593-1600.
- [30] A.G. Cockbain., P.J. Harrop, « The temperature coefficient of capacitance », British Journal of Applied Physic (Journal of Physics D), 1 (1968) 1109-1115.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

- [31] P.J. Harrop, « Temperature coefficient of capacitance of solids », *Journal of Material Science*, 4(1969)370-374.
- [32] A. Langrage, « Condensateurs », *Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique*.
- [33] S.J. Fiedzuiszko, I.C. Hunter, T. Itoh, Y. Kobayashi, T. Nishikawa, S.N. Stitzer, K. Wakino, « Dielectric materials, devices and circuits ». *IEEE Transactions on microwave theory and techniques*, 50 (2002), 706-720.
- [34] G. Mouriès, « Condensateurs utilisés en électronique de puissance », *Techniques de l'ingénieur*, 1989,D3-280.
- [35] S. Nomoto, H. Nakata, K. Yoshioka, A. Yoshida, H. Yoneda, «Advanced capacitors and their applications», *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001) 807-811.
- [36] D. Hennings, «Barium titanate based ceramic materials for dielectric use », *International Journal of High Technology Ceramics*, 3 (1987) 91-111.
- [37] N. Iwata, K. Yamaguchi, T. B. Nishimura, K. Takemura, Y. Miyasaka, Li-ion battery operated power amplifier MMICs utilizing SrTiO<sub>3</sub> capacitors and heterojunction FETs for PDC and CDMA cellular phones », *Solid State Electronics*, 43 (1999) 747-753.
- [38] S. G. Lu, K. Li, H.L.W. Chan, C. L. Choy, «Dielectric properties of titanate based ceramic capacitors using electroless Ni as contact electrodes », *Materials Chemistry and Physics*, 88(2004)113-118.
- [39] J. Bernard, D. Houivet, J. El Fallah, J.M Haussonne, «Effect of hygrometry on dielectric materials», *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1509-1511.
- [40] J. Ravez, « Les diélectriques de type pérovskite pour condensateurs céramiques », *L'actualité chimique*, 9 (1986) 3-14.
- [41] Brevet international WO 98/25281.
- [42] R.E. Mistler, E.R. Twiname, « Tape Casting: Theory and Practice », Edited by the American Ceramic Society - Newman (2000) [ISBN 1-57-498029-7].
- [43] R. Ward, "Mixed Metal Oxides", Clarendon Press, Oxford.(1966)
- [44] A.F. Wels, «Structural Inorganic Chemistry », Clarendon Press, Oxford.(1962)
- [45] F.S. Galasso, "Structure properties and preparation of perovskite-type compounds », pergamon press, (1969) pp. 207.
- [46] V.M. Goldschmidt, «Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII » .(1928/1927)
- [47] Landolt-Bornstein, «Magnétic oxides and related compounds III/4a », Springer Verlag .(1970)

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

- [48] J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, « Structural and doping effects in the halfmetallic double perovskite  $A_2CrWO_6$  (A=Sr, Ba, and Ca) » Phys. Rev. B 68 (2003) pages (13, 14, 31, 44)
- [49] L. Pouling, 'The nature of chemical bonds'. New-York: Cornell University Press. (1967) p.267.
- [50] T.R. Shrout, A. Halliyal, «Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors». Am. Ceram. Soc. Bull., 66 (1987) 704-711.
- [51] J.B. Goodenough, J. Longo, «Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related compounds», Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer-Verlag, Berlin (1970).
- [52] C.N. R Rao, J. Gopalakrishnam, "New directions in Solid State Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge 1986. Steele, B.C. H. Ceramic International, 19 (1993) 269.
- [53] J. P. Eberhart, Structural and Chemical Analysis of Materials, John Wiley and Sons, (1991).
- [54] H. M. Rietveld, Acta. Crystallogr., 151 (1967), p. 22.
- [55] J. Rodriguez-Carvajal, Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting, Ed. J. Galy, Toulouse, France, 127 (1990).
- [56] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Institut de chimie de la matière condensée, université de Toulouse, version1 (2012).
- [57] Q. Borg, E. Blekkan, et al., Topics in Catalysis 2007. 45: (1), 39-43.
- [58] R. Kamel, Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques du  $La_{1-x}M_xCrO_3$  ( M = Sr et Ce ), Thèse de doctorat es-Sciences en physique, 2008, Université Mouloud Maamri, Tizi-Ouzou
- [59] I.Nakagawa, A.Tsuchida, T.Shimanouchi, J.Chem.Phy, 47 ,982(1967)
- [60] Carine Davoisne, « Evolution des silicates dans les milieux interstellaires circumstellaires et cométaires : le rôle de l'irradiation et de la température », thèse de doctorat en sciences des matériaux, sous la direction de Grimblot Jean et Leroux Hugues, 2006, P34
- [61] E. Boehm et al., Solid State Ionics 176, 2717 – 2725, (2005) Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $Ln_{2-x}NiO_{4+}$  oxides.
- [62] S.B. Adler, Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes, Solid State Ionics 135 (2000)603-612,

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

- [63] F. Mauvy et al., Electrode properties of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  (Ln = La, Nd, Pr) AC Impedance and DC Polarization Studies Journal of The Electrochemical Society, 15 (8) (2006) A1547-A1553
- [64] B. Fernandez, N. Quellard, cours : « La microscopie électronique Le Microscope Electronique à Balayage (scanning microscope) », unité de pathologie ultra structurale et expérimentale du CHU de Poitiers, France, Page 4 et 9
- [65] D.H.Everett, IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 577-638
- [66] K.S.W. Sing, D.H.Everett, R.A.W. Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquérol, T.Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solids Systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57(1985)603-619
- [67] S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am.Chem. Soc.*, 60(1938)309-319

**CHAPITRE III :**  
**SYNTHÈSE ET**  
**CARACTÉRISATION**  
**DES POUDRES**



# CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN<sub>x</sub>)

## III.1. Introduction :

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

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode sol-gel pour élaborer les poudres du matériau  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ , dite brièvement LSFN<sub>x</sub>.

Ces poudres sont caractérisées en utilisant DRX, FT-IR, DSC/TG, MEB, MET, Granulométrie laser, XPS et BET.

## III.2. Synthèse par voie Sol-gel

Les nitrates de lanthane, strontium, Fer et nickel sont soumis ensemble avec 4 moles d'acide citrique comme agent complexant, une quantité d'eau distillée est ajoutée en excès puis, sous agitation, le mélange est chauffé sous 120 C° jusqu'à l'obtention d'un gel, après séchage dans un étuve sous 120 C° pendant une nuit et après le broyage, on obtient des poudres.

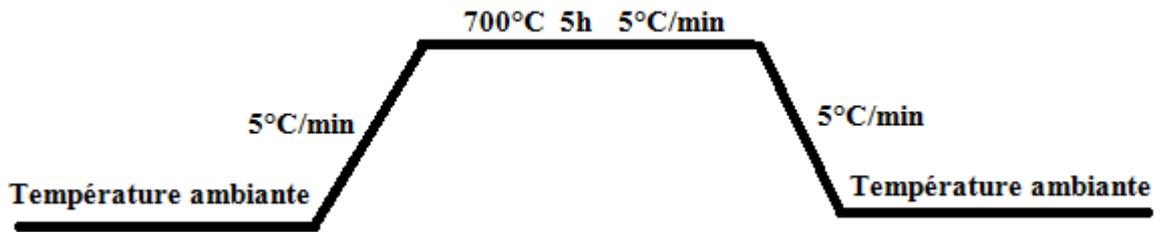
Afin d'obtenir nos poudres finales, on fait calciner ces poudres sous différentes températures pendant 5 heures. Les précurseurs utilisés dans la synthèse ainsi que leurs puretés et producteurs sont regroupés dans le tableau ci-dessous:

Précurseur	Pureté	Producteur
$\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$	puri. p.a. $\geq 99.0 \%$	SIGMA- ALDRICH
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	puri. p.a. $\geq 99.0 \%$	SIGMA- ALDRICH
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	puri. p.a. $\geq 98.0 \%$	SIGMA- ALDRICH
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	puri. p.a. $\geq 98.5 \%$	SIGMA- ALDRICH
$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	$\geq 99.5 \%$	SIGMA- ALDRICH

**Tableau.III.1** : Liste des réactifs, puretés et producteur

Les poudres de la phase obtenues sont calcinées dans un four à 700°C pendant 5 h selon la cinétique suivante :

# CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )



L'organigramme suivant présente les différentes étapes d'élaboration de notre matériau (Fig.III.1) :

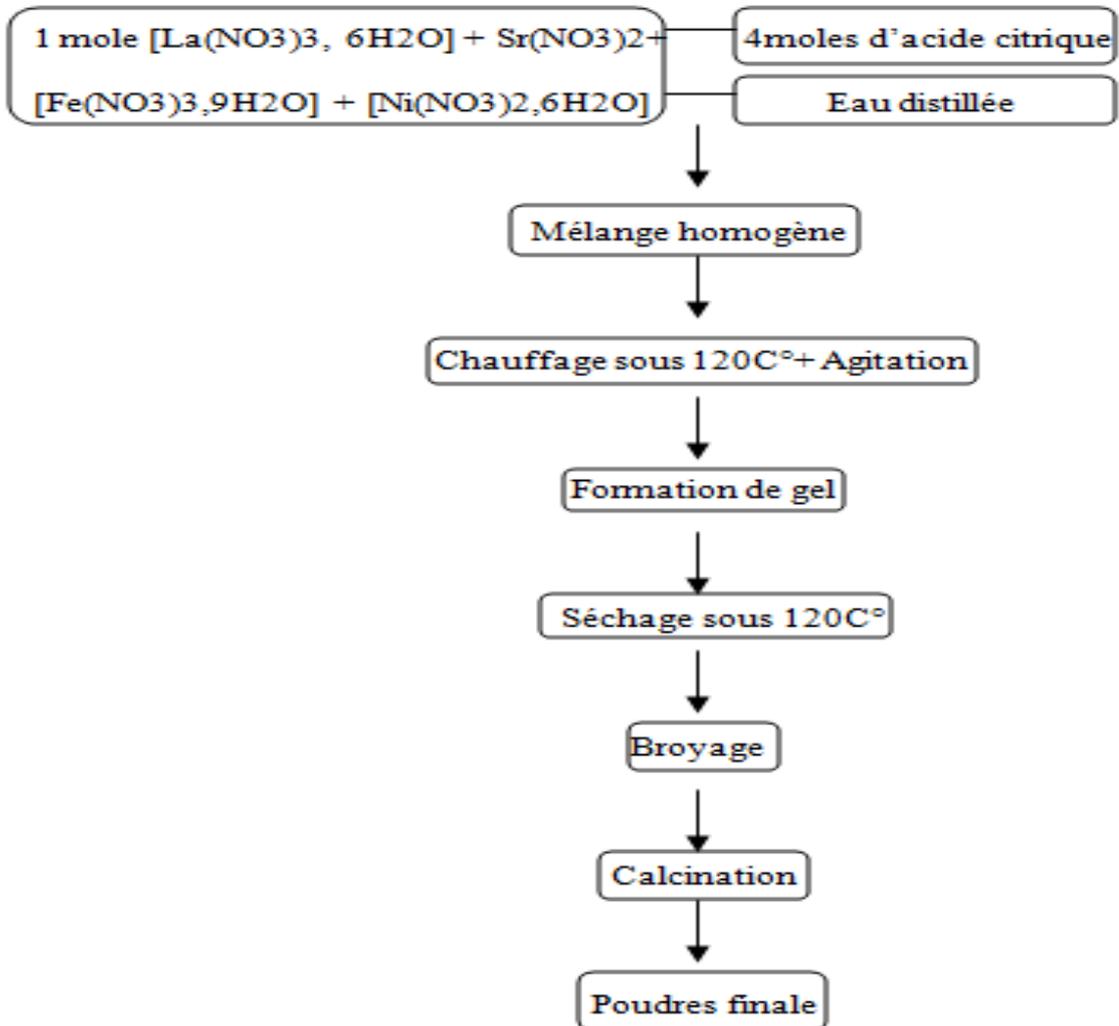


Fig.III.1 : Etapes d'élaboration des poudres par la méthode sol-gel

# CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )



Fig.III.2 :  $\text{LSFN}_x$  en phase de sol et poudres après broyage

## III.3. Caractérisation par diffractométrie de rayon X (DRX) :

### III.3.1. Identification de la structure :

Les spectres de diffraction de rayon X ont été obtenus par une radiation de  $\text{CuK}_\alpha$  ( $1.54 \text{ \AA}$ ) d'un diffractomètre de type D8 Advance- Bruker, l'analyse des spectres de diffraction a été faite à l'aide d'un logiciel X'Pert Highscore qui nous permet de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations de structure, le balayage est dans la gamme :  $2\theta = 00\text{-}70^\circ$  d'où le pas est  $0.02^\circ/\text{min}$ .

Après calcination sous  $700^\circ\text{C}$  pendant 5 h pour chaque échantillon de la pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  d'où ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) on a obtenu les spectres suivants :

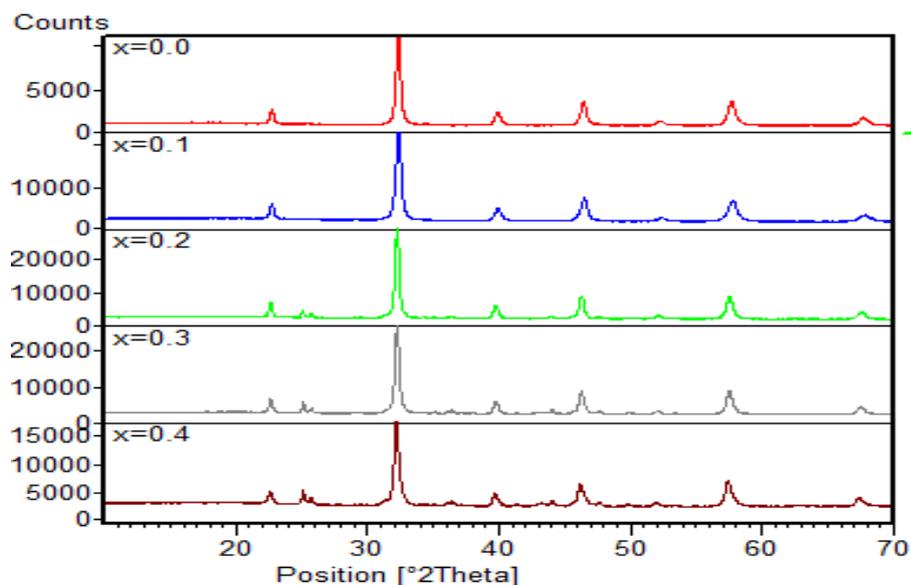


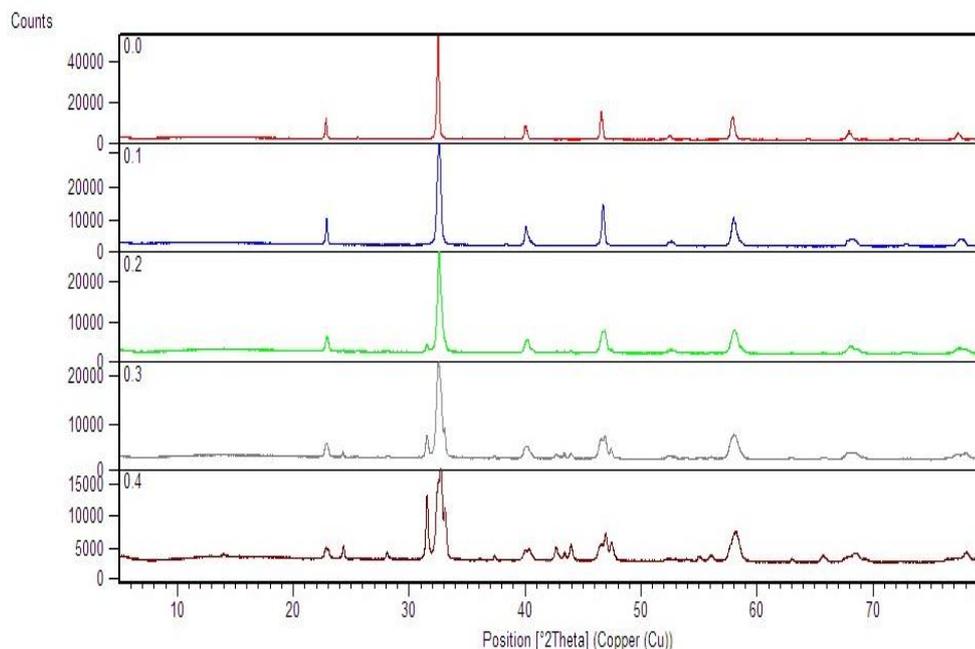
Fig.III.3 : Spectres de DRX des échantillons de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  ( $x = 0.0\text{-}0.4$ ) calcinés à  $700^\circ\text{C}$  pendant 5h.

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )

Tous les pics correspondent à la pérovskite  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  sont indexés dans la base de la structure cristalline orthorhombique dont le groupe d'espace est le  $\text{Pbnm}$  qu'on peut observer facilement que la structure reste stable jusqu'à  $x = 0.2$  où, on commence à observer l'apparition des pics qui correspondent au composé  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  [1], qu'on peut l'expliquer par une limite de substitution de  $\text{Sr}^{2+}$  dans la matrice  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  (LFN).

Pour confirmer cette limite de substitution, les poudres d'oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  d'où  $x=0.0 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.3 ; 0.4$  synthétisées par la méthode sol-gel et calcinées sous  $700^\circ\text{C}$  pendant 5h, sont pressées sous forme de pastilles, puis ils sont frittés sous  $1100^\circ\text{C}$  pendant 1h ; Après broyage, tous les composés ont été caractérisés par un diffractomètre PANalytical Empyrean de haute performance à  $\text{K}\alpha_1$ , constitué de chargeur automatique et la rotation de porte-échantillon, sur la façon dont le système optique de faisceau incident de cet équipement se compose d'un ensemble de fentes de divergence et anti-divergence qui ont été mis à  $1/2^\circ$  et fentes Soller (incident et faisceau diffracté) de 0,04 rad ont été utilisés. Le système de détection consiste en un détecteur Pixcel dernière génération, avec la longueur active au maximum, situé dans le soutien à la recherche des services centralisés (SCAI), Université de Málaga. Les mesures ont été effectuées à partir de  $5$  à  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) pour 60 min, le tube fonctionne à 45 kV et 40 mA.

Les résultats obtenus sont dans la Fig.III.4.



**Fig.III.4** : Spectre de diffraction des rayons X des poudres de  $\text{LSFN}_x$ , calcinés à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 1h

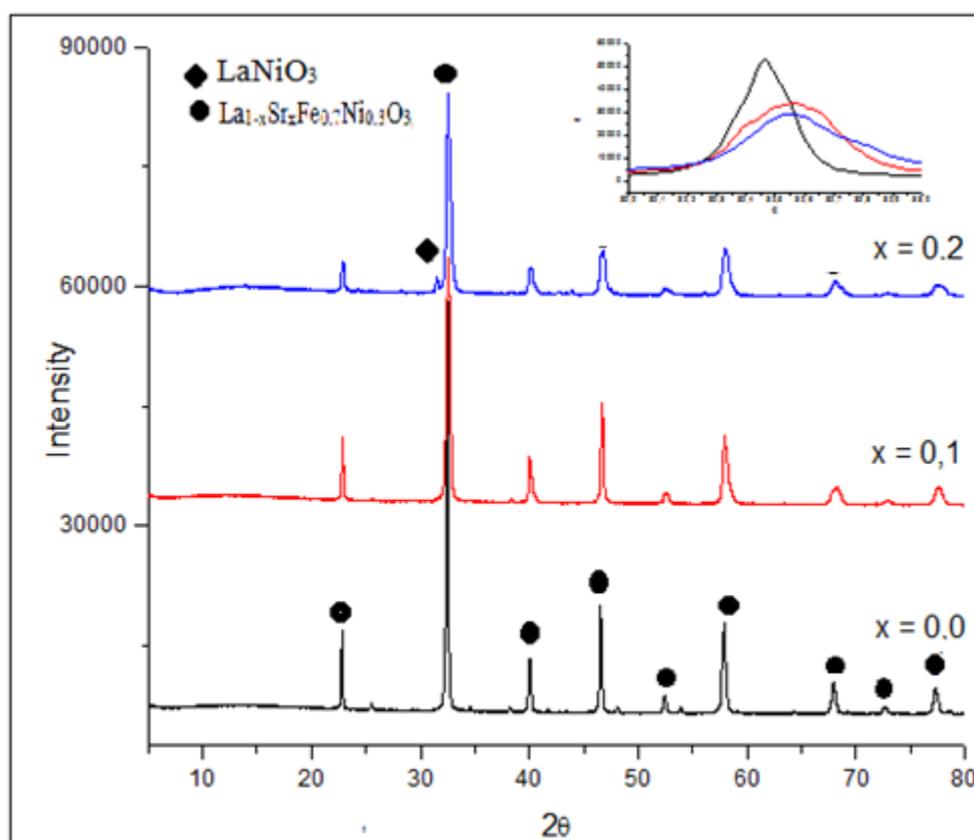
## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )

Les informations structurales du premier composé ( $x = 0.0$ ), une structure orthorhombique avec un groupe d'espace Pbnm d'où :  $a = 5.5389\text{Å}$ ,  $b = 5.5162\text{Å}$ ,  $c = 7.8130\text{Å}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (JCPDS dossier n° :37-1493). (**Tableau.III.2**)

Composé	Structure	Groupe d'espace	Paramètres de maille ( $\text{Å}$ )			Volume de cellule unitaire ( $\text{Å}^3$ )
			$a$	$b$	$c$	
$x = 0.0$	Orthorhombic	Pbnm	5.5360	5.5099	7.803	59.5058
$x = 0.1$	Rhomboedric	R-3C	5.529	5.529	13.354	58.9307
$x = 0.2$	Rhomboedric	R-3C	5.5160	5.5160	13.348	58.6222

**Tableau.III.2** : Information des structures de différents composés

Alors, après confirmation que c'était 20% de strontium dopé, la limite de substitution, pour ce matériau synthétisé par la méthode sol-gel, on s'intéresse dans ce travail, seulement par les composés ayant une phase pure  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  ( $x = 0.0, 0.1 \text{ \& } 0.2$ ) (Fig.III.5)



**Fig.III.5** : Spectres de perovskite  $\text{LSFN}_x$  ( $x = 0.0, 0.1 \text{ \& } 0.2$ )

# CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN<sub>x</sub>)

## III.3.2. Taille moyenne des cristallites :

En suivant la position de raie la plus intense (121) et en appliquant la relation de Scherrer [2]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{H \cos 2\theta} \quad (1)$$

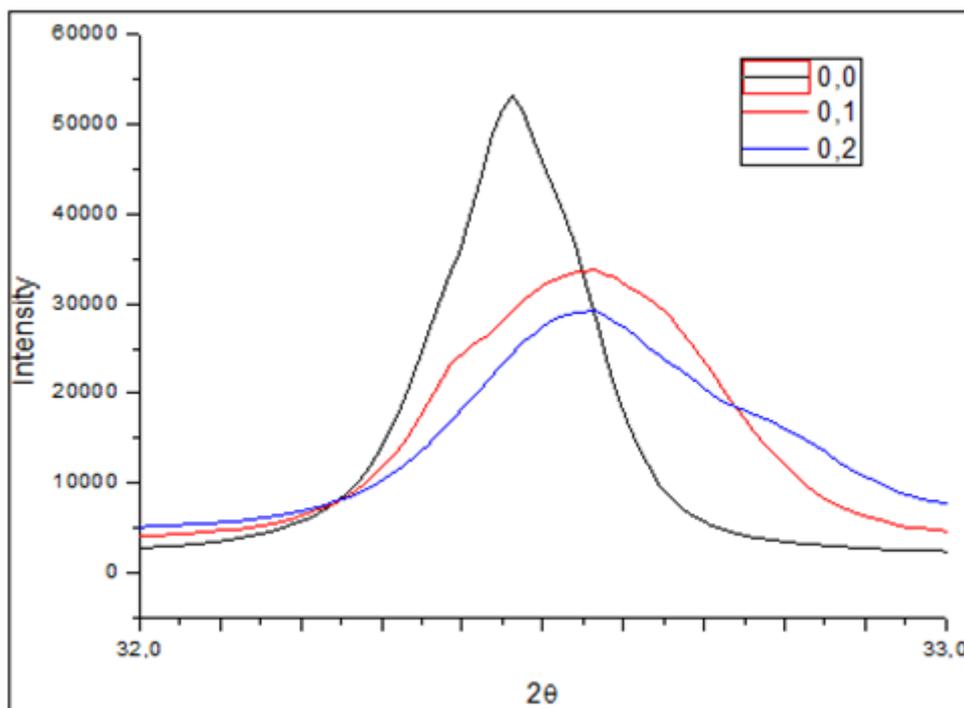
D'où :

$D$  : taille moyenne des cristallites en (nm)

$\lambda$  : longueur d'onde de la radiation  $\text{CuK}\alpha$  (1.54 Å)

$H$  : Largeur à mi-hauteur en (rad).

La figure ci-dessous (Fig.III.5) montre la position  $2\theta$  (°) de la raie la plus intense (121) :



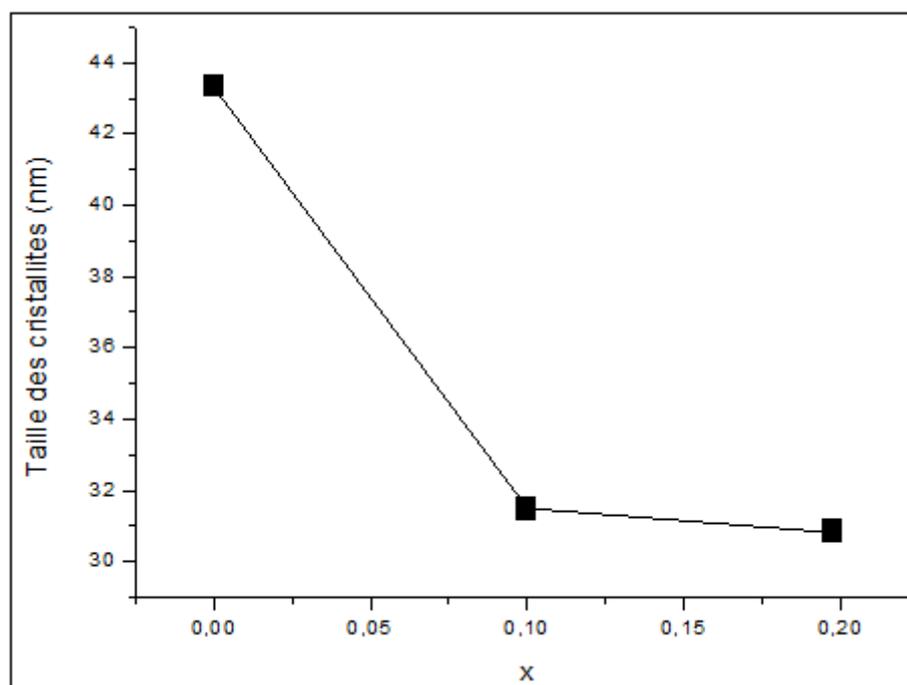
**Fig.III.6** : Positions de raie la plus intense

Les résultats de l'application de la relation de Scherrer sont regroupés dans le tableau suivant :

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )

Oxydes	Position de la raie la plus intense $2\theta$ (°)	Largeur à mi-hauteur H (rad)	Taille moyenne des cristallites (nm)
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	32.3964	0.0038	43.31
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	32.4630	0.0053	31.5
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	32.3044	0.0053	30.8

**Tableau.III.3 :** Tailles moyennes des cristallites des différents composés



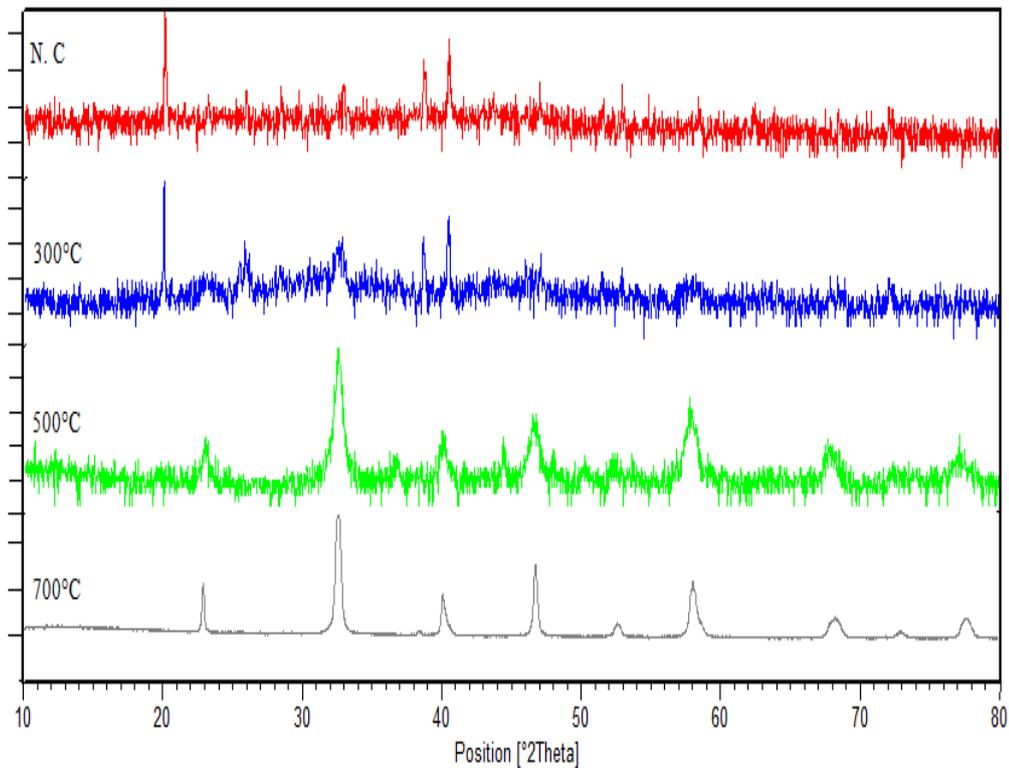
**Fig.III.7 :** Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux du dopage

Le décalage du spectre de diffraction trouve son explication dans la distorsion de la structure sous l'influence de la substitution de  $\text{La}^{3+}$  (Rayon ionique :  $1.03\text{Å}$ ) par le  $\text{Sr}^{2+}$  (R. i :  $1.13\text{Å}$ ). La réduction significative de la taille des cristallites après dopage de 10 % puis 20% par Sr, est due d'un mécanisme de durcissement de la structure.

### III.3.3. Evolution des diffractogrammes du composé $\text{LSFN}_{0.1}$ , en fonction de la température de calcination :

Pour suivre l'évolution des spectres de diffraction (Fig.III.8) ainsi que les tailles de cristallites obtenues des poudres non calcinées et après chaque calcination, nous avons pris comme échantillon le composé  $\text{LSFN}_{0.1}$  (Tableau.III.3).

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )

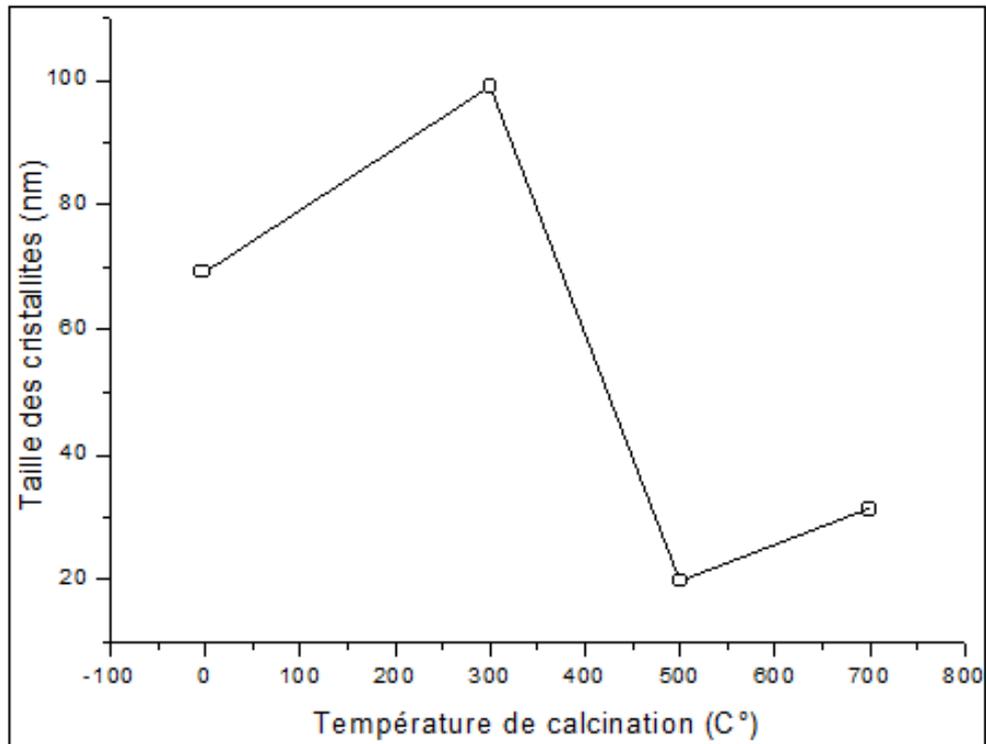


**Fig.III.8 :** Evolution du spectre de diffraction en fonction de la température de calcination du composé  $\text{LSFN}_{0.1}$

Température de calcination (C°)	Position de la raie la plus intense $2\theta$ (°)	Largeur à mi- hauteur H (rad)	Taille moyenne des cristallites (nm)
Non calciné	20.1202	0.0021	69.3
300	20.0747	0.0015	99.0
500	32.5470	0.0083	19.8
700	32.4630	0.0053	31.5

**Tableau.III.4 :** Tailles des cristallites en fonction de température de calcination, calculées par la relation de Scherrer du composé  $\text{LSFN}_{0.1}$

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )

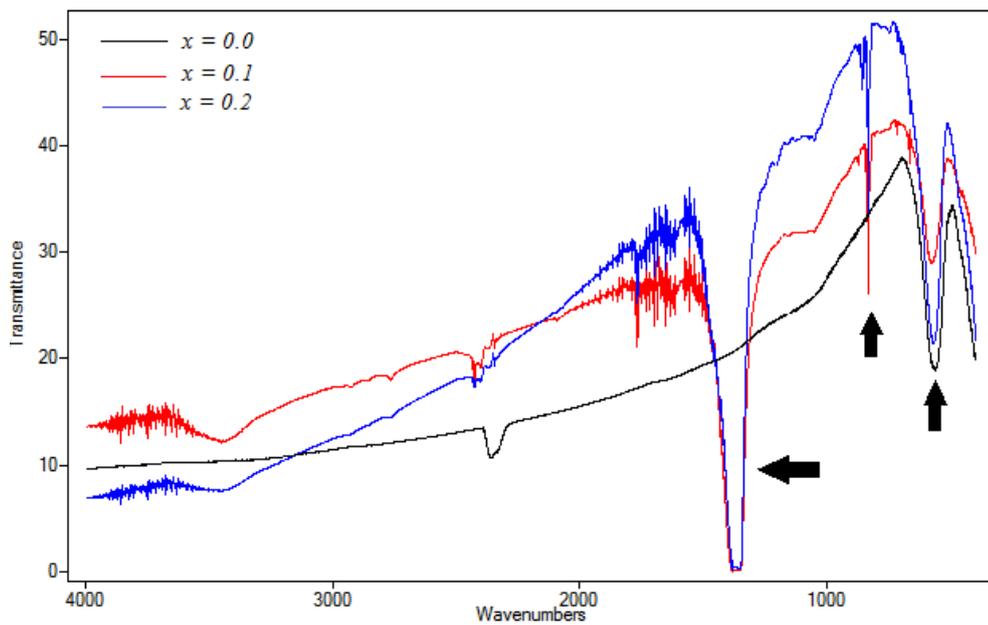


**Fig.III.9 :** Evolution de la taille des particules en fonction de température de calcination

### III.4. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR):

On a introduit une analyse par spectroscopie d'IR en utilisant un appareil Shimadzu 8400S, L'analyse a été effectuée dans l'intervalle  $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ . La comparaison entre les spectres d'IR en fonction du taux du dopage de Strontium (Fig.III.10) peut identifier l'apparition de deux bandes caractéristiques à partir du composé  $x = 0.1$  ( $\text{Sr} \% = 10$ ) dans la range  $1350\text{-}1428\text{ cm}^{-1}$  et  $824\text{-}834\text{cm}^{-1}$ , respectivement avec un petit décalage observé en fonction d'augmentation de la concentration du strontium peut être dû à la différence du nombre massique ionique du strontium et lanthane. La différence de masse ionique conduit à un changement de la géométrie moléculaire et à une vibration mécanique qui résultent le décalage des bandes [3]. La bande située à  $566.102\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux liaisons Fe-O d'octaèdre  $\text{FeO}_6$ , Ni-O et la déformation O-Ni-O dans la pérovskite [4].

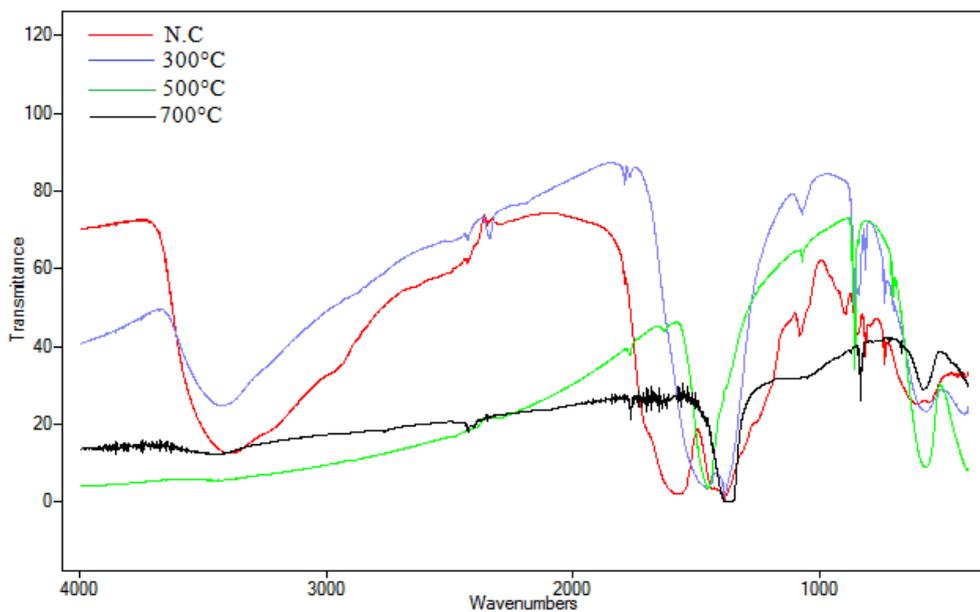
# CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )



**Fig.III.10** : FT-IR de  $\text{LSFN}_x$  en fonction de la composition

## III.4.1 Evolution des spectres d'IR du composé $\text{LSFN}_{0.1}$ , en fonction de la température de calcination :

Pour un suivi des différents changements au cours de la formation d'un des échantillons ( $x = 0.1$ ), ainsi que dans chaque pérovskite, l'évolution du spectre IR de pérovskite  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  en fonction de la température est présentée dans la (Fig.III.11).



**Fig.III.11**: FT- IR de pérovskite  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  en fonction de la température de calcination

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN<sub>x</sub>)

---

La comparaison entre les différents spectres correspondent au traitement thermique du composé  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  représente une large bande dans  $3432.16\text{cm}^{-1}$  indique la présence d'eau de hydratation [5], cette bande se disparaît totalement sous l'effet de la température de calcination. Une bande aigüe située à  $824.82\text{cm}^{-1}$  et qui a été observé après la calcination sous  $300\text{C}^\circ$  et commençait à s'éclaircir par augmentation de température de calcination ainsi qu'une large bande à  $1388\text{cm}^{-1}$  peuvent être expliquées par la substitution du Lanthane par le Strontium [3]. Les bandes situées entre  $1440\text{-}1582\text{cm}^{-1}$  correspondent à l'élongation de la liaison N-O ainsi que les vibrations dues aux groupements ( $\text{COO}^-$ ) des complexations bidentées acide citrique- ion du métal [6], comme les cations  $\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$  [4]. La bande située à  $566\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration asymétrique de la liaison Fe-O de l'octaèdre  $\text{FeO}_6$  [7] comme peut être attribuée à la liaison Ni-O et la déformation O-Ni-O dans la pérovskite [4].

### III.5. Mesures des DSC/TG :

Mesures thermogravimétriques (TG) et de balayage différentiel (DSC) ont été réalisés pour étudier le comportement thermique du sol et les courbes respectives de la  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  avec  $x = 0,0, 0,1$  et  $0,2$  sont représentées sur les **Fig. III.12**, **Fig.III.13** et **Fig.III.14**, respectivement. Pour l'échantillon  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ , par exemple, la courbe TG montre que la perte de masse a commencé à  $155\text{ }^\circ\text{C}$ , avec une perte de masse brutale de  $-31,52\%$  se produit, qui se termine à environ à  $335\text{ }^\circ\text{C}$ . La courbe de DSC indique un pic exothermique qui est à environ  $177,6\text{ }^\circ\text{C}$ , qui est liée à la combustion du sol. Une autre perte de masse de  $-7,79\%$  se produit accompagné de deuxième pic exothermique à  $376,9\text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui est probablement dû à la combustion du carbone résiduel. Un pic exothermique finale est observé à une température juste au-dessus de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , bien que la perte de masse de  $-22,19\%$ , ce qui est dû à la formation des cristaux  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ .

# CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN<sub>x</sub>)

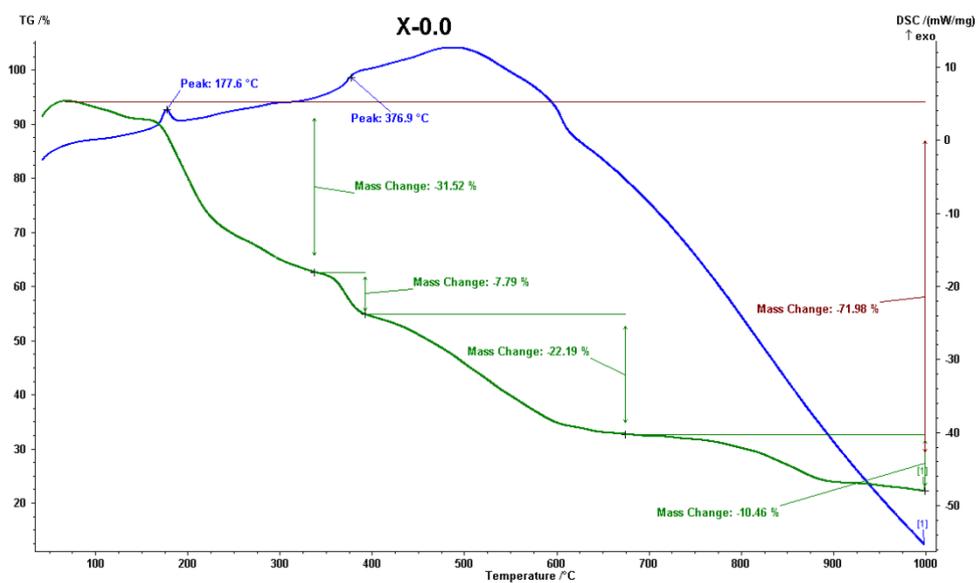


Fig.III.12 : Courbe DSC/TG du composé  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

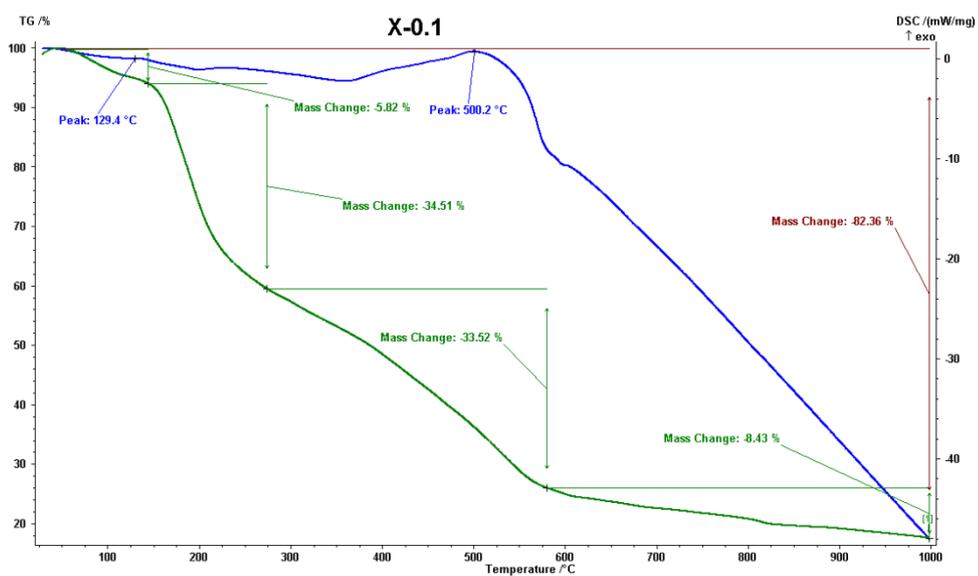
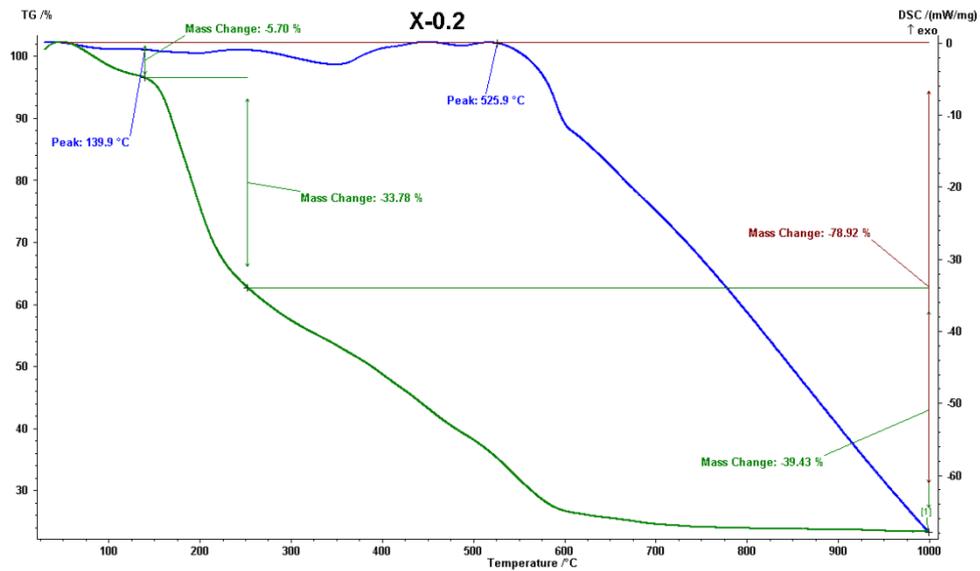


Fig.III.13 : Courbe DSC/TG du composé  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

# CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN<sub>x</sub>)



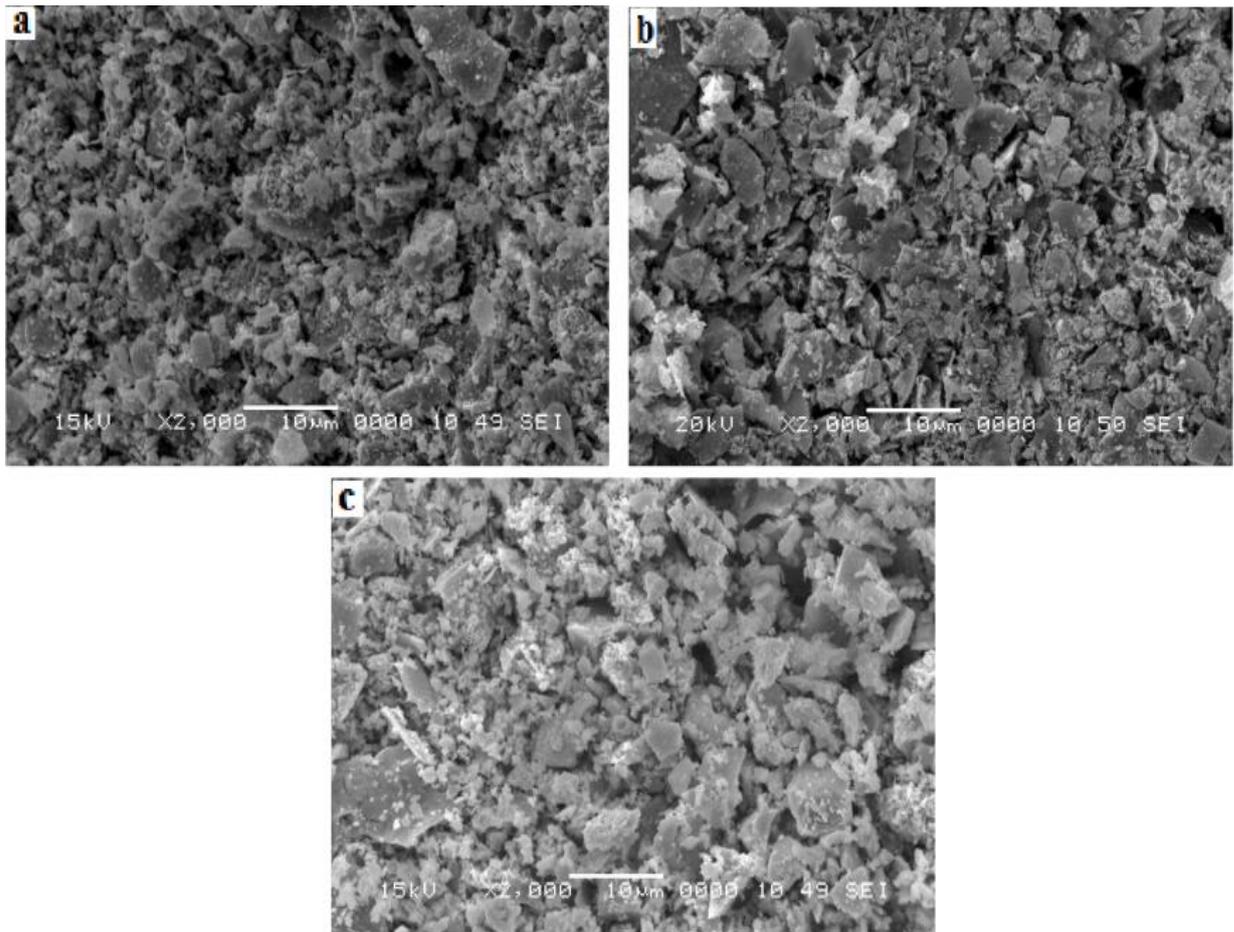
**Fig.III.14** : Courbe DSC/TG du composé  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

## III.6. Caractérisation morphologique par MEB et MET :

### III.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

MEB est utilisé pour obtenir l'information concernant l'agglomération des particules dans la surface et la tailles des pores **Fig.III.15**.

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )

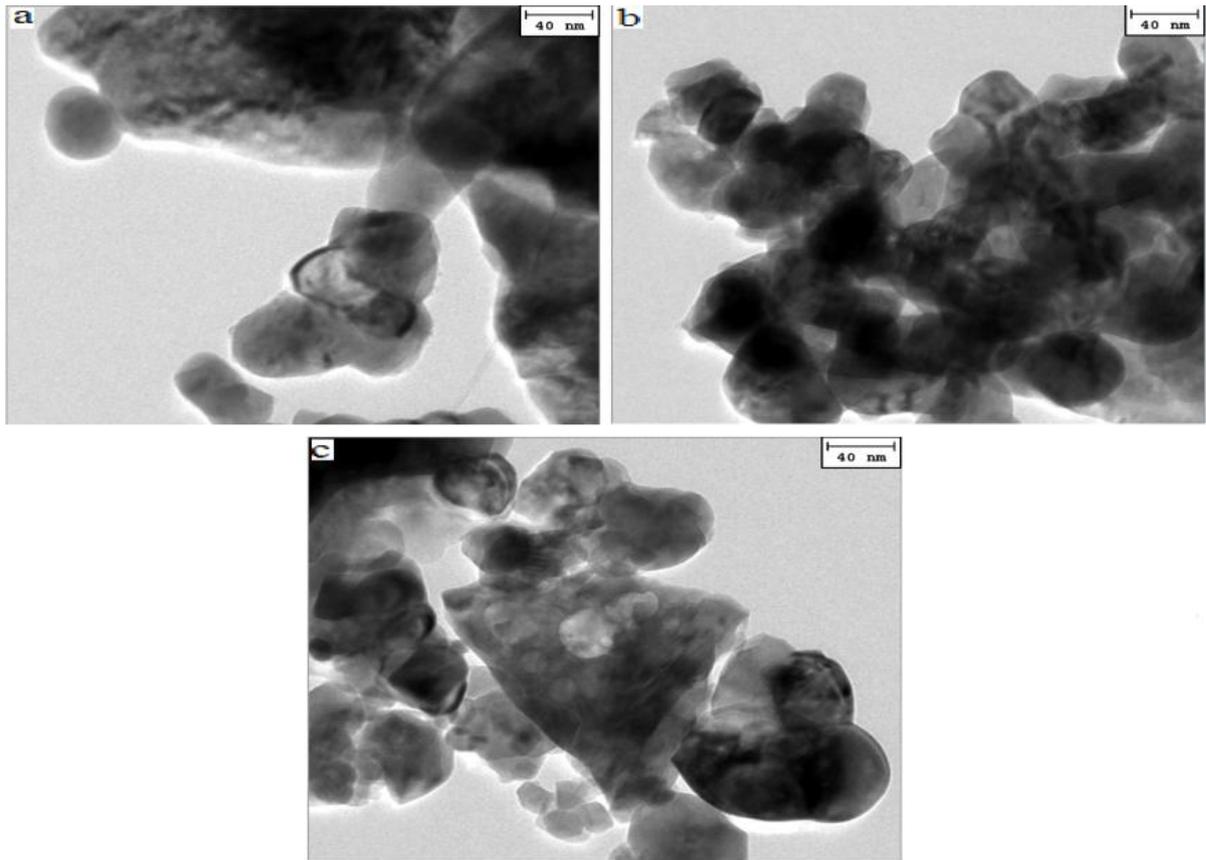


**Fig.III.15** : Images MEB de a)  $\text{LSFN}_{0.0}$  b)  $\text{LSFN}_{0.1}$  c)  $\text{LSFN}_{0.2}$

### III.6.2. Microscopie électronique à transmission(MET) :

MET est employée pour obtenir l'information directe sur la taille et la structure du produit, (nanocristaux de  $\text{LSFN}_x$ ). La figure ci – après (**Fig.III.16**), présente des images typiques, elle présente pratiquement la mono dispersion des particules avec un intervalle de taille de 30.8-43.31 nm, ce résultat est en accord avec le résultat obtenu à partir de la relation de Scherrer. Image J 1.45s est l'outil logiciel utilisé pour mesurer la taille des particules.

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )



**Fig.III.16** : Images MET de a)  $\text{LSFN}_{0.0}$  b)  $\text{LSFN}_{0.1}$  c)  $\text{LSFN}_{0.2}$

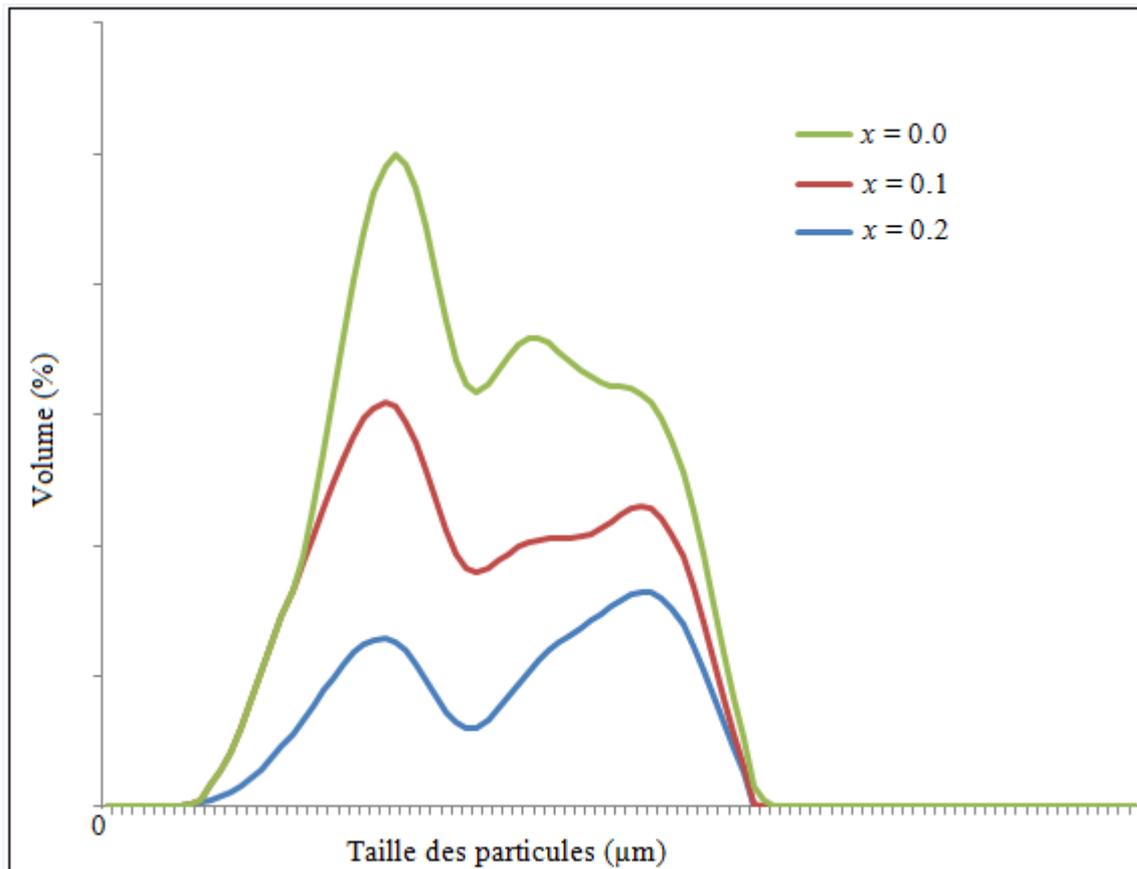
### III.7. Caractérisation par granulométrie laser :

Une étude granulométrique qui vise l'identification de la distribution granulométrique des cristallites ainsi que la surface spécifique pour chaque échantillon ont été effectués par un appareil granulomètre de type Laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

L'analyse granulométrique a pour objectif d'identifier la taille des cristallites ainsi la distribution de ces tailles, réalisée par granulométrie Laser.

Cependant, après calcination des poudres de cet oxyde sous  $700\text{C}^\circ$  pendant 5 h, la poudre a été mise dans un bécher contenant de l'eau di ionisée sous agitation magnétique combinée aux ultrasons pendant 15 min. Les distributions granulométriques sont présentées graphiquement dans la figure suivante (**Fig.III.17**) :

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )



**Fig.III.17** : Distribution granulométrique de pérovskite  $\text{LSFN}_x$  ( $x = 0.0, 0.1 \& 0.2$ )

D'après ces graphes on peut observer que chaque un contient deux modes de distribution :

- Pour  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ , deux collections de 14.159 et 15.887 µm d'un pourcentage de 2.72%, et 0.448 µm de 2.16%.
- Pour  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ , 0.502 µm de 3% et 316.979 µm de 0.10%.
- Pour  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ , 0.632 µm de 3.27% et 3.170 µm de 2.60%.

Les informations extraites de cette technique sont regroupées dans le tableau ci – après :

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN<sub>x</sub>)

Propriétés granulométriques	d (0.1) µm	d (0.5) µm	d (0.9) µm	Moyenne en volume (µm)	Moyenne en surface (µm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Oxydes						
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	0.214	3.709	24.685	8.572	0.616	9.75
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	0.128	0.733	12.046	5.042	0.346	17.4
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	0.370	1.923	16.972	5.983	0.978	6.14

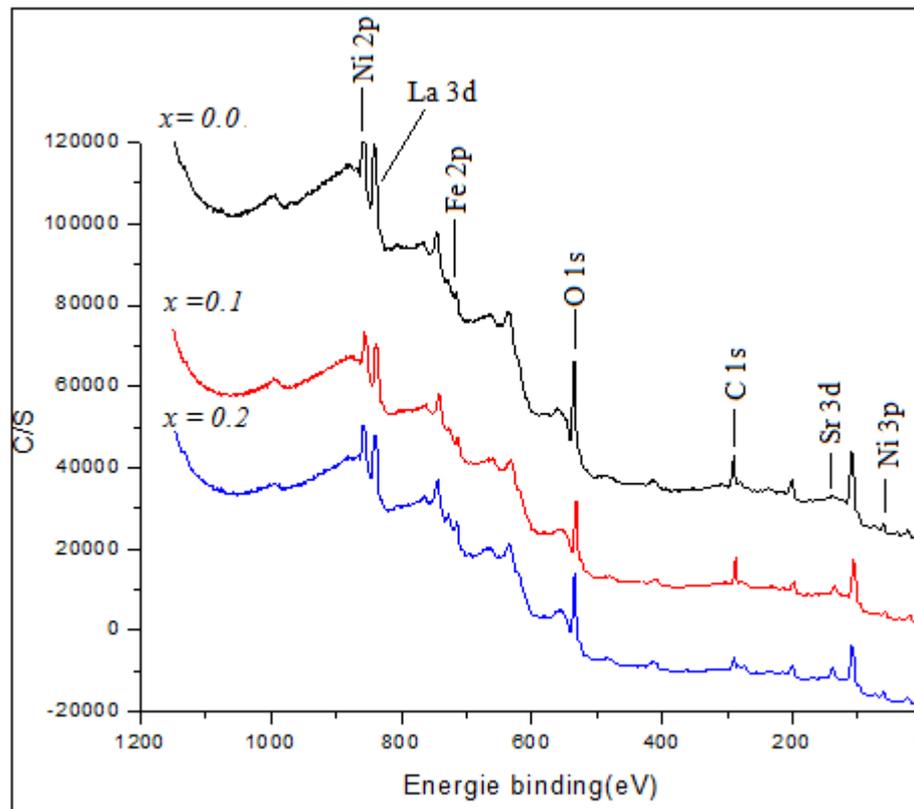
**Tableau III.5 :** Informations granulométriques de différents composés

### III.8. Spectroscopie de photoélectron de rayons X (XPS)

XPS est utilisé pour caractériser l'état chimique des éléments du matériau LSFN<sub>x</sub>, (**Fig.III.18**). La caractérisation de surface est réalisée en utilisant C1s comme référence. Le Tableau.III.5 contient les valeurs des énergies de liaison des : O1s, La3d, Sr 3d, Fe 2p, Ni 2p et Ni 3p ainsi ses concentration atomiques. Pour tous les composés du matériau LSFN<sub>x</sub>, La 3d<sub>5/2</sub> sont enregistrés dans 842.59, 835.97 et 837.97 eV. La 3d<sub>3/2</sub> sont enregistrés dans 859.69, 852.98 et 858.80 eV [8], data indique que le lanthane est probablement présent en forme trivalente. Strontium présente une transition de Sr 3d<sub>3/2</sub> avec des énergies de liaison de 135.74 et 138.24eV, peut être correspond au SrCO<sub>3</sub>, qui est présent dans une forme bivalente. Le fer et le nickel sont les éléments du site B de cet oxyde, le fer présente deux états de transition Fe 2p<sub>1/2</sub> et Fe 2p<sub>3/2</sub>, existant, seulement, dans la forme trivalente [9] et très petite quantité de Fe 3p, mais le nickel se trouve dans deux états de transition Ni2p et petite quantité de Ni 3p, les pics de Ni 2p sont observés dans l'intervalle des énergies de liaison (856.94-859.50eV), probablement dues aux Ni(OH)<sub>2</sub>, il y'a un chevauchement de La 3d<sub>3/2</sub> et Ni 2p<sub>3/2</sub>. Les spectres d'XPS présente deux photoligne de O 1s, correspondent aux différents espèces d'oxygène, L'énergie de liaison inférieure, peut être associé à la maille, alors que l'énergie plus élevée, peut être associé à l'espèce d'oxygène absorbé, bien que cette dernière fraction adsorbée doit également contenir de l'oxygène. Dans la littérature [8], les valeurs de l'énergie de liaison correspondant aux espèces d'oxygène apparaissent dans 528.3 et 531.9eV. Pour les espèces OH<sup>-</sup>, ses valeurs sont 529.7 et 532.2 eV, et pour les carbonates de métal, les valeurs sont 535.61-536.23 eV, respectivement [10] (**Fig.III.19**). La similarité entre ces énergies de

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )

liaison indique que, dans ce travail, ces espèces peuvent être existantes. Les concentrations atomiques présentes des valeurs supérieures de O 1s, C 1s, Ni 2p, La 3d, Sr 3d respectivement, sur la surface de pérovskite d'où l'élément actif est le nickel, décalage des valeurs des énergies de liaison dans  $\text{LSFN}_{0.1}$  vers les valeurs les plus basses indique une réduction trouvée dans les éléments de site B.

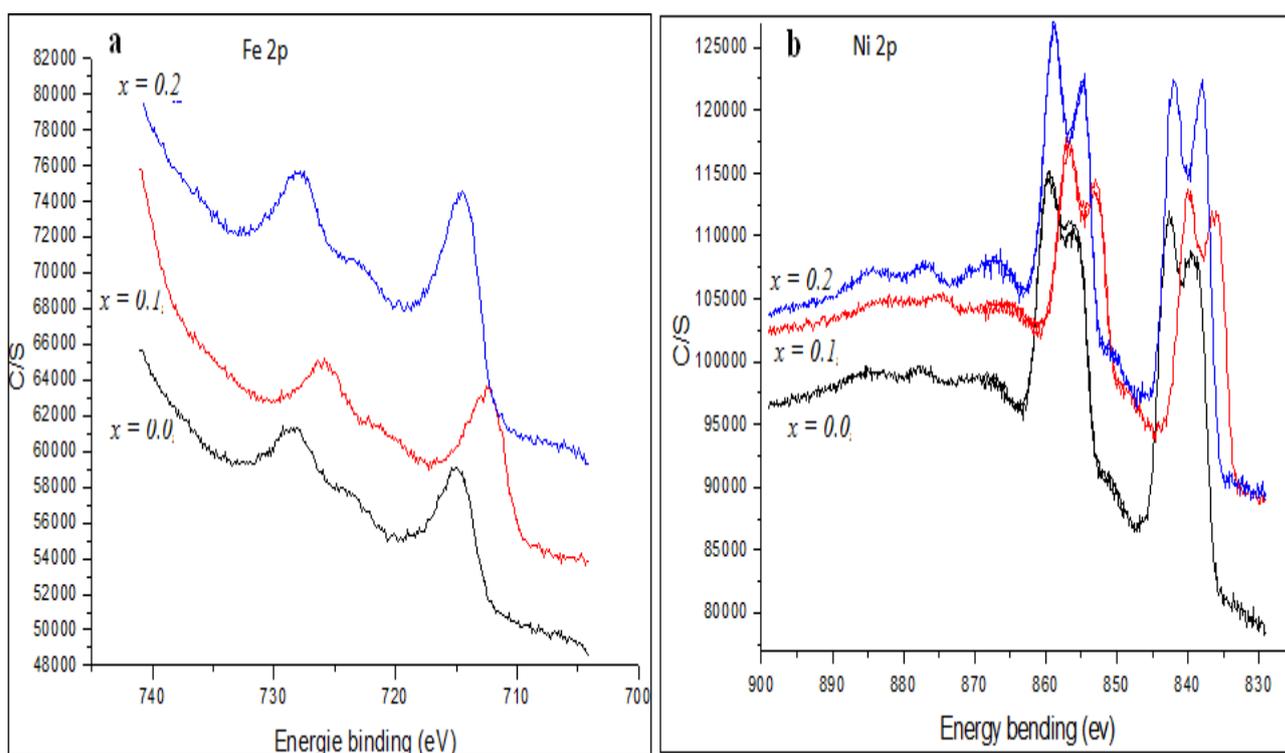


**Fig.III.18:** Spectres d’XPS d’analyse globale des poudres de pérovskite  $\text{LSFN}_x$  calcinées à  $700^\circ\text{C}$

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )

Niveau	$x = 0.0$		$x = 0.1$		$x = 0.2$	
	E.L (eV)	C A (%)	E.L (eV)	C A (%)	E.L (eV)	C A (%)
O 1s	533.43	38.9	530.81	39.3	533.14	44.9
	536.23		533.28		535.61	
C 1s	289.74	25.8	286.94	27.7	289.20	14.8
La 3d	842.59	10.0	835.97	9.2	837.97	10.4
	859.69		852.98		858.80	
Sr 3d	—	00	135.74	3.4	138.12	4.2
Fe 2p	714.53	< 0.1	712.21	< 0.1	714.20	< 0.1
	734.09		725.93		727.66	
Ni 2p	859.50	25.3	856.94	20.3	858.96	25.7
Ni 3p	72.31	< 0.1	69.54	< 0.1	60.00	< 0.1

**Tableau.III.6:** Informations d’XPS des nanoparticules  $\text{LSFN}_x$  calcinées  $700^\circ\text{C}$



**Fig.III.19 :** Analyse restreinte d’ XPS de a) Fe 2p and b) Ni 2p

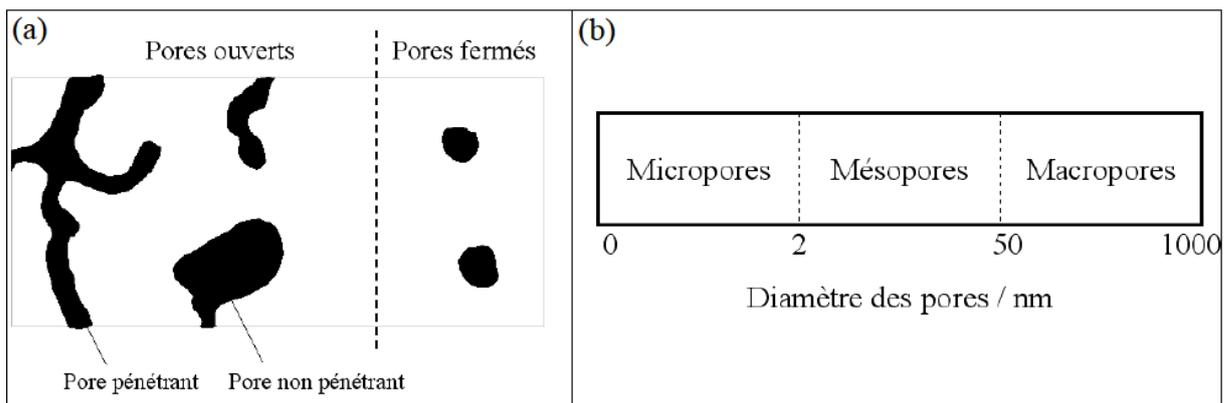
# CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )

## III.9. Mesure de surface spécifique et étude de porosité par la technique BET :

### III.9.1. Généralités

D'une manière générale on parle de matériaux poreux lorsque le taux de porosité est compris entre 20% et 95%. Le taux de porosité est défini par le rapport du volume des pores sur le volume total. On distingue deux catégories de pores représentés sur la Figure.III.20.a: les pores ouverts qui sont connectés à la partie extérieure du matériau et les pores fermés qui sont isolés à l'intérieur du matériau. Les pores pénétrants sont des pores ouverts qui ont la particularité de relier au moins deux faces du matériau poreux.

Les nombreuses applications des matériaux poreux requièrent des tailles de pores qui peuvent varier de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a recommandé la nomenclature relative à la taille des pores présentée Figure.III.20.b [11].



**Fig.III.20 :** (a) Schématisation des différents types de pores, (b) Nomenclature relative à la taille des pores

Les céramiques poreuses offrent des propriétés intéressantes : faible densité, stabilité à haute température, faible conductivité thermique, activité catalytique, résistance à la corrosion et à l'érosion. Certaines de ces propriétés sont évidemment inhérentes aux céramiques denses. Leur fragilité et les difficultés rencontrées pour corrélérer les propriétés mécaniques et thermiques à la structure poreuse sont deux problèmes majeurs quant à l'utilisation de ces matériaux. De nos jours les céramiques poreuses occupent une place importante dans des applications liées à l'environnement et à l'économie d'énergie.

Les matériaux céramiques poreux interviennent dans de nombreuses applications comme la filtration, les catalyseurs ou supports de catalyseur, les bioréacteurs, les piles à combustibles, les capteurs de gaz, la séparation de gaz, l'isolation thermique et électrique [12].

## **CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )**

---

Des céramiques traditionnelles poreuses sont employées pour la filtration de l'eau depuis 1861 [13]. Dans des champs d'application plus récents, des mousses céramiques présentant une bonne résistance aux chocs thermiques sont utilisées pour filtrer des métaux fondus. Des matériaux poreux (alumine, carbure de silicium) sont également employés pour la filtration des gaz d'échappement dans l'automobile.

L'utilisation des matériaux poreux comme catalyseurs ou supports de catalyseur est possible grâce aux hautes surfaces spécifiques qu'ils développent. Les réactions chimiques interviennent lorsque le gaz est en contact avec les surfaces du matériau (souvent revêtu). L'objectif est donc d'offrir un maximum de surface au passage du gaz afin de traiter des débits importants.

Les bioréacteurs sont utilisés pour produire des réactions chimiques entre un liquide et des organismes ou enzymes piégés dans un matériau poreux. Les céramiques sont utilisées pour leur haute résistance chimique. Des pores de 15 nm à 70 nm de diamètre sont requis pour immobiliser des enzymes et des pores de 5  $\mu\text{m}$  à 30  $\mu\text{m}$  pour des microorganismes. Les matériaux présentant une répartition bimodale en taille de pores sont très employés dans ces applications. Ils permettent de fixer via les plus petits pores les microorganismes alors que les pores de plus grandes dimensions favorisent le transport du liquide [14].

La présence de pores dans un matériau céramique entraîne une diminution de sa conductivité thermique. Le matériau s'oppose alors davantage au passage de la chaleur, ces propriétés isolantes sont améliorées. Les briques réfractaires représentent une des plus anciennes applications des matériaux céramiques poreux. Elles sont principalement utilisées pour la construction de fours. Les céramiques isolantes interviennent dans des applications très variées. Dès les années 1970 des matériaux fibreux isolants, réutilisables, sont utilisés pour la protection thermique des navettes spatiales américaines lors de l'entrée dans l'atmosphère.

### **III.9.2. Nomenclature du matériau poreux $\text{LSFN}_x$ :**

Les surfaces spécifiques et les tailles des pores en fonction du taux du dopage obtenus par la technique BET sont reportées dans le Tableau.III.7.

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )

Composé	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Taille des pores (nm)
$x = 0.0$	5.66	25.52
$x = 0.1$	20.67	13.43
$x = 0.2$	7.68	20.66

**Tableau.III.7:** Informations de BET des nanoparticules  $\text{LSFN}_x$  calcinées  $700^\circ\text{C}$

La taille des pores comprise entre 13.43-25.52 nm montre que le matériau céramique  $\text{LSFN}_x$  ( $x=0.0, 0.1\&0.2$ ), appartient des matériaux **mésoporeux** (2-50nm), ce résultat peut être facilement vérifié par les images MEB (Fig.III.15).

L'amélioration notable, dans la valeur de surface spécifique, prouve l'activité catalytique énorme du composé  $\text{LSFN}_{0.1}$ . La retour à une valeur de surface spécifique inférieure du composé  $\text{LSFN}_x$ , peut être expliqué par la petite impureté existante.

### III.9.3. Isotherme d'adsorption/ désorption d'azote à la surface du solide $\text{LSFN}_x$ :

#### III.9.3.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface.

Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide.

La désorption est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide.

# CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN<sub>x</sub>)

## III.9.3.2. Adsorption sur un échantillon purement mésoporeux : $d = 2$ à $50$ nm

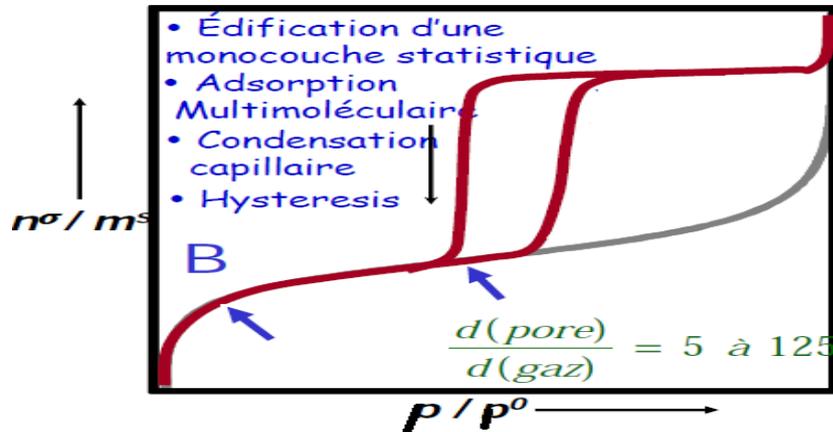


Fig.III.21 : Schéma représente différentes régions d'isotherme et les phénomènes physiques correspondants

Le **domaine C** est celui de l'**adsorption monomoléculaire** :

à la fin de ce domaine, on peut considérer que, statistiquement, la surface du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées

lorsque la pression relative d'équilibre augmente (**domaine D**), la surface du solide se recouvre d'une couche qui s'épaissit progressivement : l'**adsorption est multimoléculaire**

à partir d'une certaine pression, on peut observer dans le **domaine D**, une augmentation plus rapide de l'adsorption, due au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores

C'est aussi aux pressions relatives les plus basses que se remplissent les **micropores** les plus étroits (**ultramicro-pores**), lorsqu'ils existent; pour une certaine valeur de la pression relative d'équilibre (**domaine B**)

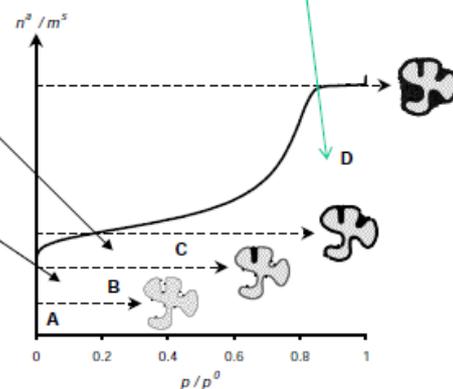


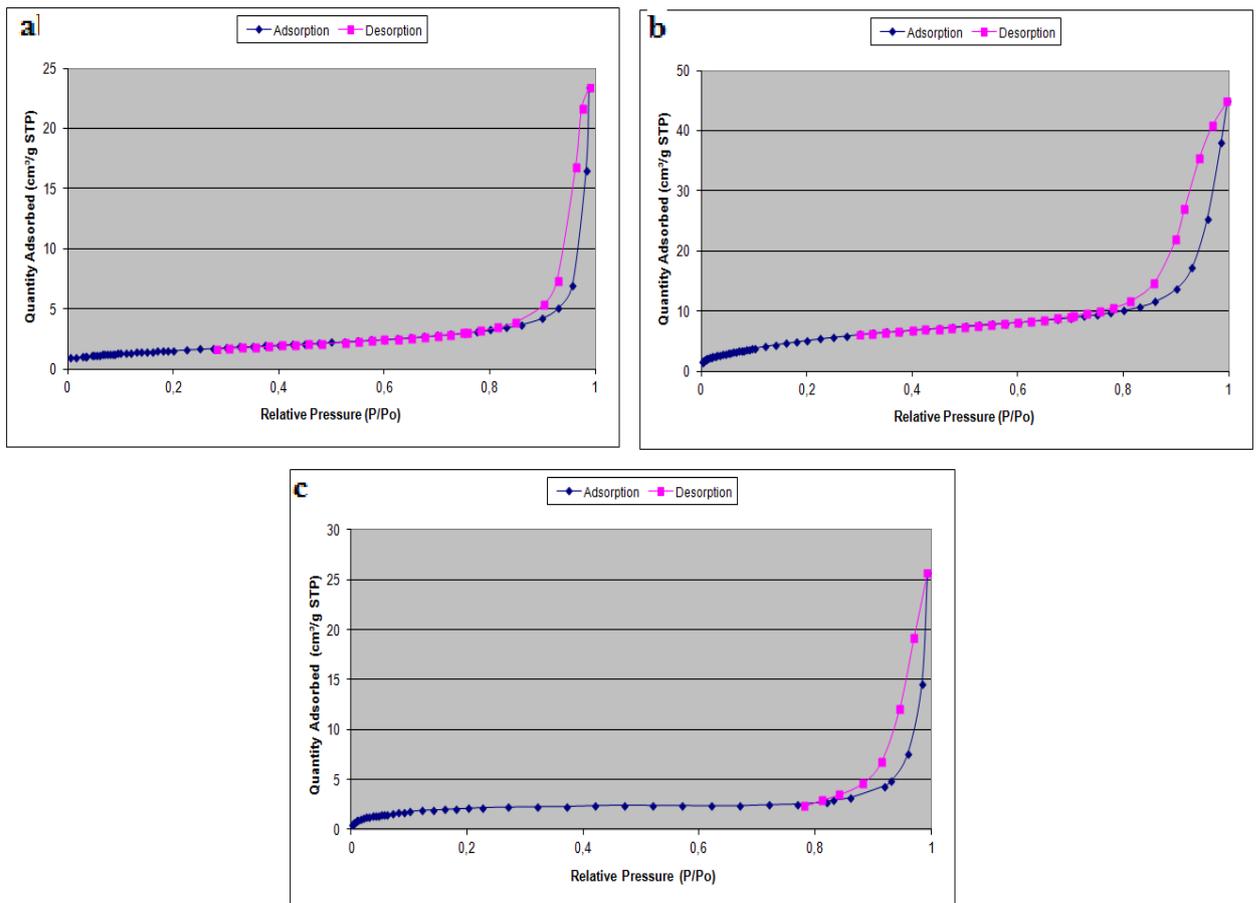
Fig.III.22 : Interprétation d'un isotherme d'adsorption

# CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ( $\text{LSFN}_x$ )

## III.9.3.3. Adsorption sur un solide $\text{LSFN}_x$ , isothermes d' $\text{N}_2$ à 77K :

La figure ci-dessous (**Fig.III.23**) représente les isothermes d'adsorption d'azote sur la surface du matériau  $\text{LSFN}_x$ , les figures montrent bien que :

- Tous les composés de ce pérovskite appartiennent des matériaux méso poreux,
- Le composé  $\text{LSFN}_{0.1}$ , présente le meilleur comportement catalytique vis-à-vis l'adsorption d' $\text{N}_2$ .



**Fig.III.23** : Isothermes d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  sur la surface de a)  $\text{LSFN}_{0.0}$  b)  $\text{LSFN}_{0.1}$   
c)  $\text{LSFN}_{0.2}$

## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN<sub>x</sub>)

---

### III.10. Conclusion :

La méthode sol-gel est une méthode efficace d'élaboration des poudres de pérovskite LSFN<sub>x</sub>, d'où la structure pure peut apparaître par la calcination sous 700°C pendant 5 heures, l'apparition de pic parasite correspond à la pérovskite LaNiO<sub>3</sub>, ceci ne disparaît pas malgré l'augmentation de la température de calcination jusque 1100°C, cela peut être défini par la limite de substitution du lanthane par le strontium. La suite des caractérisations s'intéressent aux composés qui présentent une phase pure ( $x = 0.0, 0.1$  &  $0.2$ ).

La taille moyenne des particules comprise entre 30.8-43.5 nm montre l'effet positif du dopage sur ce paramètre et par suite sur l'activité catalytique et la sélectivité de série des composés, ce résultat est confirmé par les valeurs de la surface spécifique mesurées par technique BET, cependant, une confirmation a été effectuée en étudiant les isothermes d'adsorption d'azote sur les surfaces du solide. Cette étude montre aussi que ce matériau appartient de la famille des matériaux méso poreux (Taille des pores : 13.43-25.45 nm) selon l'IUPAC.

Les images MEB et MET prouvent le résultat obtenu de la taille des particules, ainsi la forme poreuse des matériaux.

Il est connu que, les éléments de site B (Fe et Ni) sont les éléments responsables à l'activité catalytique d'oxyde, en fait, l'étude par la technique XPS montre clairement que le nickel est l'élément actif dans la matrice d'où il présente une forme d'oxydation bivalente, en deux états de transition (Ni2p<sub>1/2</sub> et Ni2p<sub>3/2</sub>) tant que le fer présente une forme de transition trivalente en deux états de transition.

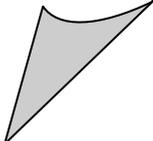
## CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN<sub>x</sub>)

---

### Références

- [1] Sania M. de Lima et al, Applied Catalysis A: General 377 (2010) 181–190
- [2] Esnouf Claude, Méthodes des poudres en DRX, Formation, INSA, Grenoble, 2011
- [3] J.J. Joshi, B.B. Parekh, K.D. Vohra, M.J. Joshi, Bull. Mater. Sci. 29 (2006) 307
- [4] J D G Fernandes, D M A Melo, L B Zinner, C M Salustiano, Z R Silva, A E Martinelli, M Cerqueira, C Alves Junior, E Longo, M I B Bernardi, Low-temperature synthesis of single-phase crystalline  $\text{LaNiO}_3$  perovskite via Pechini method. Mater. Lett., , 53(2002)122
- [5] A. Firdous et al. / Journal of Crystal Growth 311 (2009) 3855–3862
- [6] K. Nakamoto, Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compound, 4th Ed., Wiley, New York, USA (1986).
- [7] A. Davydov, Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxide, 3rd Ed., Wiley, England (1990).
- [8] M. O'Connell, A.K. Norman, C.F. Hüttermann, M.A. Morris, Catal. Tod., 47 (1999) 123-132p
- [9] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Besieger and N. S. McIntyre, Surf. Interface Anal, 36(2004) 1564–1574
- [10] H. Nohira et al., Journal of Non-Crystalline Solids 303 (2002) 83–87.
- [11] D.W.Schaefer, Mater. Res. Sc. Bull., 19(1994) 14-17.
- [12] K.Ishizaki, S. Komarneni, M. Nauko, , Porous Materials Process Technology and applications. Kluwer, London, U.K., 1998.
- [13] Y.Shiraki, History of Technology of Ceramics (in Japanese), Gihodo Tokyo 1983, p. 206.
- [14] S.Sakka , Ceram. Japan, 24(1989)601-607

**CHAPITRE IV :**  
**CARACTÉRISATION**  
**ÉLECTROCHIMIQUE**  
**D'UNE CELLULE**  
**SYMÉTRIQUE À**  
**BASE DE LSFN<sub>x</sub>**



# CHAPITRE IV : CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE CELLULE SYMETRIQUE A BASE DES POUDRES LSFN<sub>x</sub>

---

## IV.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'étudier les propriétés électrochimiques du matériau d'électrode (cathode et d'anode). La première partie de ce chapitre est consacrée à l'élaboration d'une cellule électrochimique symétrique : cathode/électrolyte/cathode (LSFN<sub>x</sub> comme matériau anode et cathode en même temps). Nous nous sommes ensuite intéressés à la spectroscopie d'impédance et la mesure de la résistance de polarisation et la résistance surfacique en étudiant la stabilité aux différentes températures.

## IV.2. Elaboration de la cellule :

### IV.2.1. Choix de l'électrolyte solide :

Les gallates de lanthane de structure perovskite ABO<sub>3</sub>, fournissent une alternative à la zircone et à la cérine dopées. Les compositions les plus citées sont La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ga<sub>y</sub>Mg<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> ( $x \approx 0,9$ ,  $y \approx 0,8$ ), LSGM et La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ga<sub>y</sub>Mg<sub>1-y-z</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>3</sub> ( $x \approx 0,9$ ,  $y \approx 0,8$ ,  $z \approx 0,085$ ), LSGMC. Plusieurs études [1, 2, 3] ont montré que LSGM avait une conductivité ionique supérieure à celle de 8YSZ (à 700°C,  $7,69 \times 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>). LSGM possède un coefficient d'expansion thermique faible, du même ordre de grandeur que celui de 8YSZ [4] ( $10,6 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> entre 100 et 800°C). Pourtant ces matériaux présentent de nombreux inconvénients tels que le prix élevé de l'oxyde de gallium, la réduction et la volatilisation de celui-ci pour les faibles pressions partielles d'oxygène [5, 6] et une réactivité chimique avec les matériaux d'électrodes. LSGM peut en effet former des phases secondaires à faible température telles que SrLaGaO<sub>7</sub> et La<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Dans ce travail nous avons choisis LSGM (La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>Mg<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>) comme matériau d'électrolyte.

### IV.2.2. Préparation des échantillons :

Les poudres d'électrodes La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>0,7</sub>Ni<sub>0,3</sub>O<sub>3</sub> ( $x=0.0$  ;  $0.1$  &  $0.2$ ) ont été mélangées à 50.% de masse avec DECOFLUX™ (WB41, Zschimmer et Schwarz) comme liant pour obtenir une suspension qui a été utilisé pour peindre les électrodes symétriques sur des pastilles denses de l'électrolyte LSGM (La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>Mg<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>). Après, les électrodes sont frittées à 1100 ° C pendant 1 heure pour assurer une adhérence adéquate à l'électrolyte. Les pastilles denses de l'électrolyte LSGM ont été préparées à partir de poudres lyophilisées comme décrit dans la référence [8].

## CHAPITRE IV : CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE CELLULE SYMETRIQUE A BASE DES POUDRES LSFN<sub>x</sub>

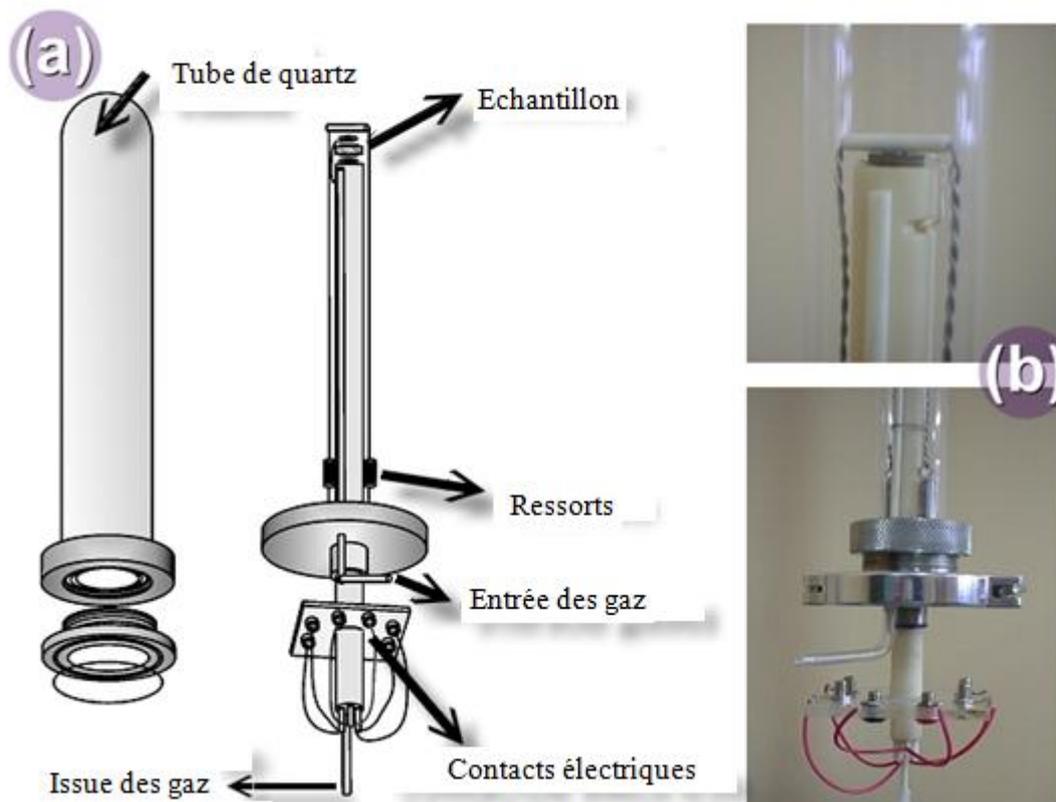
---

Après, on a peint ces pastilles (cathode- électrolyte- anode) avec de l'encre de platine comme agent collecteur de courant, et pour éliminer les espèces organiques de nos échantillons nous avons les soumis dans un four sous 800°C pendant 30 min.

### IV.2.3. La cellule d'impédance :

Des mesures d'impédance ont été effectuées à une température élevée avec une cellule comprenant principalement de l'alumine tubulaire formant le corps de la cellule (figure 2.13). Le comprimé est placé dans une extrémité du tube supporté dans un grand comprimé pressé d'alumine et avec des électrodes de platine à l'aide de deux ressorts et à un fil métallique de nichrome résistant la haute température (alliage Ni-Cr). Pour éviter tout contact électrique avec les électrodes de Nichrome, le fil est inséré dans un tube mince d'alumine qui agit comme un isolant. A l'autre extrémité de la cellule, des connexions électriques: l'électrode de travail, contre-électrode, de référence et les connexions du thermocouple. Trois fils de Pt sont introduits dans les connexions électriques avec analyseur d'impédance et le thermocouple, qui est situé à quelques millimètres de la pastille pour avoir une valeur correcte de température à travers l'échantillon. Thermocouple de type S est constitué de deux fils de Pt et Pt-Rh 10%. L'électrode de travail et la référence sont court-circuitées sur l'échantillon lui-même, même pour la contre-électrode et de référence. La résistance mesurée par l'analyseur d'impédance est due uniquement à l'échantillon sans aucune contribution associée aux effets ohmiques des fils de Pt reliant l'analyseur d'impédance avec la pastille, qui lui permet de mesurer des valeurs aussi basses que la résistance 0,01Ω.

## CHAPITRE IV : CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE CELLULE SYMETRIQUE A BASE DES POUDRES LSFN<sub>x</sub>



**Fig. IV.1 :** Schéma montrant les détails de connexions d'une cellule de gaz dans un montage expérimental pour des mesures d'impédance.

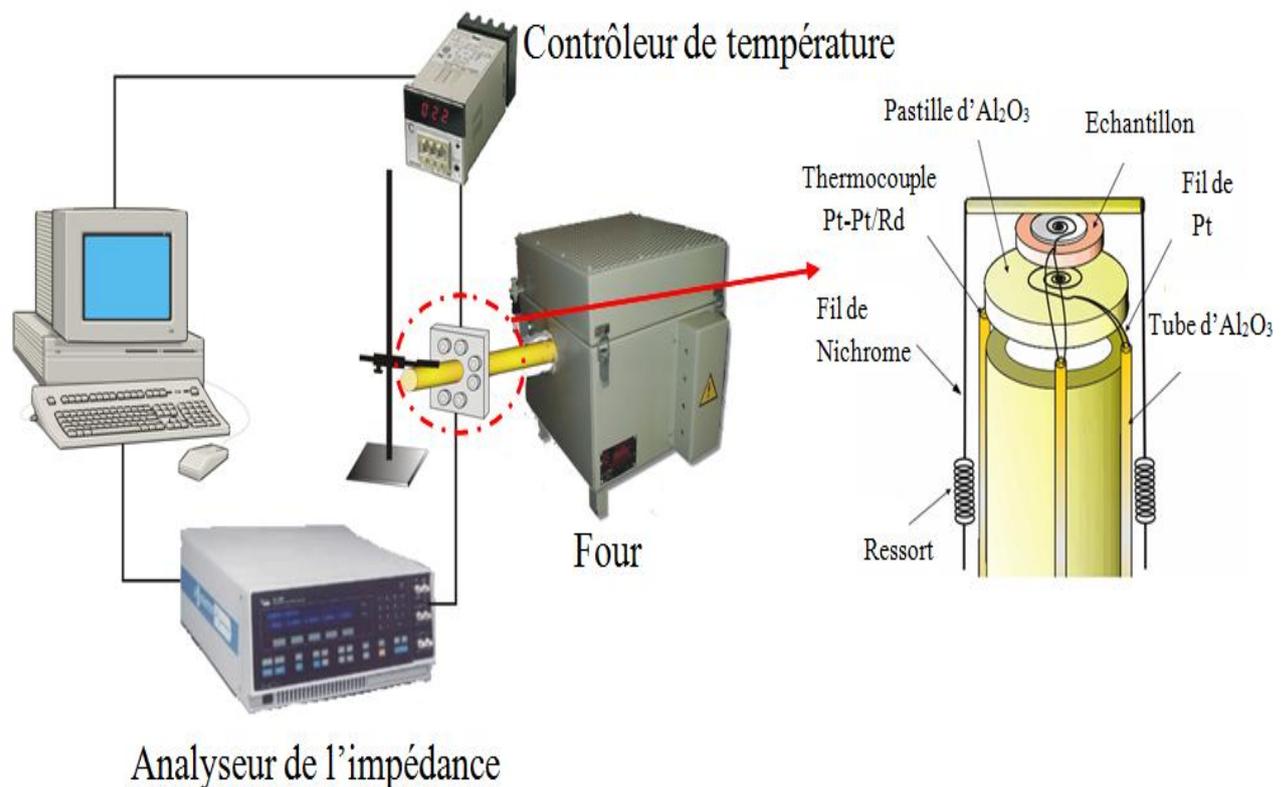
### IV.3. Spectroscopie d'impédance complexe :

La spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale bien connue pour l'étude des propriétés électriques et électrochimiques des céramiques à base d'oxyde. Nous l'avons utilisée pour l'étude des résistances de polarisation ainsi que les résistances surfaciques issues des réactions d'électrodes sur les cellules symétriques électrode/électrolyte/électrode. Nous avons principalement utilisé la représentation de Nyquist des électrochimistes dans laquelle l'impédance est représentée dans un repère orthonormé cartésien. L'axe des abscisses correspond aux valeurs de  $Z'$  (partie réelle de  $Z$ ) et celui des ordonnées à celles de  $Z''$  (partie imaginaire de  $Z$ ).

Les mesures ont été réalisées avec un impédance mètre SOLARTRON 1260. La fréquence balayée est comprise entre  $0.1-10^6$  Hz, le logarithme des fréquences est indiqué sur les diagrammes d'impédance. L'amplitude du signal sinusoïdal en tension varie de quelques

## CHAPITRE IV : CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE CELLULE SYMETRIQUE A BASE DES POUDRES LSFN<sub>x</sub>

millivolts à 0.5V, en fonction de type de l'échantillon. L'analyseur d'impédance est commandé par un ordinateur. L'acquisition des données est disponible à partir de programme Zplot et a également conçu un logiciel (CDT v.3.0), pour le contrôleur de température Eurotherm 808 qui fonctionne à l'extérieur de la Zplot. Cela permet des mesures de manière entièrement automatisée. Dans ce travail, les mesures ont été effectuées entre 900 et 150°C. Le dispositif expérimental utilisé est montré de manière schématique dans la figure ci- dessous :



**Fig.IV.2** : Schéma dispositif expérimental et différentes composition de la cellule électrochimique de la spectroscopie de l'impédance électrochimique.

# CHAPITRE IV : CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE CELLULE SYMETRIQUE A BASE DES POUDRES LSFN<sub>x</sub>



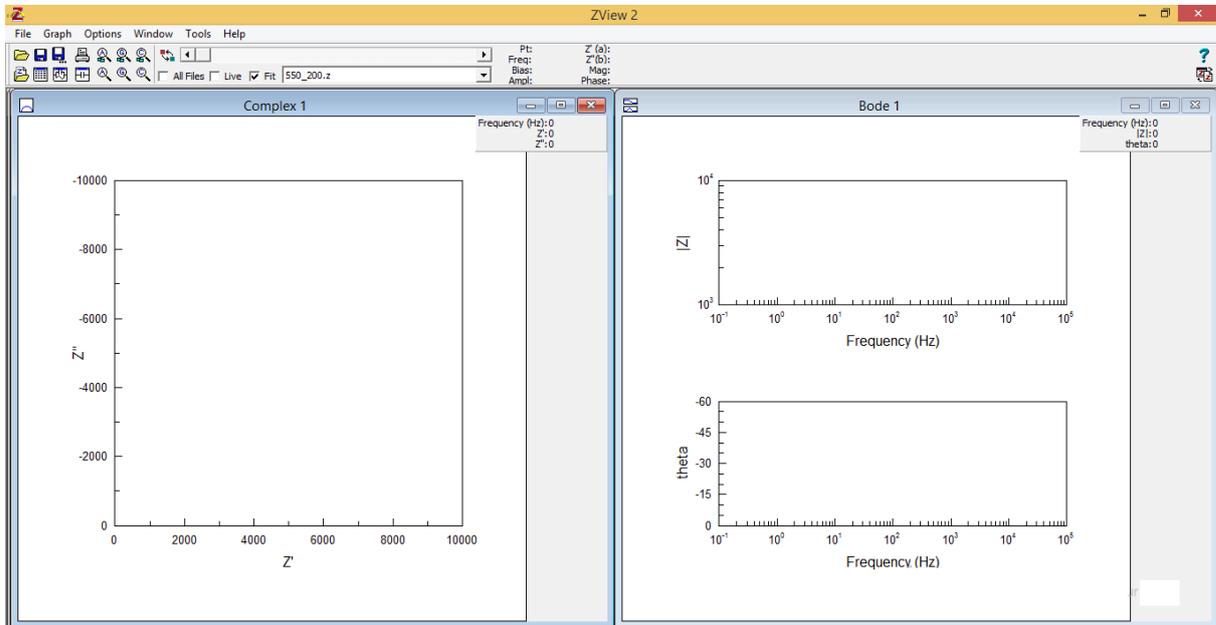
Fig.IV.3 : Dispositif expérimental, affiché sur l'ordinateur l'interface de Zplot.



Fig.IV.4 : La cellule à l'extérieur et à l'intérieur du four

# CHAPITRE IV : CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE CELLULE SYMETRIQUE A BASE DES POUDRES $LSFN_x$

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées entre 900 et 150 ° C, le traitement des résultats obtenus a été faite par le logiciel Zview (Fig.IV.5).



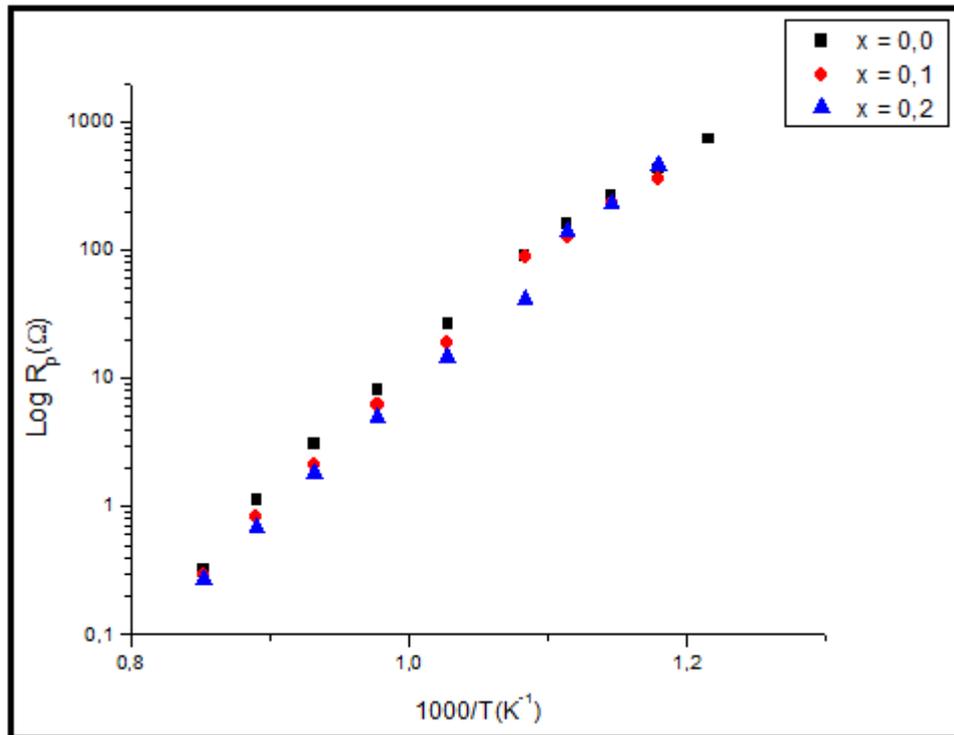
**Fig.IV.5** : Interface du logiciel Zview

D'après les résultats d'impédance trouvés nous pouvons calculer les valeurs de la résistance de polarisation de chaque cellule en fonction de la température.

## IV.3. 1. Résistance de polarisation ( $R_p$ ) :

Une résistance de polarisation ( $R_p$ ) est la résistance de transition entre les électrodes et l'électrolyte. En d'autres termes, une résistance accrue à la circulation de courant dans une cellule voltaïque est causée par des réactions chimiques au niveau des électrodes. La polarisation se traduit par une réduction du potentiel électrique à travers la cellule voltaïque. Une électrode est polarisée où son potentiel est forcé loin de sa valeur à circuit ouvert ou potentiel de corrosion. La polarisation de l'électrode provoque le passage du courant en raison de réactions électrochimiques qu'elle induit à la surface d'électrode. L'évolution de ( $R_p$ ) en fonction de la température pour les trois échantillons est présentée dans la figure ci-dessous :

# CHAPITRE IV : CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE CELLULE SYMETRIQUE A BASE DES POUDRES LSFN<sub>x</sub>



**Fig.IV.6 :** Résistance de polarisation des cellules symétriques en fonction de la température

### IV.3.2. La résistance surfacique (ASR) :

Les valeurs de l'ASR peuvent être calculées à partir de la relation :

$$ASR = R_p \cdot S/2$$

D'où :

R<sub>p</sub> : est la résistance de polarisation en (Ω)

S : surface de pastille ( en forme cylindrique) en (cm<sup>2</sup>).

Les valeurs de surface des pastilles sont :

$$S (x = 0.0) = 0,5489 \text{ cm}^2$$

$$S (x = 0.1) = 0,5499 \text{ cm}^2$$

$$S (x = 0.2) = 0,5447 \text{ cm}^2$$

Le tableau ci-après représente les valeurs de la résistance de polarisation(R<sub>p</sub>) et résistance surfacique (ASR) des différents composés (Tableau. IV.1) :

# CHAPITRE IV : CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE CELLULE SYMETRIQUE A BASE DES POUDRES LSFN<sub>x</sub>

T(C°)	1/T(K <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω) (x= 0.0)	R <sub>p</sub> (Ω) (x =0.1)	R <sub>p</sub> (Ω) (x= 0.2)	ASR (Ω.cm <sup>2</sup> ) (x= 0.0)	ASR (Ω.cm <sup>2</sup> ) (x= 0.1)	ASR (Ω.cm <sup>2</sup> ) (x= 0.2)
900	0,85251	0,3167	0,293	0,2751	0,08692	0,08056	0,07492
850	0,89047	1,1355	0,8221	0,6954	0,31164	0,22604	0,18939
800	0,93197	3,0275	2,1016	1,8385	0,8309	0,57783	0,50072
750	0,97752	8,1235	6,1089	4,9869	2,22949	1,67964	1,35818
700	1,02775	26,1624	18,7502	14,4759	7,18027	5,15537	3,94251
650	1,08342	91,0714	87,7847	40,9977	24,99455	24,1364	11,16572
625	1,11359	157,6871	124,1138	141,26	43,27722	34,12509	38,47216
600	1,14548	268,3323	232,1221	228,7958	73,6438	63,82197	62,31254
575	1,17925	426,6165	358,5909	458,8548	117,0849	98,59457	124,9691
550	1,21507	737,6514	-----	-----	202,44843	-----	-----

**Tableau.IV.1** : Valeurs des résistance de polarisation (R<sub>p</sub>) et Résistance surfacique (ASR) des différents composés en fonction de la température.

La substitution de lanthane par strontium entraine une diminution de résistance par exemple les valeurs de la résistance surfacique sont 0.086-0.080-0.074 Ω.cm<sup>2</sup> pour x = 0.0, 0.1 et 0.2 respectivement. Pour toutes les compositions, la résistance de polarisation (R<sub>p</sub>) évolue d'une façon inversement proportionnelle à la température : dans les haute températures, la résistance est dans ses basses valeurs et vise versa. L'évolution de (ASR) en fonction de la température pour chaque échantillon est présentée dans la figure ci-après :

# CHAPITRE IV : CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE CELLULE SYMETRIQUE A BASE DES POUDRES LSFN<sub>x</sub>

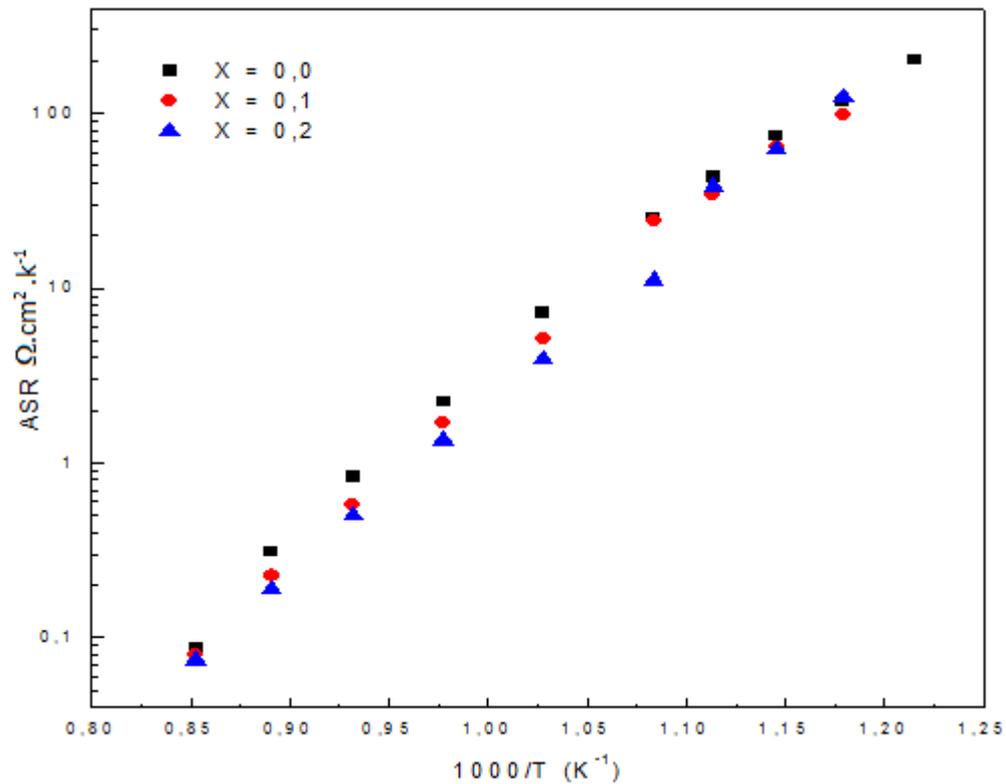


Fig. IV. 7 : Evolution de la résistance superféicque en fonction de la température

## IV. 4. Conclusion :

Après avoir étudié le comportement électrochimique de pérovskite LSFN<sub>x</sub>, en tant que électrode identique on peut conclure ce qui suit :

- ❖ Le dopage du lanthane par le strontium améliore la performance du matériau : LSFN<sub>0.0</sub>-LSFN<sub>0.1</sub>-LSFN<sub>0.2</sub>, c'est l'ordre de performance où LSFN<sub>0.2</sub>, est le meilleur.
- ❖ Notre matériau est stable dans les températures élevées (~ 500°C et 900°C), où, les valeurs de résistance sont trop inférieures.
- ❖ Vue la stabilité de la cellule et les résultats obtenus, on peut noter le bon choix de notre matériau électrolyte.

# CHAPITRE IV : CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE CELLULE SYMETRIQUE A BASE DES POUDRES LSFN<sub>x</sub>

---

## Références

- [1] J. Fouletier, P. Fabry et M. Kleitz, *Journal of Electrochemical Society*, **123**(1976) p.165.
- [2] C. Lalanne, Thèse, Université de Bordeaux I, (2005).
- [3] S.B. Adler, J.A. Lane et B.C.H. Steele, *Journal of Electrochemical Society*, 143(1996) p.3554,
- [4] S.P. Yoon, S.W. Nam, S.-G. Kim, S.-A. Hong et S.-H. Hyun, *Journal of Power Sources*, 115(2003) p.27,
- [5] L. Dessemond, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, (1992).
- [6] S.P. Yoon, S.W. Nam, J. Han, T.-H. Lim, S. A. Hong et S.-H. Hyun, *Solid State Ionics*, 166(2004) p.1.
- [8] D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, M.C. Martín-Sedeño, J.R.Ramos- Barrado, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (4) (2011) 1031–1039.
- [2] Shaigan N, Ivey D G & Chen W, *J Power Sources*, 183(2008) 651-659.
- [3] Shaigan N, Ivey D G & Chen W, *J Power Sources*, 195(2010) 1529-1542.
- [4] Kurokawa H, Jacobson C P, DeJonghe L C & Visco S J, *Solid State Ionics*, 168 (2004) 13-21.
- [5] Laosiripojana N & Assabumrungrat S, *J Power Sources*, 163(2007) 943-951.
- [6] Belogolovsky I, Zhou XD, Kurokawa H, Hou P Y, Visco S & Anderson H U, *J Electrochem Soc*, 154 (2007) 976-980.
- [7] Lee C & Bae J, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 6432-6437.

**CONCLUSION**  
**GÉNÉRALE**  
**& PERSPECTIVES**

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail réalisé, a proposé un nouveau matériau électrode et catalyseur à haute performance. Les poudres d'oxyde pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  où  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 \text{ \& } 0.4$  sont synthétisé par la méthode sol- gel de la combustion de citrates. La calcination sous  $700^\circ\text{C}$ , pendant 5 heures a permis l'obtention de la phase pure.

- La caractérisation par DRX nous a permis d'identifier la phase pérovskite pure pour la série des composés ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 \text{ \& } 0.4$ ), le résultat, malgré la calcination sous une température élevée ( $1100^\circ\text{C}$ ), est une phase pure pour les trois premiers composés ( $0.0, 0.1 \text{ \& } 0.2$ ) avec une petite impureté correspond à la phase  $\text{LaNiO}_3$ .
- Des valeurs des tailles théoriques moyennes décroissantes en fonction du taux du dopage ( $43.31, 31.5 \text{ \& } 30.8 \text{ nm}$ ), respectivement.
- Par spectroscopie infra rouge on peut identifier l'apparition de deux bandes caractéristiques à partir du composé  $x = 0.1$  ( $\text{Sr} \% = 10$ ) dans la range  $1350\text{-}1428 \text{ cm}^{-1}$  et  $824\text{-}834 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement avec un petit décalage observé en fonction d'augmentation de la concentration du strontium.

Par traitement thermique, une large bande située dans  $3432.16 \text{ cm}^{-1}$ , correspond à l'eau d'hydratation qui disparaît totalement sous l'effet de la température de calcination, même chose pour Les bandes situées entre  $1440\text{-}1582 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à l'élongation de la liaison N-O ainsi que les vibrations dues aux groupements ( $\text{COO}^-$ ) des complexations bidentées acide citrique- ion du métal.

- Le résultat du traitement thermique par DSC/TG par exemple pour  $x = 0.0$ , la courbe TG montre que la perte de masse a commencé à  $155^\circ \text{C}$ , avec une perte de masse brutale de  $31,52\%$  se produit, qui se termine à environ à  $335^\circ \text{C}$ . La courbe de DSC indique un pic exothermique qui est à environ  $177,6^\circ \text{C}$ , qui est liée à la combustion du sol. Une autre perte de masse de  $7,79\%$  se produit accompagné de deuxième pic exothermique à  $376,9^\circ \text{C}$ , ce qui est probablement dû à la combustion du carbone résiduel. Un pic exothermique finale est observé à une température juste au-dessus de  $500^\circ \text{C}$ , bien que la perte de masse de  $22,19\%$ , ce qui est dû à la formation des cristaux  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ .
- La microscopie par MEB et MET montre une agglomération des particules dans la surface sont, on totalité, en accord avec les tailles moyennes calculées théoriquement. En plus on peut confirmer facilement l'état prédite de surface.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

- L'étude granulométrique indique que deux groupes majeurs d'agglomération des particules pour chaque composé, ce qui est observé par MEB aussi.
- Par analyse XPS, et pour tous les composés du matériau  $\text{LSFN}_x$ , La  $3d_{5/2}$  sont enregistrés dans 842.59, 835.97 et 837.97 eV. La  $3d_{3/2}$  sont enregistrés dans 859.69, 852.98 et 858.80 eV, data indique que le lanthane est probablement présent en forme trivalente. Strontium présente une transition de Sr  $3d_{3/2}$  avec des énergies de liaison de 135.74 et 138.24eV, peut être correspond au  $\text{SrCO}_3$ , qui est présent dans une forme bivalente. Le fer et le nickel sont les éléments du site B de cet oxyde, le fer présente deux états de transition Fe  $2p_{1/2}$  et Fe  $2p_{3/2}$ , existant, seulement, dans la forme trivalente et très petite quantité de Fe 3p, mais le nickel se trouve dans deux états de transition Ni2p et petite quantité de Ni 3p, les pics de Ni 2p sont observés dans l'intervalle des énergies de liaison (856.94-859.50eV), probablement dues aux  $\text{Ni(OH)}_2$ , il y'a un chevauchement de La  $3d_{3/2}$  et Ni  $2p_{3/2}$ . Les spectres d'XPS présente deux photoligne de O 1s, correspondent aux différents espèces d'oxygène, L'énergie de liaison inférieure, peut être associé à la maille, alors que l'énergie plus élevée, peut être associé à l'espèce d'oxygène absorbé, bien que cette dernière fraction adsorbée doit également contenir de l'oxygène.

Le nickel est l'élément actif de cet oxyde et le responsable de l'activité catalytique.

- En utilisant la technique de BET, on a trouvé que le matériau a une surface spécifique énorme (5.66, 20.67, 7.68)  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivement, et que les valeurs des tailles des pores (25.52, 13.43, 20.66) nm, respectivement, montre que notre matériau appartient des matériaux méso poreux (selon l'IUPAC).
- L'électrolyte solide LSGM ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ ) est l'électrolyte préféré pour réalisé la cellule symétrique à base de  $\text{LSFN}_x$ , vu leurs propriétés vérifiant le cahier de charge des matériaux électrolyte.
- La substitution de lanthane par strontium entraine une diminution des résistances (de polarisation et surfacique), par exemple les valeurs de la résistance surfacique sont 0.086-0.080-0.074  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  pour  $x = 0.0, 0.1$  et  $0.2$  respectivement. Pour toutes les compositions, les résistances de polarisation ( $R_p$ ) et surfacique (ASR) évoluent d'une façon inversement proportionnelle à la température : dans les haute températures, la résistance est dans ses basses valeurs et vise versa.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

- L'oxyde  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ , est le meilleur parmi la série vu la résistance faible et la stabilité thermique.
- la méthode sol- gel de la combustion de citrates est une méthode à la voie humide efficace pour avoir des poudres d'oxyde pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  dont la calcination ne dépasse pas  $700^\circ\text{C}$ , pendant 5 heures pour obtenir de la phase pure et des molécules de taille fine.
- La limite de substitution de strontium est 20%.
- Des valeurs des tailles théoriques moyennes décroissantes en fonction du taux du dopage (43.31, 31.5 & 30.8 nm), respectivement confirmées par les images MEB et MET.
- Traitement thermique par DSC/TG montre 3 étapes de formation de structure:
- **Combustion du sol      La combustion du carbone résiduel      La formation des cristaux de la pérovskite.**
- Tous les composés du matériau sont de type méso poreux (2-50nm), ce qui les rendent des catalyseurs à excellentes qualité, avec des surfaces spécifiques énormes selon l'ordre:
- **$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$**  et c'est un candidat d'être électrolyte dans les SOFC(s)
- LSFNx présentent des électrodes de bonne qualité dans une cellule symétrique de SOFC selon l'ordre suivant:  **$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 > \text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$**  et présentent aussi une stabilité thermique jusque  $900^\circ\text{C}$ .
- Ces résultats ouvrent l'appétit à une étude des propriétés catalytiques de ce matériau, on synthétisera par d'autres méthodes à la voie sèche ou humide.

## RESUME

Dans ce travail nous avons préparés des poudres d'oxyde pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  par la méthode de sol-gel (combustion des citrates), ces poudres sont calcinées sous  $700^\circ\text{C}$  pendant 5 heures pour obtenir la phase pure.

Trois composés de cet oxyde ( $x = 0.0, 0.1 \& 0.2$ ) qui ont la phase pure, ont été caractérisés par DRX, FT-IR, DSC/TG, MEB, MET, XPS et BET, pour identifier les propriétés structurales, texturales, thermiques, mode et étapes de formation, différents états de transition des éléments constituant cet oxyde, surface spécifique, taille des pores et comportement catalytique, nous avons aussi caractérisé ce matériau électrochimiquement en utilisant la méthode d'impédance complexe pour examiner sa stabilité thermique sous des hautes températures vaut  $900^\circ\text{C}$ , sélectionner le meilleur matériau de série en tant que électrode dans une cellule symétrique (anode et cathode en même temps) d'une pile SOFC.

**Mots clés :** LSFN<sub>x</sub>, Pérovskite, Catalyseur, SOFC, cellule symétrique, impédance.

## ملخص

في هذا العمل، قمنا بتحضير مسحوق من أكسيد بيروفسكيت  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  باستخدام طريقة محلول - هلام (بالضبط طريقة احتراق السيترات)، هذه المساحيق تم إحراقه تحت حرارة  $700$  درجة مئوية لمدة  $5$  ساعات مما أدى إلى تشكل الطور النقي من أجل ثلاث المركبات الأولى من السلسلة ( $x = 0.1, 0.2$  و  $0.3$ )، هذه الأخيرة، درسنا خصائصها باستخدام التقنيات التالية: DRX, FT-IR, DSC/TG, MEB, MET, XPS و BET من أجل تحديد الخصائص البنوية، النسيجية، الحرارية، طريقة ومراحل تشكل الأكاسيد في طورها النقي، المساحة الخاصة، حجم المسام والسلوك التحفيزي، قمنا كذلك باختبار كفاءة هذه المساحيق كهروكيميائياً اتجاه الحرارة العالية وكأقطاب في خلية كهروكيميائية تناظرية (مهبط ومصعد في نفس الوقت) في بطارية من نوع SOFC

**الكلمات المفتاحية:** LSFN<sub>x</sub>، بيروفسكيت، محفز، بطارية SOFC، خلية تناظرية، ممانعة

## ABSTRACT

In this work we have prepared oxide powders perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  by the method of sol-gel (combustion citrates), the powder is calcined in  $700^\circ\text{C}$  for 5 hours to obtain the pure phase.

Three compounds of this oxide ( $x = 0.0, 0.1 \& 0.2$ ), that the pure phase, were characterized by XRD, FT-IR, DSC / TG, SEM, TEM, XPS and BET, to identify structural, textural, thermal, formation steps, different transition states of the element constituting the oxide, surface area, pore shape and catalytic behavior, we also characterized the material electrochemically using the complex impedance method to examine thermal stability under high temperature ( $900^\circ\text{C}$ ), select the best sample of the serie as electrode material in a symmetrical cell (anode and cathode at the same time) of an SOFC.

**Key words:** LSFN<sub>x</sub>, Perovskite, Catalyst, SOFC, Symmetrical cell, impedance