

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



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
قسم: علوم المادة
المرجع:

Ref :

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat: Chimie
Spécialité : Chimie moléculaire

Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

Présentée par :

Makhloufi Sofiane

Soutenue publiquement le 16 / 03 / 2016

Devant le jury composé de :

Barkat Djamel	Professeur	Président	Université de Biskra
Omari Mahmoud	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dibi Ammar	Professeur	Examineur	Université de Batna
Beloum Mohamed	Professeur	Examineur	Université de Batna
Abdessalem Noura	Maitre de Conférences A	Examineur	Université de Biskra

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire du département chimie moléculaire et environnement de l'université Mohamed Kheider de Biskra, et sous la direction du professeur Monsieur **M. Omari**, qui il Trouve ici le témoignage de mon profond respect, je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et pour avoir contribué à ma formation, et pour l'aide efficace qu'il ma apportée. Ses qualités humaines et pédagogiques, et sa disponibilité permanente durant la réalisation de ce travail.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à Monsieur **BARKAT Djamel**, professeur de l'université de Mohamed Kheider de Biskra pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Mes sincères remerciements à Monsieur **DIBI Amar**, professeur à l'université de Batna, pour avoir accepté notre invitation à participer à ce jury.

Je remercie profondément Monsieur **BELOUM Mohamed**, professeur à l'université de Batna, qui a bien voulu jugé ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mademoiselle **ABDESSALEM Noura**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens à remercier Monsieur **B.A. Albiss**, professeur à l'université des Sciences et Technologies-Jordanie pour son contribution concernant les mesures électriques.

J'associe à ces remerciements l'ensemble de personnel des laboratoires de chimie, de l'université Mohamed Khider-Biskra pour l'aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à mon disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

Enfin je remercier Mr. Brahim GUESMI, pour les analyses radiocristallographiques, et un grand merci pour mes amis pour leurs soutiens et fidélité.

Sommaire

Liste de symbole.....	1
Liste des figures.....	2
Liste des tableaux.....	6

Introduction générale

Introduction générale.....	7
Références.....	10

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction.....	11
I.2. La structure pérovskite idéale.....	11
a. Stabilité de la structure pérovskite.....	11
b. jeux de substitutions et nonstœchiométrie.....	14
I.2.1. Pérovskite tétragonale.....	16
I.2.2. Pérovskite rhomboédrique.....	16
I.2.3. Pérovskite orthorhombique.....	17
I.2.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	17
I.2.5. Polymorphisme.....	17
I.3. Défauts dans la structure pérovskite.....	18
I.3.1. Description des défauts dans les cristaux.....	18

I.3.2. Défauts ponctuel.....	18
I.3.3. Association des défauts ponctuel.....	19
I.3.4. Mécanisme de la diffusion des défauts.....	20
I.4. Propriétés des matériaux pérovskites.....	21
I.4.1. Propriétés électriques.....	21
I.4.2. Propriétés électrochimiques.....	23
I.4.2.1. Techniques voltammétriques utilisées.....	23
I.4.2.2. Critères des processus réversible, irréversible et quasi réversible.....	25
I.5. Applications des oxydes de type pérovskite (ABO_3).....	29
I.5.1. Piles à combustible.....	29
I.5.1.1. Historique.....	30
I.5.1.2. Les différents types de piles à combustibles.....	31
I.5.2. Les piles à combustibles à oxydes solide (SOFC).....	33
I.5.3. Principe de fonctionnement.....	33
I.5.4. Constituants d'une cellule SOFC.....	36
I.5.4.1. Electrolyte.....	36
I.5.4.2. Anode.....	37
I.5.4.3. Cathode.....	37
I.5.5. Réduction de l'oxygène a la cathode.....	39
a. Cathode a conduction électronique pure.....	39
b. Cathode a conduction mixte électronique et ionique (MIEC).....	39
Références.....	41

Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

II.1. Méthodes de préparation des oxydes mixtes.....	46
II.1.1. Introduction.....	46
II.1.2. La méthode sol gel.....	46
II.1.3. La coprécipitation.....	48
II.1.4. Synthèse par réaction a l'état solide.....	48
II.2. Méthodes de caractérisation.....	49
II.2.1. Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie.....	49
II.2.2. Diffraction des rayons X -Méthode des poudres.....	51
II.2.2.1. Principe d'obtention des spectres.....	52
II.2.2.2. Détermination de la taille des cristallites.....	55
II.2.3. Spectroscopie infrarouge.....	57
II.2.4. Analyse granulométrique.....	58
II.2.5. Microscope électronique à balayage (MEB).....	59
II.2.6. Mesure électriques.....	60
II.2.6.1. Principe de la conductivité.....	60
II.2.6.2. Méthode de mesure.....	61
II.2.6.3. Système de mesure de la conductivité.....	63
II.2.7. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées.....	64
II.2.7.1. Montage expérimentale.....	64
II.2.7.1.1. La cellule électrochimique de mesure.....	65
II.2.7.1.2. Les électrodes.....	65

II.7.1.3. La solution électrolyte.....	66
II.2.8. Techniques électrochimiques utilisées.....	67
II.2.8.1. Etude par voltammétrie cyclique a balayage.....	67
II.2.8.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques.....	68
Références.....	70

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	71
III.2. Travaux antérieurs.....	72
III.3. Préparation de l'oxyde $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ par voie sol gel.....	73
III.4. Caractérisation structurale des poudres de $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$	75
III.4.1. Analyse thermique (ATG/ATD) de précurseur.....	75
III.4.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	76
III.4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	85
III.4.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction de dopage.....	85
III.4.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction de la température.....	86
III.4.4. caractérisation morphologique des poudres.....	88
III.4.4.1. Analyse granulométrique.....	88
III.4.4.2. Analyse microstructurale.....	90
III.5. Mesure de la conductivité.....	93
III.6. Etude électrochimique.....	97

III.6.1. Etude par voltammétrie cyclique.....	97
III.6.1.1. Effet de la vitesse de balayage des potentiels sur la densité du courant.....	99
III.6.1.2. Effet de la substitution de cobalt par le nickel sur la densité de courant....	107
III.6.2. Critère de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes	
électrochimiques.....	113
III.6.2.1. Cinétique des courbe de polarisation.....	114
Références.....	117
Conclusion générale.....	122

Liste de symboles

Abréviations	Définitions
ΔE	Iconicité des liaisons anions-cations
σ (S.cm ⁻¹)	Conductivité
V _O ^{..}	Lacune d'oxygène
βk	Largeur de rectangle
S (cm ²)	Surface de l'échantillon
Θ (°)	Angle de Bragg
λ (Å)	Longueur d'onde du rayonnement
ρ (Ω.cm)	Résistivité
F (96500 C/mol)	Faraday constante
C (mol.cm ⁻³)	Concentration
Q	Quantité totale d'électricité
KOH	Hydroxyde de potassium
CH ₃ OH	méthanol
CV	Voltammétrie cyclique
V _b	Vitesse de balayage
SrCoO ₃	Oxyde de cobaltite de strontium
ABO ₃	Oxyde type pérovskite
A.T.G	Analyse thermogravimétrique
A.T.D	Analyse thermique différentielle
d(hkl)	Distance entre les plans réticulaire
a, b, c	Paramètre de maille de la structure pérovskite
V (Å ³)	Volume de la maille
α, β et γ	Angles formés
D	Taille moyenne des cristallites
RX	Diffraction des rayons
IR	Spectroscopie infrarouge
MEB	Microscope électronique a balayage
Hg/HgO	Electrode de mercure
E _{pa} (V)	Potentiel de pic anodique
I _a (mA)	Intensité de courant
AFC	Alcalin Fuel
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fell Cell
PAFC	Phosphoric acide
MCFC	Molten Carbonat Fuel
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell

Chapitre I

Figure I.1 : Structure idéale de la pérovskite ABO_3

Figure I.2: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

Figure I.3: image d'un défaut de Schottky (lacune)

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

Figure I .5 : représentation des déformations d'une structure pérovskite par effet petit polaron

Figure I .6 : Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique

Figure I .7 : Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_λ d'un système rapide

Figure I .8 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système rapide

Figure I .9 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent

Figure I .10 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide

Figure I .11 : Expérience de Sir W. Grove en 1839

Figure I .12 : Schéma d'une cellule élémentaire SOFC

Figure I .13 : Réduction de l'oxygène dans un matériau conducteur électronique pur

Figure I .14 : Réduction de l'oxygène dans un matériau conducteur mixte (électronique et ionique)

Chapitre II

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

Figure II. 2: Principe de fonctionnement du système ATD

Figure II. 3: Appareil Linseis STA PT1600

Figure II. 4: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)

Figure II. 5: Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano

Figure II. 6: diffractomètre de type : - BRUKER -D8

Figure II. 7: représentation schématique d'une raie de diffraction

Figure II. 8: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S

Listes des figures

Figure II. 9: granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000

Figure II. 10: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L

Figure II. 11: Description schématique de la méthode des 4 pointes

Figure II. 12. (a): Cas de l'échantillon épaisse : $e \gg d$

Figure II. 12. (b): Cas de la couche mince : $e \ll d$

Figure II. 13: Système de mesure de la conductivité

Figure II. 14: Voltalab 40 PGZ 301

Figure II. 15: allure générale d'un voltampérogramme

Figure II. 16: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système

Chapitre III

Figure III. 1 : Diagramme de phase schématique du système $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ en fonction de la température

Figure III. 2 : Les différentes étapes de synthèse des échantillons par voie sol-gel

Figure III. 3 : Courbe ATD-ATG du précurseur $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Figure III. 4 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ calciné à différentes températures ; (*) SrCO_3 , (+) Co_3O_4 , (R) phase rhomboédrique.

Figure III. 5: Diffractogrammes des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$); * $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{11}$

Figure III. 6 : Evolution de la position du pic (300)

Figure III. 7 : Evolution du volume de la maille en fonction du taux de Nickel (x)

Figure III. 8 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux de Nickel (x)

Figure III. 9 : Evolution de la taille des cristallites pour les oxydes $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes températures

Figure III.10 : Evolution de $\log D$ en fonction de l'inverse de température

Figure III. 11 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$)

Figure III. 12 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes températures

Listes des figures

Figure III.13 : Distribution granulométrique de l'oxyde de $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$)

Figure III .14 : morphologie des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$; (a) : $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, (b) : $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, (c) : $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, (d) : $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, (e) : $\text{SrCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

Figure III. 15 : Evolution de la conductivité en fonction de la température

Figure III .16 : Tracé d'Arrhenius [$\ln(\sigma.T)$ vs $1000/T$] pour les oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$)

Figure III .17 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

Figure III .18 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$

Figure III .19 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25$

Figure III .20 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25$

Figure III .21 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T=25$

Figure III .22 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Figure III .23 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Figure III .24 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Figure III .25 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Figure III .26 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Figure III .27 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V=5 \text{ mV/s}$

Figure III .28 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V=10 \text{ mV/s}$

Figure III .29 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V=20 \text{ mV/s}$

Listes des figures

Figure III .30 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V=50 \text{ mV/s}$

Figure III .31 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $V=100 \text{ mV}$

Figure III .32 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=5 \text{ mV/s}$

Figure III .33 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=10 \text{ mV/s}$

Figure III .34 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=20 \text{ mV/s}$

Figure III .35 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=50 \text{ mV/s}$

Figure III .36 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=100 \text{ mV/s}$

Figure III .37 : Evolution de la densité du courant en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Figure III .38 : Variation de $\log I_{p,a}$ en fonction de $\log v$ pour les oxydes $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ et $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Figure III .39 : Courbe de polarisation anodique des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, a 20 mV/s

Chapitre I

Tableau I. 1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance

Tableau I. 2: Les différents types de piles à combustible et leurs caractéristiques

Chapitre III

Tableau III .1 : Paramètres cristallographiques des oxydes

Tableau III .2 : Taille moyenne des cristallites pour les oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$

Tableau III .3 : Taille moyenne des cristallites $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ a différentes températures

Tableau.III .4 : Evolution du diamètre des grains de l'oxyde de $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$)

Tableau III .5 : Les valeurs de la conductivité obtenues à l'ambiante

Tableau III .6 : les valeurs de l'énergie d'activation pour les oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$) a haut et basse température

Tableau III .7 : Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation

Tableau III .8 : Paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde pour la vitesse de balayage ($v = 20$ mV/s) dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Introduction générale

Introduction

L'accroissement naturel de la population mondiale au fil des années a inévitablement comme conséquences une augmentation de la consommation de produits issus des énergies fossiles (pétroles, gaz,..), qui s'accompagne souvent d'émission de gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone ou d'autre gaz polluants. Devant cette prise de conscience des enjeux environnementaux, il devient indispensable de concentrer les efforts dans la recherche de nouvelles sources d'énergies plus respectueuses de l'environnement.

Dans ce contexte, les piles à combustible connaissent un grand intérêt. Ces nouvelles technologies ont prouvé leur efficacité. La commercialisation de véhicules équipés de tels dispositifs est prévue pour 2015, au Japon des chaudières électrogènes sont déjà commercialisées.

Les piles à combustible (PAC) sont des systèmes de génération électrique qui convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique. Il s'agit de systèmes attractifs du fait de leur rendement élevé, de la flexibilité d'utilisation du combustible et de la faible pollution générée lorsqu'ils fonctionnent avec de l'hydrogène comme combustible [1]. Le cœur de pile est constitué de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par une membrane d'électrolyte. L'anode est le centre de la réaction d'oxydation du combustible, et la cathode est l'électrode où se produit la réaction de réduction de l'oxygène. Pour les piles à combustible à oxyde électrolyte solide (Solid Oxide Fuel Cell), les trois matériaux céramiques sont conducteurs ioniques et/ou électroniques à hautes températures (650–1000 °C). Par rapport aux batteries classiques, les piles à combustible fournissent de plus hautes densités d'énergie et peuvent être "rechargées" plus aisément. En effet, une PAC se différencie des autres piles par le fait que les réactifs sont fournis en permanence au système. Une pile classique se décharge suite à la consommation des matériaux d'électrode, réactifs de la réaction électrochimique qui fournit le courant électrique. Dans une pile à combustible, le cœur de pile (électrodes, électrolyte) ne réagit pas et n'est pas modifié dans le temps.

Le matériau d'électrode à hydrogène, l'anode dans le cas d'un fonctionnement en SOFC, est un cermet de nickel et de zircone yttrée (Ni-YSZ). Il démontre d'excellentes performances électrocatalytiques et électrochimiques pour l'oxydation de l'hydrogène et présente une conductivité électrique élevée. Le coefficient de dilatation thermique est proche de celui d'YSZ [2]. Cependant, la stabilité de la morphologie et l'évolution des performances

à long terme sont des points critiques pour un cermet Ni-YSZ. Sous courant, la modification microstructurale la plus significative est l'agglomération des grains de nickel [3,4]. La perte de nickel sous forme d'hydroxydes volatiles contribue également à la baisse des performances [5]. Ces problèmes se rencontrent à la fois en fonctionnement électrolyse et pile. Ainsi, il est donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux d'électrode à hydrogène alternatifs au cermet Ni-YSZ. Le développement d'un tel matériau doit satisfaire à de nombreux critères. Il doit être physiquement et chimiquement stable à haute température, être inerte vis-à-vis de l'électrolyte et compatible avec les caractéristiques de ce dernier (coefficient d'expansion thermique). Il doit, de plus, dans une pile SOFC, être un électrocatalyseur de l'oxydation de l'hydrogène.

Les matériaux proposés dans la littérature sont généralement des composés conducteurs mixtes (conducteur électronique et ionique) de structure pérovskite ABO_3 , déjà étudiés comme électrode à hydrogène en remplacement du cermet Ni/YSZ. Parmi ces candidats potentiels, les cobaltites basés sur le composé $SrCoO_{3-\delta}$ constituent une piste privilégiée grâce à leur haut niveau de conductivité sous atmosphère réductrice et leur grande stabilité redox [6]. L'activité catalytique de ce type de matériaux peut être favorisée par des changements de la stœchiométrie du composé qui pourrait mener à la génération des défauts actifs favorisant l'activation des espèces de l'oxygène et qui pourrait être modifiée lors du changement de la température de calcination pendant la préparation [7-10].

D'autre part, ces matériaux de structure pérovskite ABO_3 peuvent être de bons conducteurs mixtes (conduction électronique et ioniques par ions oxydes O^{2-}). Ils ont une stabilité chimique en atmosphère réductrice suffisante, d'où des applications potentielles en tant qu'électrode pour les piles à combustibles ou comme membrane pour la séparation de l'oxygène [8,9].

L'objectif de notre travail est de préparer des oxydes mixtes de formule $SrCo_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) par voie sol-gel et caractériser leurs structure, propriétés électriques, électrochimiques en vue de possibles applications de ces matériaux en tant qu'électrodes dans les piles à combustibles ou dans l'électrocatalyse.

Notre présent travail se présentera comme suit :

- ☑ Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes : structure, propriétés physico-chimique, électrique et électrochimiques, ainsi que les applications des oxydes de type pérovskite.

Introduction générale

- ☑ Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales: méthodes de préparation, techniques de caractérisation physico-chimiques.
- ☑ Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des échantillons $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) synthétisés par la méthode Sol-Gel, Elle a été menée par analyse thermique (ATD-ATG), analyse structurale par des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge, puis analyse par microscopie à balayage (MEB).

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre nous présenterons la caractérisation des composés $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$), à l'aide de la mesure électrique (conductivité), effectuées à différentes températures, ainsi que le comportement électrochimique des oxydes synthétisés par voltammétrie cyclique.

Références

1. V.V. Kharton, A.P. Viskup, I.P. Mazorau, E.N. Naumovich, *Materials Letters*, 57 3017-3021 (2003)
2. J. Larminie, A. Dicks, “Fuel Cell Systems Explained”, 2nd ed., John Wiley and Sons Ltd, Wiltshire 308 (2000)
3. T. Iwata, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 1521-1525 (1996)
4. D. Simwonis, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics*, 132 241-251 (2000)
5. A. Gubner, H. Landes, J. Metzger, H. Seeg, R. Stübner, in: U. Stimming, S.C. Singhal, T. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), *Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)*, Aachen, Germany, 2-5 p.844-850 juin 1997
6. V. Cascos, L. Troncoso, J.A. Alonso, *international journal of hydrogen energy* xxx I-9 (2015)
7. P. Zenga, R. Rana, Z. Chena, W. Zhoua, H. Gua, Z. Shao, S. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 455 465–470 (2008)
8. Yu Shen, Fang Wang, Xin Ma, Tianmin He, *Journal of Power Sources* 196 7420– 7425 (2011)
9. S. Huang, S. Feng, Q. Lu, Y. Li, H. Wang, C. Wang, *Journal of Power Sources* 251 357-362 (2014)
10. S. Wang, H. Lu, Y. Hsu et al, *Ceramics International* 38 5941–5947 (2012)

Chapitre I

Etude bibliographie

I.1. Introduction

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

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

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

I.2. La structure pérovskite idéale

La famille des pérovskites regroupe des oxydes mixtes de formule ABO_3 . Dans cette structure, le rayon ionique du cation A est supérieur à celui du cation B. Le cation A de coordination 12 est situé au centre des sites dodécaédriques, alors que le cation B de coordination 6 occupe les sites octaédriques de la structure. La Figure I.1 présente cette structure pérovskite où le cation A se trouve au centre d'un cube formé par les cations B. Ainsi chaque cation B est placé au centre d'un octaèdre.

a. Stabilité de la structure pérovskite

Dans une structure idéale cubique où tous les atomes voisins se touchent, la distance B-O est de $a/2$ alors que celle A-O est de $a/\sqrt{2}$ (a représentant le paramètre de maille). De ce fait, la relation suivante entre les rayons ioniques de A, B et de l'oxygène permet de décrire la structure:

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

Cependant plusieurs observations ont souligné des déformations de la structure cubique. C'est pourquoi un facteur de tolérance, t , a été défini par Goldschmidt (Goldschmidt, 1926) [1]:

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

Où, r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques respectifs des ions A, B et oxygène.

La structure pérovskite peut ainsi être obtenue pour des valeurs de t comprises entre 0.75 et 1.

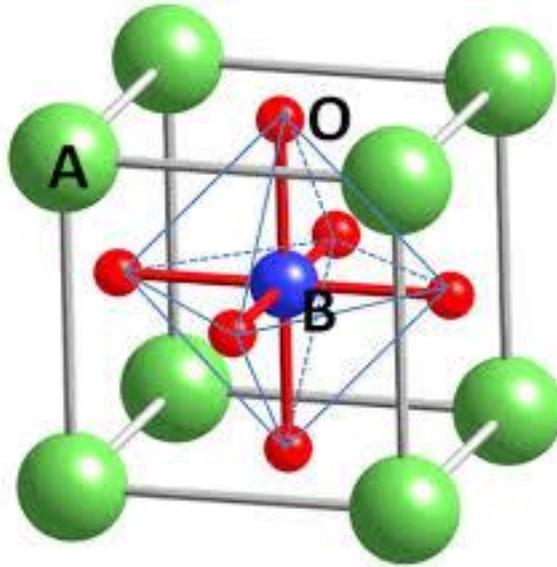


Figure I.1 : Structure idéale de la pérovskite ABO_3

La structure cubique idéale correspond à un facteur de tolérance très proche de 1, mais celle-ci n'est obtenue que dans de très rares cas. La plupart du temps, la structure subit des distorsions et présente des déformations de type orthorhombique ou rhomboédrique.

En fonction de la valeur du facteur de tolérance on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [2]

T < 0.75 ilménite	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			T > 1.06 hexagonal
	0.75 < t < 0.96 distorsion orthorhombique	0.96 < t < 0.99 distorsion rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 cubique	

Ces déformations de la structure cubique se traduisent par des distorsions simples de la maille élémentaire accompagnées ou non d'un élargissement de cette même maille. Par exemple, les pérovskites LaCoO_3 et $\text{LaMnO}_{3.15}$ présentent une déformation rhomboédrique [3-5] alors que dans le cas de la structure LaFeO_3 , une distorsion orthorhombique est observée [6].

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

L'électroneutralité de la structure est également un élément fondamental à prendre en considération. En effet, la somme des charges des cations A et B doit compenser la charge des anions oxygènes. Cela aboutit à des distributions de charges telles que: $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ et $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$.

Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling [7] à partir de la différence d'électronégativité :

$$\Delta E = (\chi_{\text{A-O}} + \chi_{\text{B-O}}) / 2$$

Où $\chi_{\text{A-O}}$ et $\chi_{\text{B-O}}$ sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.

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

En tenant compte de ces deux critères, un large choix d'éléments est envisageable pour former la structure. Les cations A appartiennent généralement à la série des terres rares ou des alcalino-terreux, ou alors ce sont des éléments possédant de grands rayons ioniques tels que Pb^{2+} , Sr^{2+} ou Bi^{3+} . Les cations B sont plus généralement des métaux de transition 3d, 4d, 5d ou des métaux nobles. De plus, la structure pérovskite supporte la substitution partielle des cations A et/ou B par des cations de même ou de valences différentes, $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$, ce qui élargit considérablement le nombre de combinaisons possibles.

Ces oxydes peuvent toutefois présenter des formes non stœchiométriques. La formation de lacunes ioniques est à l'origine de ce phénomène [8,9]. Les brownmillerite de formules $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ sont des structures avec un défaut d'oxygène [9]. Cette forme est considérée comme une pérovskite anioniquement déficiente avec un sixième de ses anions oxygènes manquants.

A l'inverse, les systèmes $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{LaxTiO}_{3+\lambda/2}$ et $\text{EuTiO}_{3+\lambda}$ présentent un excès apparent de charges. La formulation de la structure $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ a été très étudiée et plusieurs laboratoires s'accordent sur une valeur de 0.15 [10-12]. Des études approfondies du composé $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ en diffraction de neutrons ont révélé que cet excès d'oxygène était dû à des lacunes en lanthane et manganèse. Ainsi une formulation plus appropriée de cette structure serait: $\text{La}_{0.94}\square_{0.06}\text{Mn}_{0.98}\square_{0.02}\text{O}_3$ ou \square représente des lacunes cationiques [13].

b. Jeux de substitutions et nonstœchiométrie

Dans les composés de structure pérovskite, il est possible de substituer A et/ou B par de nombreux cations. Ces composés offrent ainsi une large variété de solutions solides. Ces jeux de substitutions permettent de contrôler les propriétés des composés qui sont principalement déterminées par la nature des cations occupant les sites A et B, mais également par les conditions extérieures telles que la température ou la pression partielle d'oxygène.

Les composés de structures pérovskites présentent des propriétés très diverses : diélectriques, magnétiques, électriques, optiques, catalytiques. Les applications sont donc très variées. Par exemple : BaTiO_3 est utilisé comme capacité multicouche, $(\text{La,Ca,Sr})\text{MnO}_3$ comme magnétorésistance géante, LiLaTiO_3 comme matériau de batterie et $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ comme piézoélectrique.

Les substitutions peuvent être effectuées avec des ions de même valence (substitutions isovalentes). Dans ce cas, une solution solide peut être obtenue en toutes proportions. L'évolution des propriétés physiques selon le degré de substitution est causée par la différence de rayons ioniques des cations impliqués (c'est le cas de la solution solide CaTiO_3 - SrTiO_3).

Lorsque les ions introduits sont de valences différentes (substitutions aliovalentes), l'électroneutralité impose la compensation des charges. Il y a substitution par un accepteur d'électrons lorsque l'ion substitué présente un degré d'oxydation plus grand que celui du réseau hôte ; substitution par un donneur dans le cas inverse. Les mécanismes de compensation des charges sont à l'origine des propriétés particulières de la structure pérovskite. En effet, ils peuvent entraîner la formation de lacunes d'oxygène et/ou le changement de degré d'oxydation d'un cation métallique (réduction ou oxydation). Un excès apparent d'oxygène a également été rapporté correspondant en fait à des lacunes sur les sous-réseaux cationiques [14].

Ainsi, l'importante diversité des composés de structure pérovskite résulte de la grande flexibilité de cette structure, qui lui permet d'accepter d'importants écarts à la stœchiométrie par la formation de différents types de défauts. Pour des concentrations faibles en défauts, la non-stœchiométrie peut être interprétée en termes de défauts ponctuels (désordre de Schottky ou Frenkel) : lacunes cationiques sur les sites A et/ou B, lacunes anioniques. Lorsque la concentration en défauts augmente, la non-stœchiométrie peut être accommodée par la mise en ordre des défauts afin de minimiser l'énergie réticulaire. Un réarrangement structural peut conduire à la formation de micro-domaines de composition chimique et/ou de structures différentes de la matrice [15]. Pour des concentrations en défauts élevées, un ordre à longue distance peut s'établir, donnant naissance à de nouvelles structures dérivées de la structure pérovskite :

- Une structure déficitaire en oxygène notée $ABO_{3-\delta}$ peut s'ordonner en composés notés $A_nB_nO_{3n-1}$ correspondant à une alternance de couches octaédrique et tétraédrique selon l'axe b. La brownmillerite correspond à la structure comportant le maximum de lacunes d'oxygène $A_2B_2O_5$.
- Une structure déficitaire en site B notée $AB_{1-x}O_{3-\delta}$ peut conduire à la formation de phases de Ruddlesden-Popper (RP) noté $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ou (AO) $(ABO_3)_n$ dans lesquels des couches pérovskites alternent avec des couches AO de type NaCl.
- Une structure déficitaire en site A notée $A_{1-x}BO_{3-\delta}$ peut conduire pour $x > 0,25$ à la formation de structures de la classe des bronzes tel $La_{2/3}TiO_3$.

Ainsi, par des substitutions appropriées sur les sites A et/ou B, il est possible de créer des lacunes anioniques (notées $V_{\text{o}}^{\cdot\cdot}$). Ordonnées à basse température, elles peuvent devenir mobiles à haute température (typiquement pour $T > 600^\circ\text{C}$) et conférer une conductivité ionique à ces composés, grâce à la migration de l'oxygène au sein du réseau lacunaire. Par ailleurs, les substitutions peuvent induire simultanément une valence mixte sur le métal de

transition, ce qui peut permettre de moduler (en général augmenter) leur conductivité électronique. Le composé de structure pérovskite peut donc présenter une conductivité mixte qui est une propriété essentielle pour les matériaux d'électrode SOFC. Cependant, les mécanismes de compensation à l'origine de ces propriétés peuvent être très complexes et il est toujours difficile de prévoir un comportement. Il est possible, en effet, d'assister à une association de défauts qui peuvent diminuer la conductivité globale, alors qu'une augmentation était attendue [16].

I.2.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'isotype PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [17].

I.2.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO₃, PrAlO₃, LaNiO₃ et LaCoO₃.

LaCoO₃ a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [18] 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°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° .

I.2.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [19].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4).

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [20], etc.

I.2.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

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

I.2.5. Polymorphisme

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

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

rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

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

I.3. Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [21].

I.3.1. 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.3.2. Défauts ponctuels

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

- ❖ **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- ❖ **Interstitial** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nome solution solide interstitielle.
- ❖ **Substitution** : La présence d'un atome étranger a 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 autre sites du même type.
- ❖ **Défauts d'anti-site** : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est à dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

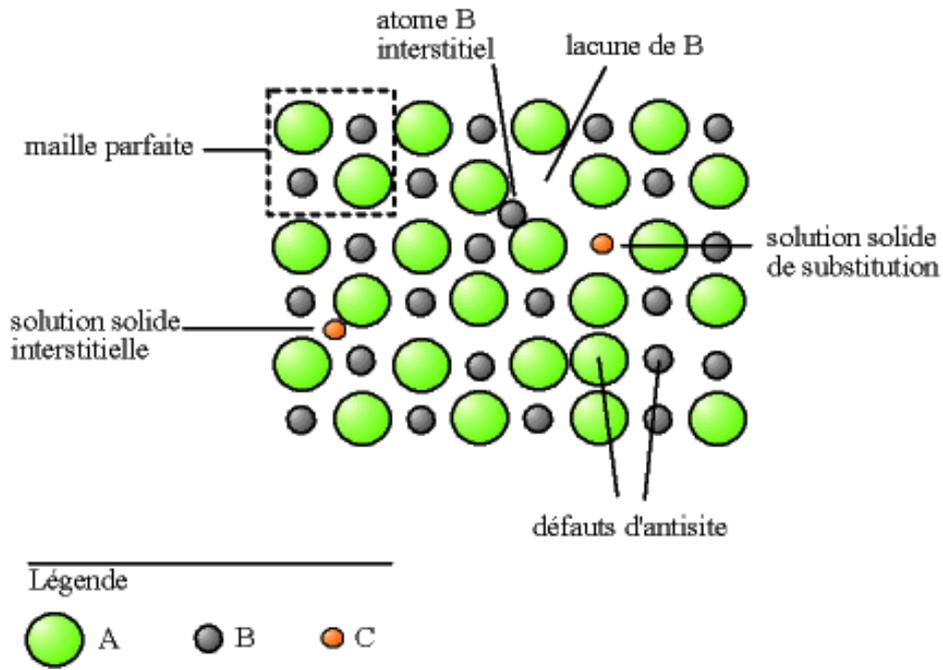


Figure I.2: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

I.3.3. Association des défauts ponctuels

- ❖ **Défaut de Schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.

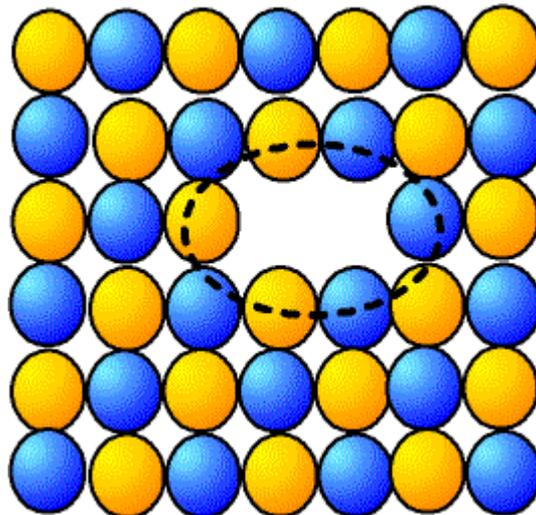


Figure I.3: image d'un défaut de Schottky (lacune)

- ❖ **Défaut de Frenkel** : un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions.

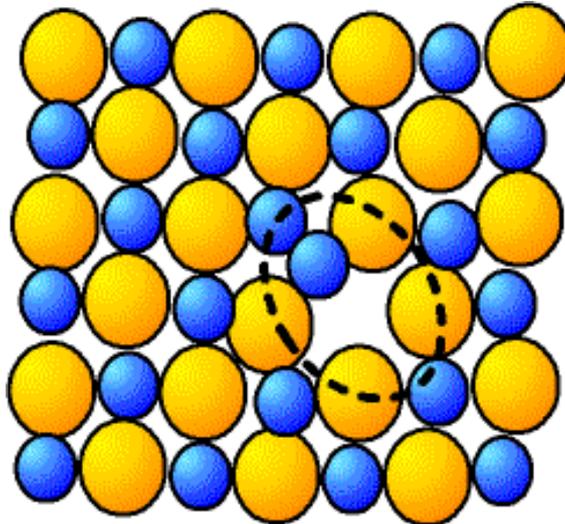


Figure I.4: image d'un défaut de Frenkel

I.3.4. Mécanisme de la diffusion des défauts

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

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

I.4. Propriétés des matériaux pérovskites

I.4.1. Propriétés électriques

La notion de composés basiques abordée, la seconde propriété très importante qui a orienté le choix d'un matériau d'anode est sa conductivité électronique. En général, la conductivité électronique d'un oxyde à structure pérovskite est liée exclusivement à la présence d'un élément de transition sur le site B. Il est alors possible de distinguer deux types de conduction.

- Dans le cas d'une conduction de type métallique, la conduction électronique s'explique grâce à la théorie des bandes de Wilson basée sur le théorème de Bloch [22]. Dans ce cas, un matériau est conducteur électronique si sa bande de conduction est partiellement remplie (électrons quasi libres). En effet, les électrons de la bande de conduction des métaux se déplacent comme des électrons libres à travers des états délocalisés. Dans les métaux, le transport de charges est limité par les vibrations du réseau qui augmentent avec la température et qui provoquent la diminution de la conductivité électronique.
- Il se peut que cette bande de conduction soit vide mais séparée par un gap d'énergie assez faible de la bande de valence qui elle est occupée complètement (cas du matériau isolant). Dans ce cas, un apport d'énergie même assez faible peut permettre aux électrons de la bande de valence de franchir ce gap et d'aller dans la bande de conduction. Un matériau à l'origine isolant va pouvoir devenir conducteur lorsqu'il est soumis à une certaine énergie (comme de la chaleur). Ce phénomène est caractéristique de matériaux dits « semi-conducteurs ».

Dans de nombreux oxydes comportant des éléments de transition à valence mixte les électrons (ou les trous) se déplacent dans des bandes qui peut devenir tellement fines qu'elle est remplacée par des états localisés [23]. La présence d'électrons dans ces états fait apparaître une polarisation et donc une distorsion du réseau cristallin environnant le site du porteur de charges (Figure I.5). L'entité constituée par le porteur électronique associé à la polarisation du réseau est appelée polaron. Lorsque cette déformation est limitée aux proches voisins de l'électron, on parle de « petits polarons ». Ce phénomène qui s'apparente à une conduction de type semi-conducteur est le plus représentatif du mécanisme de conduction électronique au sein des céramiques. Dans ce cas, l'électron étant localisé sur un seul site, il ne peut se déplacer que par saut d'un site à un autre (mécanisme de hopping).

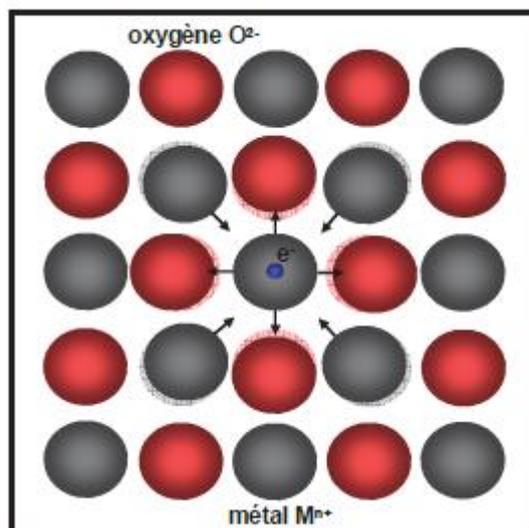


Figure I .5 : représentation des déformations d'une structure pérovskite par effet petit polaron

Dans ce contexte, les sauts des électrons ne peuvent s'effectuer entre le sous réseau A et le sous réseau B [24]. Ils sont localisés dans chaque sous réseaux cationiques et ont lieu sur de courtes distances comparables aux distances intersites.

Un électron pourra sauter d'un cation à un autre de valence différente plus facilement si ces deux éléments sont dans des sites voisins. La valeur de la conductivité prend alors en compte le couple porteur de charge/distorsion.

Dans les années cinquante, Verwey et al. [25] décrivaient que lorsque des substitutions étaient faites dans une structure pérovskite et que la valence de l'ion substituant était différente de la valence du site où il devait être introduit (substitution aliovalentes), l'électroneutralité de la structure était maintenue par la formation de lacunes d'espèces chargées (i.e.de lacunes d'oxygène) ou par modification de la valence d'un élément de transition ($M^{n+} \rightarrow M^{n+1}$). Pour chaque système choisi, il est donc toujours possible de faire évoluer la conductivité électronique d'un matériau, si celui-ci n'est pas assez conducteur électronique au départ, par une substitution adéquate notamment sur le site A d'une pérovskite. Ainsi, en plus de moduler la basicité de l'oxyde mixte, une substitution aliovalente en site A va pouvoir modifier la conductivité électronique en modifiant le ratio M^{n+}/M^{n+1} .

Parmi les métaux de transition pouvant présenter une valence mixte en milieu oxydant humide typique du compartiment anodique, plusieurs cations en site B des composés à structure pérovskite couramment utilisés sont envisageables et notamment: le manganèse, le cobalt, le fer et le nickel. Tous ces éléments sont, pour peu que les substitutions aliovalentes soient optimisées correctement, sources d'une contribution électronique en milieu oxydant.

Il est alors possible d'atteindre assez facilement des niveaux de conductivités de l'ordre de la centaine de $S.cm^{-1}$ aux températures de fonctionnement sélectionnées (Mn [26,27], Co [28,29], Fe [30,31], Ni [32,33]).

I.4.2. Propriétés électrochimiques

De nombreuses études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueuse alcalins. Elles ont révèlés un rôle électrocatalytiques important dans la réaction de dégagement et de la réduction de l' O_2 à température ambiante. Ces travaux ont signalé que le comportement électro catalytique de ces oxydes mixtes est lié principalement aux propriétés électriques du métal de transition et de la composition du matériau d'électrode, la bande de conduction de l'oxyde doit être partiellement remplie d'électrodes constituent le site d'adsorption et celle de l'atome d'oxygène et de la substance électro active doit être élevé d'autre part.

I.4.2.1. Techniques voltammétriques utilisées

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage de potentiel de E_i à E_λ suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial E_i à vitesse v constante afin de décrire un cycle de potentiel (E_λ est le potentiel d'inversion). C'est un balayage triangulaire du potentiel en fonction du temps qui est caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$ (Figure I .6).

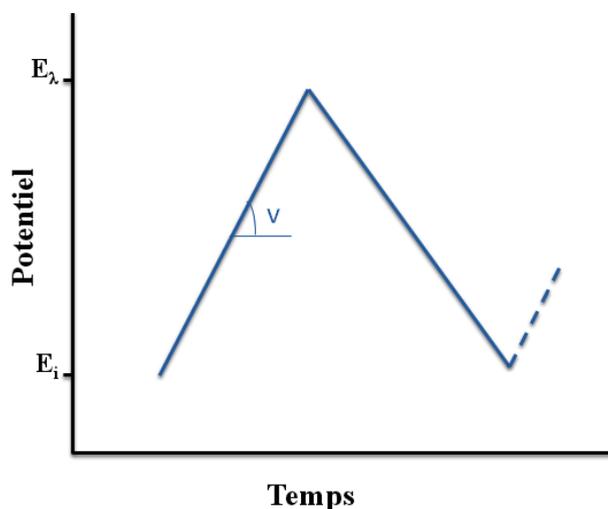


Figure I .6 : Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_λ (potentiel final), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage ν , nous avons dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_i + \nu t$ (balayage aller) et $E(t) = E_i - \nu t$ (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction [34].

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la Figure I.7.

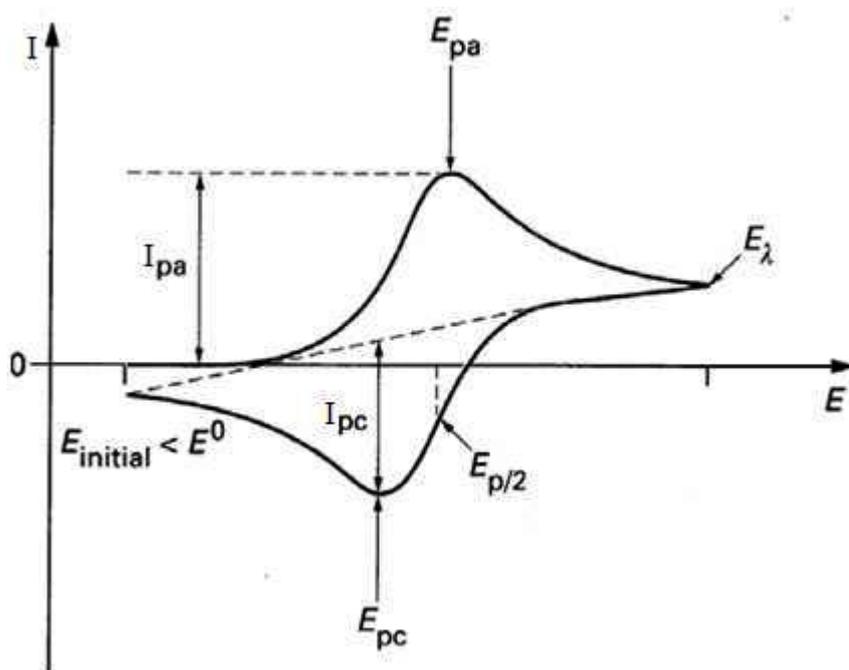


Figure I.7 : Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_λ d'un système rapide

I_{pa} : courant anodique

I_{pc} : courant cathodique

E_{pa} : potentiel d'oxydation anodique

E_{pc} : potentiel de réduction cathodique

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

I.4.2.2. Critères des processus réversible, irréversible et quasi-réversible

Si l'on considère une espèce Red présente en solution au départ, le pic de courant obtenu au balayage aller traduit l'oxydation de Red en Ox avec $I > 0$, c'est le courant anodique (I_{pa}). Quant au balayage retour, il traduit la réduction de l'espèce Ox en Red avec $I < 0$, c'est le courant cathodique (I_{pc}).

Toutefois, la forme générale des voltampérogrammes peut être discutée afin d'en extraire les processus électrochimiques mis en jeu durant le balayage en potentiel. En effet, lors du balayage aller ($E_i < E(t) < E_\lambda$), des réactions électrochimiques vont se produire. Elles vont développer des courants faradiques qui seront symbolisés par l'apparition de pics en courant sur le voltampérogramme. On va ainsi former une certaine quantité de produit au voisinage de l'électrode. Lors du balayage retour ($E_\lambda < E(t) < E_i$), il va y avoir inversion du sens des réactions électrochimiques. Ainsi, il est possible de reformer le réactif initial si celui-ci n'a pas subi de réactions chimiques irréversibles couplées au processus électrochimique. Cela va s'exprimer par l'apparition ou non de pics durant l'inversion du sens de balayage. On peut ainsi identifier les processus mis en jeu. Par ailleurs, le contrôle de la vitesse de balayage en potentiel nous permet de caractériser la cinétique du système. En effet, si le système est lent, aucun pic n'apparaîtra pour des balayages plus rapides que sa cinétique. Par contre, dans un système rapide composé d'étapes successives, celles-ci pourront être séparées par un balayage plus rapide que leur cinétique.

L'allure et la forme du voltampérogramme cyclique dépendent, donc, de la nature et de la rapidité du système électrochimique considéré. Dans le cas d'un système rapide Ox/Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes. Dans le cas d'un système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer [35, 36].

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [37] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents [38]. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [39].

Il existe, donc, des critères permettant de différencier ces différents systèmes en voltampérométrie cyclique [40-43].

➤ Cas d'un système rapide (réversible)

Un système rapide est défini comme étant un système dans lequel le processus de transfert de charge entre l'électrode et les espèces électroactives est beaucoup plus rapide que le processus de transport des espèces du sein de la solution vers la surface de l'électrode.

La Figure I.8 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu

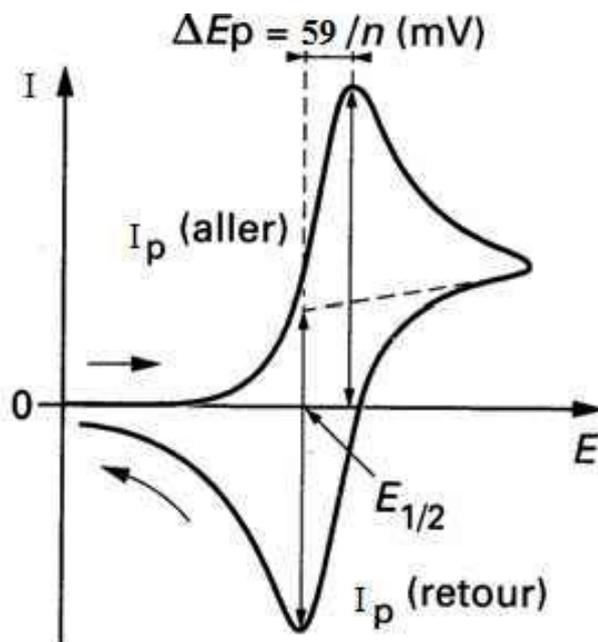


Figure I.8 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système rapide

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n$ (mV à 25 °C), indépendant de v ; (n est le nombre d'électrons échangés) ;

E_{pa} et E_{pc} sont indépendants de la vitesse de balayage v ;

$E_p - E_{p/2} = 59/n$ (mV à 25 °C) ;

$I_{pa}/I_{pc} = 1$;

I_p varie en $v^{1/2}$;

La relation de Randles-Sevcik s'exprime pour un système réversible par :

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C.$$

avec C : concentration de l'espèce électroactive en solution ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) ; A : surface de l'électrode (cm^2) ; D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) et v : $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

➤ Cas d'un système lent (irréversible)

Lorsque la vitesse de transfert de charge devient plus faible comparée à la vitesse de transfert de matière, le système est dit irréversible. Le courant reste proportionnel à la concentration et à la racine carrée de la vitesse de balayage, mais il est plus faible en raison de la teneur de la cinétique du transfert électronique. Cette cinétique est exprimée par le coefficient de transfert (α) et apparaît dans l'équation régissant l'intensité du pic I_p .

La Figure I.9 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu

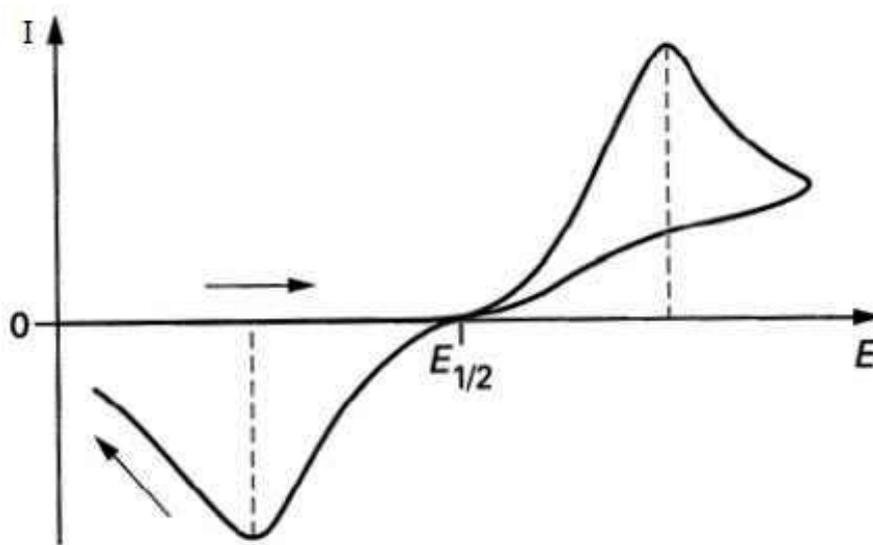


Figure I.9 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent

E_{pa} et E_{pc} sont fonction de v ; $E_p = f(\log v)$ est une droite de pente $0,03/\alpha n$ (en V) ; ΔE_p augmente avec la vitesse de balayage

I_p varie en $v^{1/2}$

$E_p - E_{p/2} = 48/\alpha n$ (mV à 25 °C)

$I_{pa}/I_{pc} \neq 1$ (ou pas de pic retour) ;

$I_p = (2,99 \times 10^5) \alpha^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C$.

α : coefficient de transfert de charge (sans unité) ; les autres grandeurs conservent leur unité

➤ Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible)

L'étude de ce type de système a été réalisée par H. Matsuda et Y. Ayabe [36] qui ont qualifié de quasi-réversibles les réactions correspondant à un transfert de charge lent et pour lequel, cependant, la réaction inverse doit être prise en considération. Pour une telle réaction, l'intensité du courant n'est plus strictement linéaire vis-à-vis de la racine carrée de la vitesse de balayage. La Figure I.10 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu

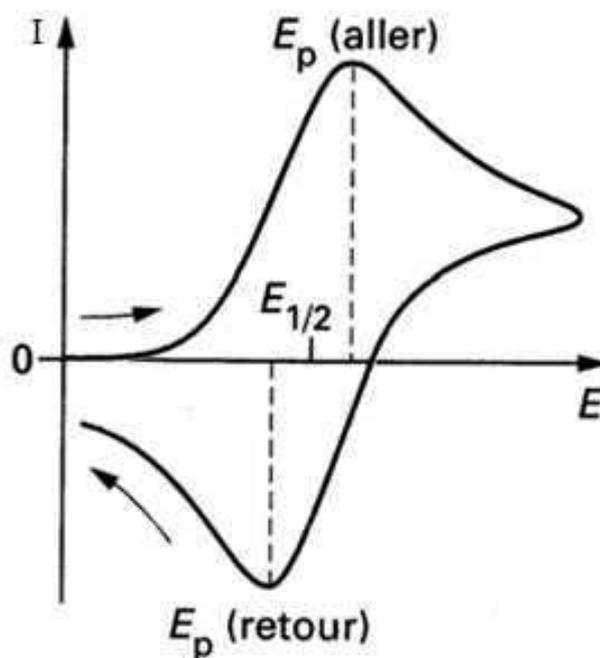


Figure I.10 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide

I_p augmente avec v , mais n'est pas proportionnel à $v^{1/2}$;

E_{pc} se déplace vers les valeurs négatives lorsque v augmente

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ est supérieur à $59/n$ (mV) et augmente avec v

I_p conserve la même expression que dans le processus irréversible [44].

Dans la pratique, selon la vitesse de balayage du potentiel, un système donné peut apparaître réversible, quasi-réversible ou totalement irréversible.

I.5. Applications des oxydes de type pérovskite (ABO_3)

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide...

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piezoelectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux très promoteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. Pour cette raison A.Reller et T. Williams les ont appelé «**les caméléons chimiques Perovskites-chemical chameleons**» [45].

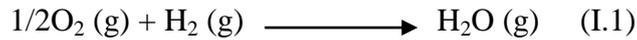
I.5.1. Piles à combustible :

L'intérêt grandissant pour le respect de l'environnement et la vision des stocks limités des énergies fossiles nous poussent à rechercher d'autres sources de production d'énergie et à perfectionner celles déjà existantes comme l'énergie créée par les piles à combustible. En effet, les piles à combustible sont très intéressantes, parce qu'elles présentent les caractéristiques suivantes :

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

I.5.1.1. Historique :

Les piles à combustible sont des systèmes de conversion de l'énergie électrochimique en énergie électrique. Elles produisent de l'électricité à partir de la réaction électrochimique d'un combustible gazeux avec un oxydant. Entre le combustible (généralement hydrogène) et le comburant (oxygène de l'air), se produit la réaction électrochimique :



Les piles à combustible ont beaucoup d'avantages, par rapport aux systèmes conventionnels de production d'énergie électrique, comme la forte efficacité de conversion, qui est relativement indépendante de la taille, aussi bien que la compatibilité environnementale.

L'origine des piles à combustible remonte au milieu du XIX^{ème} siècle. Schoenbein [46] a observé après avoir coupé le courant nécessaire à l'électrolyse de l'eau distillée, un courant inverse au courant initial (électrolyse inverse) sans comprendre qu'il observait le principe d'une pile à combustible. Grove [47] a utilisé cette observation pour réaliser la première pile à combustible qu'il a décrit en 1839. Elle fonctionnait à température ambiante et utilisait de l'acide sulfurique dilué comme électrolyte, une anode à hydrogène et une cathode à oxygène. C'est ainsi que les piles à combustible sont devenues le premier support électrique haute puissance. Elles ont été utilisées, par exemple, pour procéder à l'électrolyse de l'eau.

Dans les années qui suivirent, les progrès dans les domaines des machines thermiques, des piles électriques et des accumulateurs mirent le développement des piles à combustible entre parenthèses.

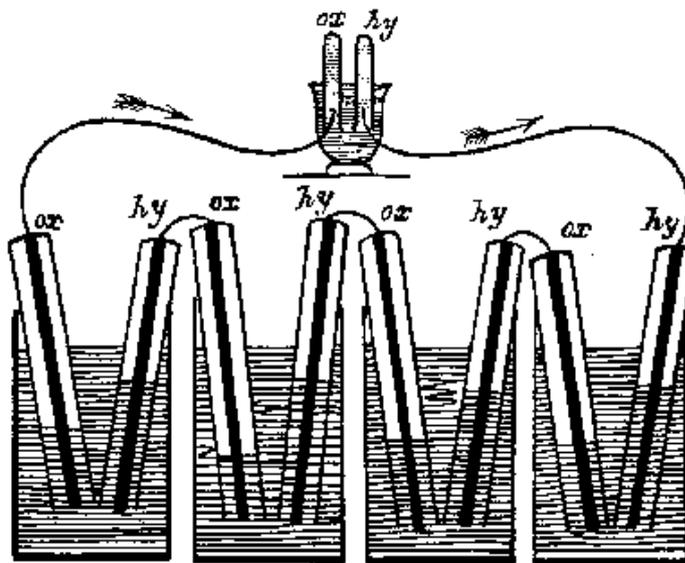


Figure I .11 : Expérience de Sir W. Grove en 1839 [46].

Des évolutions ont cependant été apportées notamment par Langer et Mond [48] qui ont introduit des catalyseurs et amélioré les électrolytes (1889), et par Baur [49] qui a mis en évidence l'importance de la cinétique et a mis au point une cellule haute température plus rapide (1933).

Bacon [50] a réalisé une pile hydrogène-oxygène avec un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxyde de nickel. La première utilisation, partiellement réussie, de la pile à combustible s'est faite dans l'application spatiale dans les années 1960 avec la pile "Bacon". Bien que les efforts de recherche et développement continuèrent dans les années 1980 et 1990, les piles à combustible ont connu récemment un engouement grâce à leur potentiel de production d'électricité décentralisée stationnaire, mais aussi à leur utilisation dans les applications mobiles.

I.5.1.2. Les différents types de piles à combustible

Les principaux types de pile à combustible sont : la pile électrolyte alcalin (AFC-Alkaline Fuel Cell), la pile à combustible à électrolyte en polymère (PEFC – Polymer Electrolyte Fuel Cell), la pile à acide phosphorique (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell), la pile fonctionnant directement au méthanol (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell), la pile à carbonate fondu (MCFC - Molten Carbon Fuel Cell), et la pile à oxyde solide (SOFC – Solid Oxid Fuel Cell). Ces piles à combustible sont caractérisées par l'électrolyte utilisé, qui détermine notamment la température de fonctionnement. Le Tableau I.2 résume les caractéristiques de ces piles.

L'AFC est la pile utilisée dans les applications spatiales depuis les années 1950. Elle a, de ce fait, donné un regain d'intérêt pour l'utilisation des piles à combustible. Mais à cause de son fort coût de production, sa commercialisation est impossible.

La pile à combustible, la plus étudiée et la plus proche de la commercialisation, est la PAFC. En effet, à ce jour, plus de deux cents d'entre elles ont été présentées en tant que centrales d'énergie électrique stationnaire.

La PEFC (ou PEMFC) a récemment attiré une attention significative comme source d'énergie primaire potentielle dans les applications mobiles.

La DMFC utilise directement comme combustible le méthanol sans passer par son reformage en CO. L'intérêt de cette pile réside dans la facilité de stockage du méthanol, mais elle est fortement limitée par son rendement énergétique très faible.

Chapitre I: Etude bibliographique

Tableau I.2: Les différents types de piles à combustible et leurs caractéristiques [54].

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom	Alcalin Fuel Cell	Polymer Exchange Membran Fuel Cell	Direct Methanol Fuel cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li ₂ CO ₃ et KCO ₃ fondus dans une matrice LiAlO ₂	ZrO ₂ et Y ₂ O ₃ céramiques
Ions dans l'électrolyte	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H ₂	H ₂ (pur ou reformé)	Méthanol	H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH	H ₂ , CH ₄ (pur ou reformé)	H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH
Oxydant	O ²⁻ (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération, Production centralisée d'électricité	Cogénération, Production centralisée d'électricité, Automobile (APU)
Niveau de développement	Utilisées	Prototypes	Prototypes	Technologie mûre	Prototypes	Prototypes

La SOFC a un potentiel exceptionnel comme générateur de puissance électrique, grâce à son efficacité élevée de conversion énergétique qui peut atteindre 65%. En outre, la SOFC a plusieurs avantages comme la possibilité d'utilisation de combustibles variés et la simplicité

du système de conception. Par ailleurs, la chaleur dégagée peut être utilisée dans une fin de cycle pour la génération d'énergie électrique, ce qui conduit à un accroissement supplémentaire dans l'efficacité totale. Par exemple, la SOFC pressurisée peut être utilisée pour remplacer la chambre à combustion dans les turbines à gaz et à vapeur. Un tel système « SOFC-turbine » à combustion intégrée pourrait atteindre une efficacité de 70%. Par ailleurs, cela contribuerait à réduire l'émission de CO₂.

I.5.2. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

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

Les SOFC ne nécessitent qu'un seul combustible (H₂, CO, CH₄) et un comburant (air ; O₂) comme réactifs chimiques.

Grâce à ces systèmes électrochimiques, la pollution environnementale peut être significativement réduite, la réaction bilan étant une réaction de production de l'eau lorsque l'on utilise de l'hydrogène pur. Les gaz à effet de serre peuvent être très réduits.

La réaction chimique s'opère au sein d'une structure essentiellement constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte conducteur ionique. Les cellules élémentaires sont reliées entre elles par des interconnecteurs assurant le déplacement des électrons (courant ou électricité) et la distribution des gaz.

I.5.3. Principe de fonctionnement

Une cellule SOFC est constituée par deux électrodes (cathode et anode), séparées par l'électrolyte (Figure I.12) et alimentées chacune par les gaz réactifs (comburant et combustible).

L'oxygène gazeux de l'air est réduit à la cathode en anions oxygène O²⁻, grâce aux électrons venant de l'anode via le circuit extérieur, selon l'équation (I.2):



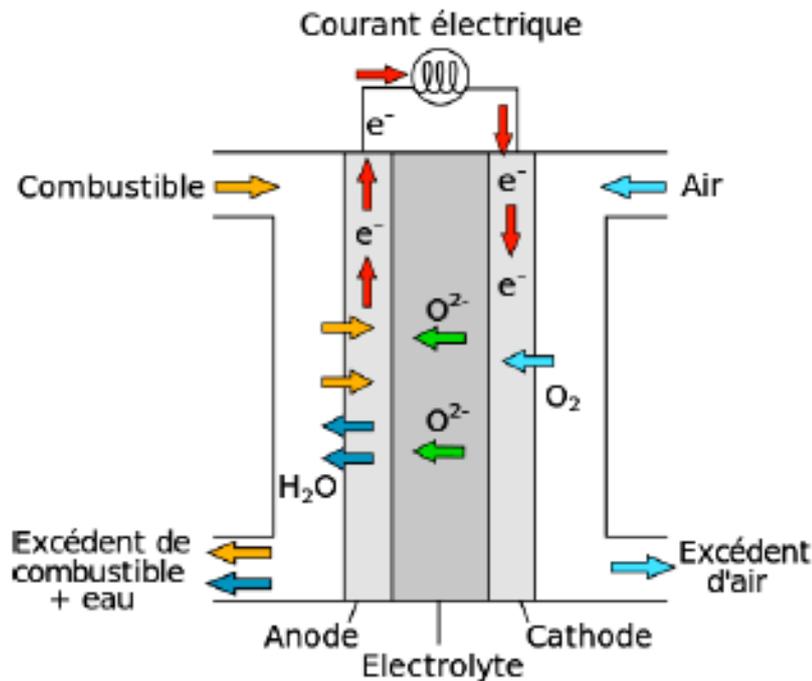
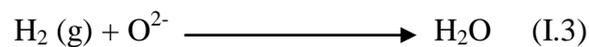


Figure I.12 : Schéma d'une cellule élémentaire SOFC

Les anions migrent ensuite à travers l'électrolyte vers l'anode et réagissent avec l'hydrogène. La réaction produit de l'eau à l'anode et libère les électrons dans le circuit extérieur, en accord avec l'équation (I.3):



La pile à combustible SOFC est un assemblage de plusieurs cellules élémentaires connectées entre elles, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité souhaitée [51].

- **Efficacité thermodynamique et tension théorique**

L'équation I.1 décrit la réaction bilan qui gouverne la pile à combustible. Elle consiste en une conversion d'énergie chimique (enthalpie libre de réaction $-\Delta G$) en énergie électrique selon l'équation :

$$\Delta G + nFE_{\text{eq}} = 0 \quad \text{où } \Delta G < 0 \quad (\text{I.4})$$

Chapitre I: Etude bibliographique

Dans la quelle E_{eq} est la force électromotrice en circuit ouvert, n , le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires (réactions de demi-pile), F , la quantité d'électricité associée à une mole d'électrons (constante de Faraday).

L'efficacité thermodynamique (rendement) η_{th} d'une pile [52], est donnée par la relation

$$\eta_{th} = \Delta G / \Delta H \quad (I.5)$$

Où ΔH est l'enthalpie de réaction totale.

Quand la pile fonctionne, elle génère du courant électrique et de la tension "E" définie par :

$$E = E_{eq} - E_L - \eta_{act} - \eta_{iR} - \eta_{diff} \quad (I.5)$$

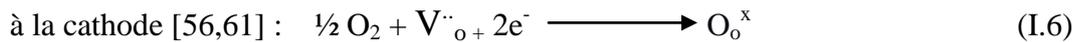
E_L : perte de tension due à la résistance de l'électrolyte

η_{act} , surtension aux électrodes

η_{iR} , surtension due à des résistances ohmiques dans la pile

η_{diff} , surtension due à des limitations dans la diffusion de masse [53].

Les surtensions cathodique et anodique ainsi que la chute ohmique à travers la pile dépendent de la nature et de la mise en forme des matériaux, ce qui conditionne le rendement d'une pile [54]. Ces surtensions sont liées aux phénomènes qui se produisent aux électrodes, traduits par la notation de Kröger-Vink ci-dessous [55] :



$V_{\cdot\cdot}^{\cdot\cdot}$: représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte

O_o^x : un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position d'un atome d'oxygène normal.

Les performances des matériaux sont définies par la somme des résistances associées à chaque élément de la pile et des cinétiques des réactions électrochimiques se produisant aux interfaces [58,59].

I.5.4. Constituants d'une cellule SOFC

Revenons sur les constituants principaux d'une cellule SOFC : anode, cathode et électrolyte, afin de préciser leurs caractéristiques spécifiques et le cahier des charges correspondant [60,61].

I.5.4.1. Electrolyte

L'électrolyte permet la migration des ions oxygène de la cathode vers l'anode, il doit donc être à la fois un bon conducteur ionique et un parfait isolant électrique. Il doit être étanche, afin d'empêcher la communication entre les deux compartiments de la cellule et donc le mélange du combustible avec le comburant.

- ✓ Le coefficient de dilatation doit être compatible avec celui des électrodes, afin de minimiser les contraintes thermomécaniques aux interfaces.
- ✓ La conductivité ionique doit être de l'ordre de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à la température de fonctionnement de la pile.
- ✓ Il doit avoir une bonne stabilité chimique en milieu oxydant et réducteur et être peu coûteux

Les électrolytes les plus courants sont les oxydes de structure fluorine, les apatites, et les matériaux de type LAMOX [62-64].

- Les oxydes de structure fluorine sont des conducteurs d'oxygène classiques. La zirconite dans laquelle une partie des atomes de zirconium est substituée par l'yttrium (YSZ) est à la fois chimiquement stable et de coefficient de dilatation thermique compatible avec celui des matériaux d'électrodes [62]. Le seul problème de cette zirconite est sa faible conductivité ionique à la température visée de 700 °C, ce qui rend son utilisation délicate avec des épaisseurs importantes [60].
- Les oxydes de structure apatite à base de lanthane : germanates ($\text{La}_{10-x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+y}$) et silicates ($\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+y}$) montrent une bonne conductivité à basse température, mais nécessitent des températures de synthèse élevée, sauf avec des techniques de chimie douce [63], et leur compatibilité avec les électrodes reste encore à évaluer sur une longue durée de fonctionnement [62, 63,65].
- Les matériaux LAMOX constituent une nouvelle famille de conducteurs ioniques. Leur composition est du type molybdate de lanthane $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Leur conductivité

ionique est élevée mais ils peuvent présenter une réactivité vis-à-vis de certains matériaux de cathode [62,64]

I.5.4.2. Anode

A l'anode se produit l'oxydation du combustible (d'où le nom de "fuel electrode"), qui, dans le cas de l'hydrogène, conduit à la formation d'eau et à la production des électrons. L'anode doit présenter les caractéristiques suivantes [66]:

- être poreuse pour permettre d'acheminer le combustible et d'évacuer l'eau formée.
- avoir un coefficient de dilatation compatible avec celui des autres composants de la pile
- présenter une bonne activité électrocatalytique
- permettre la mobilité des ions pour réaliser l'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur (Ni)
- avoir une conduction électronique élevée à la température de fonctionnement de la pile (de l'ordre de 100 S.cm^{-1} à 700 °C).
- présenter une surface élevée et une stabilité chimique dans un environnement réducteur

Des matériaux d'anode classiquement utilisés sont des cermets élaborés à partir d'un métal, en général le nickel, et d'une céramique qui est celle constituant l'électrolyte [66,67]. Ces anodes ont une bonne compatibilité avec l'électrolyte sur le plan de la dilatation thermique.

I.5.4.3. Cathode

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

- une conduction électronique élevée, au moins égale à 100 S.cm^{-1} à la température de fonctionnement de la pile
- un coefficient de dilatation compatible avec celui de l'électrolyte pour avoir une bonne stabilité mécanique

- ☑ des propriétés électrocatalytiques satisfaisantes pour assurer la réduction de l'oxygène de l'air
- ☑ une bonne conduction ionique
- ☑ une bonne stabilité chimique
- ☑ un matériau à bas coût

Ces propriétés doivent être conservées, sous air et sous pressions partielles d'oxygène à la température de fonctionnement.

Parmi les matériaux de cathode SOFC, ceux qui ont fait l'objet des plus nombreuses recherches sont des pérovskites de structure ABO_3 , où A est une terre rare, en général le lanthane, et B un métal de transition. Les matériaux les plus étudiés sont les manganites de lanthane $LaMnO_3$, dans lesquels le lanthane peut être partiellement substitué, en particulier par le strontium ; la famille des composés obtenus, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ est symbolisée par LSM. Un taux de substitution élevé du lanthane par le strontium augmente la conductivité électrique du matériau [60,67]. Dans ces pérovskites, le manganèse peut aussi être substitué par d'autres métaux de transition, les principaux étant le cobalt et le fer, ce qui génère les familles LSMC ($La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Co_yO_3$) et LSCF ($La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$) [60]. Les matériaux LM, LSM et LSCF sont des cathodes qui peuvent réagir avec YSZ (électrolyte habituel dans les applications SOFC) ; les phases secondaires formées sont alors $La_2Zr_2O_7$ et $SrZrO_3$ respectivement avec $LaMnO_3$ et $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ [60]. LSMC présente de meilleures performances que LSM, mais son coefficient de dilatation thermique est très différent de celui de YSZ et il peut former aussi des phases secondaires pour des taux de substitution élevés du manganèse par le cobalt [60]. Ces résultats dégradent les performances de la pile à combustible SOFC au niveau de l'interface cathode/électrolyte.

I.5.5. Réduction de l'oxygène à la cathode

L'oxygène gazeux est réduit en ions O^{2-} , grâce aux électrons qui arrivent à la cathode via le circuit extérieur (équation I.2).

a) Cathode à conduction électronique pure

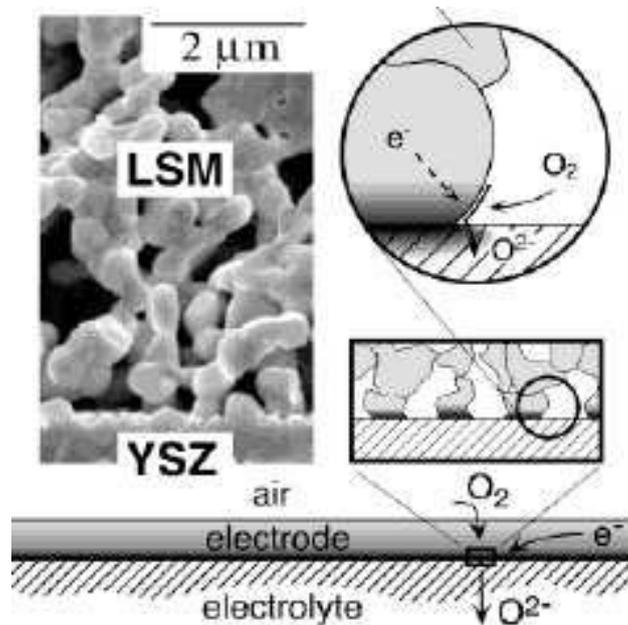


Figure I .13 : Réduction de l'oxygène dans un matériau conducteur électronique pur [68]

L'oxygène gazeux traverse la cathode poreuse jusqu'à l'interface cathode-électrolyte, où il est alors réduit grâce aux électrons qui circulent dans la cathode (Figure I .13 [68]).

Cette interface cathode-électrolyte-oxygène gazeux est appelée point de triple contact (Triple Phase Boundary -TPB- [68-70]). Les ions O^{2-} diffusent dans l'électrolyte à partir du point de triple contact et sont ensuite acheminés vers l'anode.

b) Cathode à conduction mixte électronique et ionique (MIEC)

Dans le cas de tels matériaux, la réduction de l'oxygène peut s'effectuer selon plusieurs voies (Figure I .14) [71-74]:

- Réaction de l'oxygène moléculaire avec des électrons à la surface de l'électrolyte (CH_1)

- Dissociation et absorption de l'oxygène, réduction par les électrons arrivant à travers la cathode suivis par la diffusion de O^{2-} :
 - ☑ à la surface de la cathode vers l'électrolyte (CH_2).
 - ☑ à l'intérieur du volume de la cathode vers l'électrolyte (CH_3).

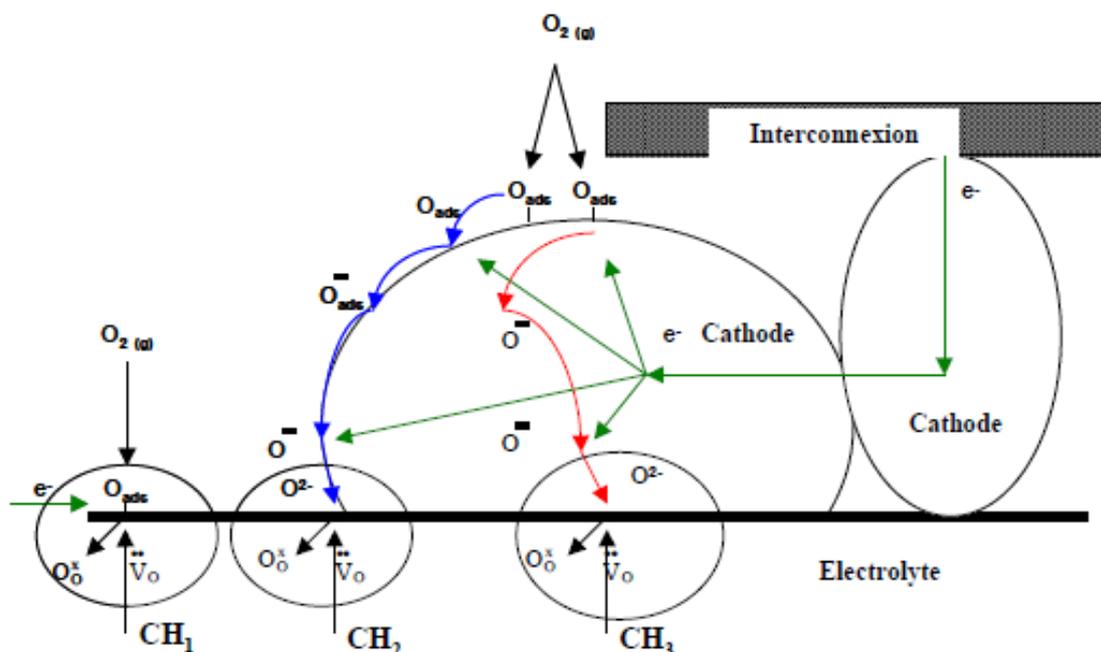


Figure I.14 : Réduction de l'oxygène dans un matériau conducteur mixte (électronique et ionique)

La prédominance de l'un de ces chemins réactionnels dépend des propriétés du matériau de cathode, microstructure, conduction électronique, cinétique propre de réduction et conduction des ions O^{2-} . On caractérise les propriétés electrocatalytiques et de transport de la cathode par les deux paramètres que sont le coefficient d'échange de surface "k" et le coefficient de diffusion de l'oxygène " D^* ".

Par rapport à un matériau classique de cathode, c'est à dire seulement conducteur électronique, un matériau de cathode conducteur mixte présente des surfaces actives considérablement augmentées, puisque, après réduction de l'oxygène, tout le volume de la cathode permet la circulation des ions O^{2-} vers l'électrolyte ; la zone active n'est donc plus limitée à l'ensemble des points de triple contact. Les ions O^{2-} s'insèrent dans les lacunes de l'électrolyte en laissant eux-mêmes des espaces vacants dans le matériau de cathode, ce qui produit une sorte de "pompage" [75].

Références

1. V.M. Goldschmidt. Geochemische verteilungsgesetze der elemente. Tome V, P. 7-8, (1928)
2. J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, Phys. Rev. B, 68, 144431 (2003)
3. L. Forni, C. Oliva, F. P. Vatti, M. A. Kandala, A. M. Ezerets, A. V. Vishniakov, Appl. Catal. B, 7, 269 (1996)
4. M. Alifanti, I. Kirchnerova, B. Delmon, Appl. Catal. A, 245 231 (2003)
5. S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, Appl. Catal. B, 43 397 (2003)
6. M. Marezio, P.D. Dernier, Mat. Res. Bull. 6 23 (1971)
7. L. Pauling « the nature of chemical bands ». New-York : Cornell University Press, P.267 (1967)
8. C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, K. Vidyasagar, Indian J. Chem. Sect. A 23 A 265 (1984)
9. D.M. Smyth, Annu. Rev. Mater. Sci., 15 329 (1985)
10. B.C. Tofield, W.R. Scott, J. Solid State Chem., 10 183 (1974)
11. R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, A.S. Cooper, F.J. Disalvo, P.K. Gallagher, J. Solid State Chem., 14 395 (1975)
12. E.M. Vogel, D.W.Jr. Johnson, P.K. Gallagher, J. Am. Ceram. Soc., 60 31 (1977)
13. H. Taguchi, A. Sugita, M. Nagao, K. Tabata, J. Solid State Chem., 119 164 (1995)
14. P. Decorse, G. Caboche, et L.-C. Dufour, A comparative study of the surface and bulk properties of lanthanum-strontium-manganese oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ as a function of Sr-content, oxygen potential and temperature, Solid State Ionics, vol. 117, pp. 161-169, (1999)
15. G. Goglio, "Synthèse, caractérisation et étude des propriétés physiques de manganates magnétorésistifs bidimensionnels," Université de Nantes, Nantes, Thèse de doctorat (1998)
16. S.O. Yakovlev et al. "Defect formation and transport in $\text{La}_{0.95}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$," Solid State Sciences, vol. 8, pp. 1302-1311 (2006)
17. E.J. Baran, P.J. Aymonino, An. Asoc. Quim. Argent. 56 11 (1968)
18. P.M. Raccach, J.B. Goodenough, Phys. Rev. 155 932 (1967)

19. S.Geller, E.A.Wood, Acta Crystallogr. 9 563 (1956)
20. O.Mdller, R.Roy, The Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974)
21. O. Mdller, R. Roy, the Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974)
22. A.H. WILSON Theory of Electronic Semi-Conductors Proc. Roy. Soc., 458-491A 133 (1931)
23. J.F. Marucco, Chimie des solides, ed. EDP sciences (2004)
24. J.M. Haussone, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, Traité des matériaux - Volume 16 Céramiques et verres - Principes et techniques d'élaboration, ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2005)
25. E.J.W. Verwey, P.W. Haaijiman, G.W. Oosterhout, Controlled-Valency Semiconductors, Philips Res. Rep., 173-187 5 (1950)
26. K.C. Wincewicz, J.S. Cooper, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives Original Research Article, J.of Power Sources, 280-296 140 (2005)
27. R.J. Kee, H. Zhu, D.G. Goodwin , Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels Proceedings of the Combustion Institute, Volume 30, Issue 2, Pages 2379-2404, January (2005)
28. L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (Ln=Pr, Nd, Gd; $x=0.2, 0.3$) for the electrodes of solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 55-65 158 (2003)
29. H. Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln = Sm, Dy) for the electrode of solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 283-288 100 (1997)
30. R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, Properties of $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for a low-temperature operating SOFC, Solid State Ionics, 575-582 152-153 (2002)
31. S. P. Simner, J. P. Shelton, M. D. Anderson, J. W. Stevenson, Interaction between La(Sr) FeO_3 SOFC cathode and YSZ electrolyte, Solid State Ionics, 11-18 161 (2003)
32. E. Boehm, Les nickelates $\text{A}_2\text{MO}_{4+d}$, nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France) 2002

33. V. V. Vashook, N. E. Trofimenko, H. Ullmann, L. V. Makhnach, Oxygen nonstoichiometry and some transport properties of LaSrNiO₄, *Solid State Ionics*, 329-336 131 (2000)
34. K. Grosser, *Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms*, VCH Publishers (1993)
35. W.H. Reinmuth, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6358 (1957)
36. H. Matsuda, Y. Ayabe, *Zeit-Elektrochem.*, 59, 494 (1955)
37. T. Yamada, T. Osa and T. Matsue, *Chem. Lett.*, 1611 (1987)
38. J.Y. Lee and T.C. Tan, *J. Electrochem. Soc.*, 137 1402 (1990)
39. L. M. Abrantes et J. P. Corriera ; *J. Surf. Coat. Tech.*, 107 142 (1998)
40. R.S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 37 (11), 1351 (1965)
41. A.J. Bar, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, John Wiley and Sons Publishers (2001)
42. R. Greef, R. Peat, L.M. Reter, D. Pletcher and J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 1st Edition, John Wiley and Sons Publishers (1985)
43. F. Bedioui, *Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale, technique de l'ingénieur*, réf : P2126
44. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd Edition, Wiley-VCH (2000)
45. A. Reller, T. Williams, ((Perovskites-chemical chameleon = Pérovskites – caméléons chimiques)), *Chemistry in Britain*, 1227-1230 25[12] (1989)
46. C.F. Schoenbein, *Philos. Mag*, jan. (1939)
47. W. R. Grove, *Philos. Mag.*, S3, 127 (14) 86 (1839)
48. L. Mond, C. Langer. *Proceedings of the Royal Society*, 296 46 (1889)
49. E. Baur, J. Tobler. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 169 39 (1933)
50. F.T. Bacon, *British Patent 667* (1950) 298 ; *DAS 1,025* (1954) ; *British Patent 661 725* (1955)
51. R. J. Kee et al, *Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels*, *Proceedings of the Combustion Institute* 30, 2379–2404, (2005)
52. P. Stevens et al, *Techniques de l'ingénieur D 3 340*, (2000) Pile à combustible http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/piles_a_combustible/D3340
53. S. M. Haile, *Fuel cell materials and components*, *Acta Materialia* 51, 5981–6000, (2003)

- 54.** M. Gaudon, Elaboration par procédé sol-gel et caractérisation de films d'oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ et $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$, Applications aux piles à combustible à oxyde solide (SOFC), Thèse de Doctorat de l'Université Toulouse III, France (2002)
- 55.** F.A. Kröger et al, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *Solid State Physics*, 3, 307-435, (1956)
- 56.** A. Julbe et al, Limitations and potentials of oxygen transport dense and porous ceramic membranes for oxidation reactions, *Catalysis Today* 104, 102–113, (2005)
- 57.** M. L. Fontaine, Elaboration et caractérisation par le procédé sol-gel d'architectures d'électrodes de nickelâtes de lanthane sous forme de films minces (<1 micron). Application Piles à Combustible à Oxyde Solide fonctionnant à température intermédiaire, Thèse de Doctorat de l'Université Toulouse III, France (2004)
- 58.** V. Dusastre et al, Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications, *Solid State Ionics* 126, 163–174, (1999)
- 59.** S.B. Adler, Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes, *Solid State Ionics* 111, 125-134, (1998)
- 60.** K. C. Wincewicz et al, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, *Journal of Power Sources* 140, 280–296, (2005)
- 61.** E. Boehm, Les nickelates $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$, nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, France (2002)
- 62.** S. J. Skinner et al, Oxygen ion conductors, *Materials Today*, ISSN:1369 7021, (2003)
- 63.** S. Célérier, Synthèse par voie sol-gel, mise en forme et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'anode pour piles à combustible SOFC: Oxyapatite à charpente silicatée et Ni/Oxyapatite, Thèse de Doctorat de l'Université Toulouse III, France (2005)
- 64.** G. Corbel et al, Compatibility evaluation between $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide-ion conductor and Ni-based materials, *Journal of Solid State Chemistry* 179, 1337–1342, (2006)
- 65.** H. Arikawa et al, Oxide ion conductivity in Sr-doped $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$ apatite oxide, *Solid State Ionics* 136–137, 31– 37, (2000)
- 66.** Y. Zhang et al, Dip-coating thin yttria-stabilized zirconia films for solid oxide fuel cell applications, *Ceramics International* 30, 1049–1053, (2004)
- 67.** P. Jasinski et al, Impedance spectroscopy of single chamber SOFC, *Solid State Ionics* 175, 35–38, (2004)
- 68.** S.B. Adler, Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, *Chemical Reviews*, 104 (10), (2004)

69. M. J. L. Østergård et al, Manganite-Zirconia composite cathodes for SOFC: influence of structure and composition, *Electrochimica Acta.* 40 (12), 1971-1981, (1995)
70. X.D. Zhu et al, Improved electrochemical performance of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-La}_{0.45}\text{Ce}_{0.55}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathodes for IT-SOFC, *Electrochemistry Communications* 9, 431–435, (2007)
71. E. Boehm et al, Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides, *Solid State Ionics* 176, 2717 – 2725, (2005)
72. F. Mauvy et al, Oxygen reduction on porous $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ electrodes, *Journal of the European Ceramic Society* 25, 2669-2672, (2005)
73. E. Boehm et al, Oxygen transport properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ mixed conducting oxides, *Solid State Sciences* 5, 973–981, (2003)
74. S.B. Adler et al, Electrode kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (11), 3554-3564, (1996)
75. J.M. Bassat et al, Anisotropic ionic transport properties in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ single crystals, *Solid State Ionics* 167, 341–347, (2004)

Chapitre II

Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation, en deuxième lieu aux techniques de caractérisation

II.1. Méthodes de préparation des oxydes mixtes

II.1.1. Introduction

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux ayant différentes caractéristiques tels que les électrolytes solides et la conductivité ionique, a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc.). À l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures.

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

- Méthode sol-gel.
- Méthode coprécipitation.
- Méthode céramique.

Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuse du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue. [1]

II.1.2. La méthode sol gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite « aux citrates », les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique présente de nombreux avantages.

Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultra poreux) très variées peuvent être préparés.

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique, l'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

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

- Le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.
- Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage).

- Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures.

Les précurseurs utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle ($-C_nH_{2n+1}$). [2], ou des nitrates, on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques.

➤ Terminologie :

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

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

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

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

- ☑ Les xérogels : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [3].
- ☑ Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [4].

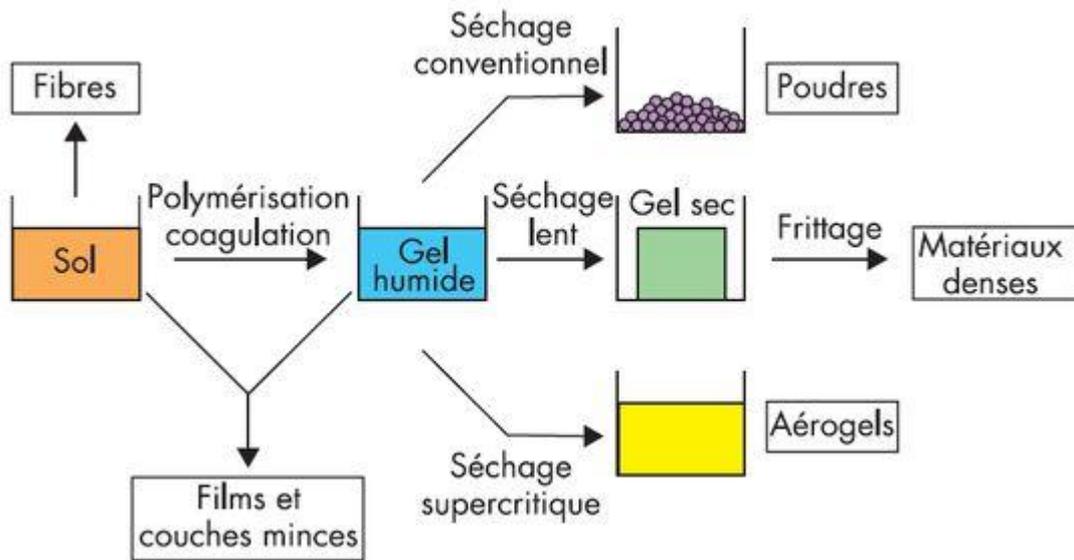


Figure II. 1: Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel

II.1.3. La coprécipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la coprécipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [5].

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

II.1.4. Synthèse par réaction à l'état solide

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des

réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [6-8] :

- ☑ faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)
- ☑ mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie
- ☑ inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée

II.2.Méthodes de caractérisations

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes:

II.2.1 Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG)

C'est l'œuvre de Le chatelier en 1887, avec ces recherches sur les argiles, qui attira l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique.

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des transformations de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume,...etc. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrie (ATG). Les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé Linseis 2400 (Figure II. 3) qui peut atteindre 1200°C. Dans le cadre de cette étude, des creusets en alumine ont été utilisés pour les différentes mesures. Compte tenu de la capacité des creusets, les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 50 mg. [9]

La thermogravimétrie est utilisée pour l'étude des phénomènes chimiques et/ou physiques qui, sous l'effet de la température, se traduisent par une variation de masse de l'échantillon. Ainsi, on peut avoir accès à des informations variées comme : le comportement des composés sous diverses atmosphères (Ar, mélanges H₂-Ar, O₂, etc...), la caractérisation du processus de

Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

réduction (ou oxydation) totale ou partielle, l'estimation de la stœchiométrie en oxygène des oxydes. Il est également possible d'effectuer la synthèse de composés à contenu d'oxygène contrôlé.

L'analyse thermique différentielle est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques pendant la réaction de formation de la phase finale à partir des précurseurs [10].

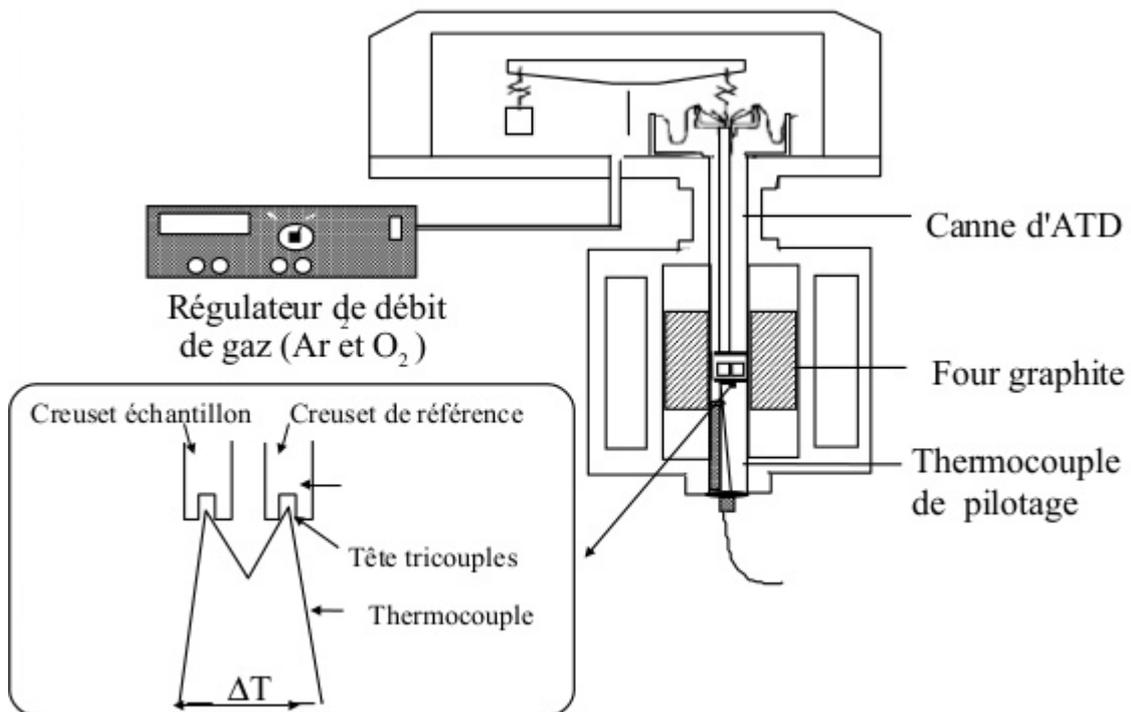


Figure II. 2: Principe de fonctionnement du système ATD



Figure II. 3: Appareil Linseis STA PT1600

II.2.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

La diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline.

II.2.2.1. Principe d'obtention des spectres

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant ainsi des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leur sont propres. On peut donc identifier les solides cristallins selon leurs mailles. On peut aussi associer à un cristal plusieurs familles de plans (hkl), appelés réticulaires. Ces plans sont caractérisés par leur orientation, leur distance interréticulaire d_{hkl} , la densité des points dans chacun d'eux et le nombre de plans équivalents.

Sur la Figure II. 4, on voit une famille de plans réticulaires (hkl) séparés par l'équidistance d_{hkl} . Exposés à un faisceau monochromatique de rayons X, ces plans agiront comme des surfaces réfléchissantes. On aura interférence constructive si la différence de chemin (marche) optique des rayons réfléchis provenant des différents plans, est un multiple entier de la longueur d'onde λ de rayons X. Pour λ fixe, cette condition est liée à l'espacement d_{hkl} et l'angle de diffraction θ selon l'équation:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \quad (\text{II. 1})$$

L'équation (II.1) est bien connue sous le nom de loi de Bragg, et n est l'ordre de réflexion, qui peut être n'importe quel nombre entier (1, 2, 3...) à condition que $\sin(\theta)$ ne dépasse pas l'unité. En fait, la loi de Bragg est une condition nécessaire mais non suffisante pour que des cristaux réels produisent une diffraction. Elle permet de déterminer si une diffraction surviendra dans le cas des mailles élémentaires dont les atomes se situent exclusivement aux coins de la maille. Toutefois, les atomes qui se trouvent ailleurs (sur les faces et à l'intérieur de la maille) constituent d'autres sources de dispersion, et la dispersion ainsi produite peut être déphasée à certains angles de Bragg. Il en résulte une absence de certains faisceaux diffractés qui, selon la loi de Bragg, sont censés être présents.

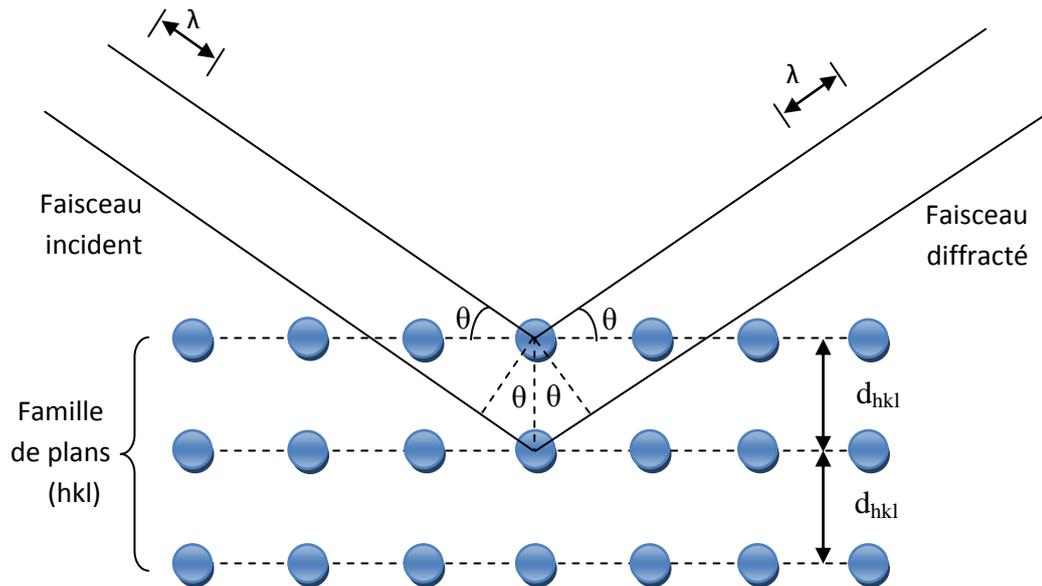


Figure II. 4: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)

Une des techniques courantes consiste à exposer à des rayons X monochromatiques un échantillon pulvérisé ou polycristallin fait de nombreuses particules fines et orientées aléatoirement. Puisque chaque particule de poudre (ou grain) est un cristal et que ces particules orientées de façon aléatoire sont très nombreuses, certaines d'entre elles sont nécessairement orientées de façon que tous les ensembles possibles de plans cristallographiques (hkl) permettant la diffraction soient présents.

Figure II. 5, offre une représentation schématisée d'un diffractomètre à poudre avec un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano, appareil servant à mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés. Un échantillon en forme de plaque unie repose sur un point d'appui de façon à pouvoir tourner sur son axe qui est perpendiculaire au plan de la page. Un faisceau de rayons X monochromatiques est projeté à partir de la source RX, puis l'intensité des faisceaux diffractés est mesurée à l'aide d'un détecteur. L'échantillon, la source de rayons X et le détecteur sont tous coplanaires.

Le détecteur est monté sur un chariot mobile qui peut aussi tourner sur l'axe perpendiculaire au plan de la page et sa position angulaire correspondant à (2θ) . Le chariot et l'échantillon sont mécaniquement couplés de telle sorte qu'une rotation de (θ) de l'échantillon s'accompagne d'une rotation de (2θ) du détecteur, ce qui garantit que les angles d'incidence

et de réflexion demeurent égaux entre eux. Pendant que le détecteur se déplace à vitesse angulaire constante, un appareil enregistreur (PC) trace la courbe de l'intensité du faisceau diffracté (telle qu'elle est mesurée par le détecteur) en fonction de (2θ) .

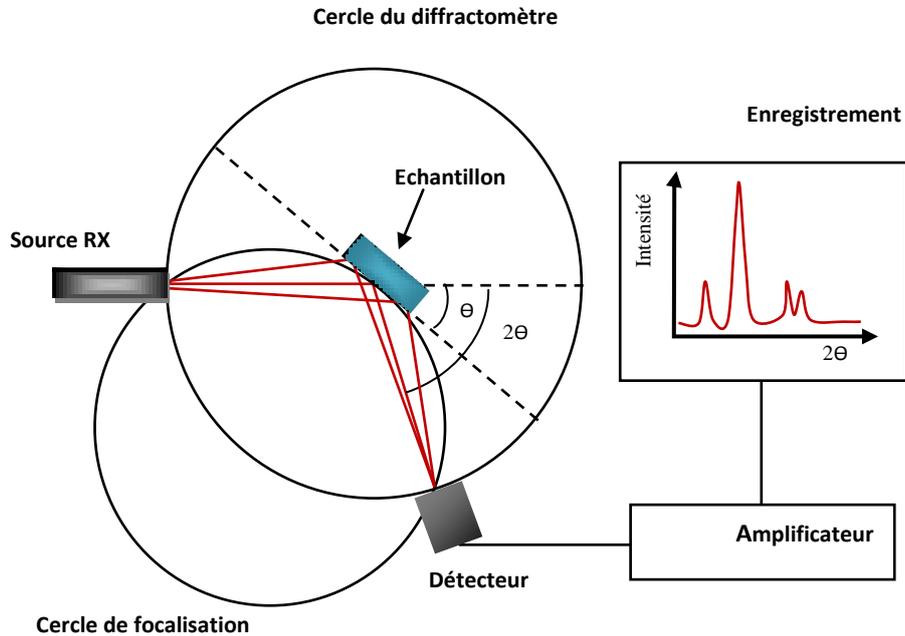


Figure II. 5: Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano

La méthode de poudres fournit une liste de valeurs (d_{hkl}, I_{hkl}) caractéristique d'une espèce cristalline :

- La liste de d_{hkl} est spécifique du réseau ; les paramètres de maille et les angles entre les axes de la maille.
- La liste de I_{hkl} est spécifique de la structure ; nature et arrangement des atomes dans la maille.

Le diffractogramme de poudre constitue ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'utiliser pour son identification par une comparaison avec une base de données (fichiers JCPDS-ICDD) dans laquelle sont répertoriées toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques. Un logiciel adapté permet l'identification semi-automatique à l'aide de programme de comparaison des positions et intensités, avec l'emploi éventuel de critères de tri sur les éléments contenus dans l'échantillon.

Les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés, à température ambiante, sur un diffractomètre à poudre automatique Bruker D8 équipé d'un système goniométrique ($\theta / 2\theta$) et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie K_{β} de l'anticathode de cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La tension est fixée à 40 kV et le courant à 40 mA. L'acquisition des données a été effectuée selon la technique de Bragg Brentano. Les échantillons ont été tassés sur le porte échantillon. L'affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine sont obtenus par l'utilisation du logiciel CELREF version 3.0 fourni par le CDROM « NEXUS » (par la méthode de moindres).



Figure II. 6: diffractomètre de type BRUKER D8

II.2.2.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites

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

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies
- La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies

- La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse de profil des raies

Trois grandeurs définissent une raie de diffraction (Figure II. 7) l'intensité, la position et le profil de la raie.

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons uniquement au profil des raies pour déterminer la taille des cristallites.

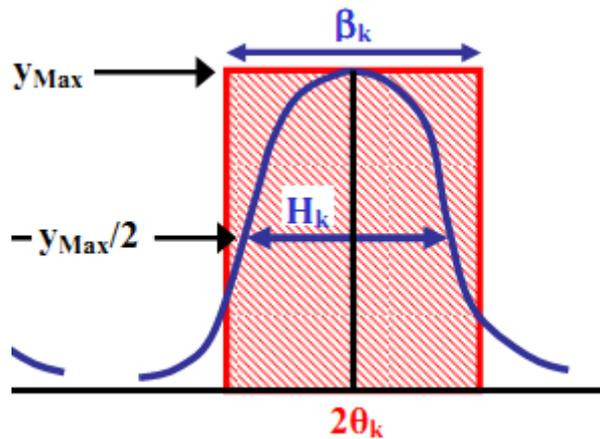


Figure II. 7: représentation schématique d'une raie de diffraction

En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction.

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de *Scherrer* [11]:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{H_K \cos \theta} \quad (\text{II. 2})$$

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

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

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

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

II.2.3. Spectroscopie infrarouge

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 :

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

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

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

Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier FTIR- Shimadzu 8400s (Figure II. 8), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



Figure II. 8: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S

II.2.4. Analyse Granulométrique

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différents types d'interaction entre les particules et le rayonnement laser.

Pour la mesure, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumises, aux ultrasons on prélève ensuite une quantité suffisante de la solution très diluée que l'on introduit dans la cuve durant la mesure, les poudres sont dispersées dans un module d'échantillonnage équipé d'une sonde à ultrasons, une circulation entraîne en suite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le laser, la connaissance des propriétés optiques des poudres et celles des solvants est nécessaire [12].

L'appareil utilisé est un granulomètre laser type **Malvern Mastersizer 2000/3000**, cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage $0.3 \mu\text{m}$ à $300 \mu\text{m}$ ce qui lui confère la possibilité de couvrir une large gamme de taille de particules, nous l'avons mis à profit pour déterminer la distribution de tailles des particules des poudres. Il permet d'accéder aux informations telles que la forme de la distribution les diamètres caractéristiques dont le diamètre moyen, le diamètre médian (d_{50}).



Figure II. 9: granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000

II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique complémentaire d'analyse et de caractérisation des échantillons en chimie du solide. Lors du balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons, plusieurs interactions se produisent : absorption et perte d'énergie des électrons, diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger et de photons, etc..... Chacun de ces effets peut être exploité pour l'imagerie, en utilisant une technique de détection adéquate qui peut transformer en signal électrique le résultat de l'interaction électrons - matière. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise principalement l'analyse des électrons secondaires qui est d'habitude couplée à celle des électrons rétrodiffusés pour obtenir des «images» de l'échantillon. En mode électrons secondaires, les informations obtenues concernent la topographie de l'échantillon tandis qu'en mode électrons rétrodiffusés on obtient des informations sur la variation de la composition. Très souvent le MEB est couplé à un dispositif d'analyse EDX (X-ray Energy Dispersion) qui utilise les rayons X émis par l'échantillon et qui sont caractéristiques de chaque élément présent. Dans le cadre de notre travail, les observations ont été effectuées par l'utilisation d'un microscope de type ESEM-FEI Quanta 600 FEG (**Environmental Scanning Electron Microscope**) couplé avec la microanalyse EDX.



Figure II. 10: Microscope électronique à balayage ESEM-FEI Quanta 600 FEG

II.2.6. Mesures électriques

II.2.6.1. Principe de la conductivité

Le phénomène de conduction électrique résulte de la migration des porteurs de charge mobiles soumis à l'action d'un champ électrique. Pour un solide homogène et isotrope, la conductivité électrique σ est la somme des conductivités partielles σ_j associées à chaque espèce de porteurs de charge susceptibles de se déplacer à l'intérieur du solide.

$$\sigma = \sum_j \sigma_j = \sum_j c_j q_j \mu_j \quad (\text{II.3})$$

Avec pour toute espèce de porteurs j dans le solide considéré,

c_j : la concentration,

q_j : la charge,

μ_j : la mobilité.

Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

Ces porteurs de charge peuvent être des défauts électroniques (électrons, trous d'électrons) ou ioniques (lacunes, interstitiels) dans la structure du solide.

La conductivité partielle relative à chaque porteur de charge j est caractérisée par le nombre de transport t_j :

$$t_j = \frac{\sigma_j}{\sigma} \quad (\text{II. 4})$$

Tous les matériaux sont des conducteurs électriques mixtes. Donc, il convient de séparer l'ensemble des porteurs de charge en deux sous-ensembles, dont l'un contient uniquement les porteurs de charges électroniques, et l'autre, les porteurs de charges ioniques.

En désignant par σ_i la conductivité ionique, et par σ_e la conductivité électronique, l'équation peut être écrite :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_i = (t_e + t_i)\sigma \quad (\text{II. 5})$$

Cependant, les matériaux pour lesquels t_e est supérieur à 0,99 sont considérés comme des conducteurs purement électroniques, et ceux pour lesquels t_i est supérieur à 0,99 sont considérés comme purement ioniques [13].

II.2.6.2. Méthode de mesure

Généralement, lorsqu'on veut déterminer la conductivité d'un échantillon, il suffit de connecter un ohm-mètre à l'échantillon via deux pinces-crocodile [14-16] pour mesurer la résistance et en déduire la conductivité. Cependant, lorsqu'on considère un échantillon de faible résistance, une telle méthode conduirait à mesurer essentiellement la résistance du dispositif de mesure et non de l'échantillon. Il faut également éviter d'avoir à considérer des résistances de contact.

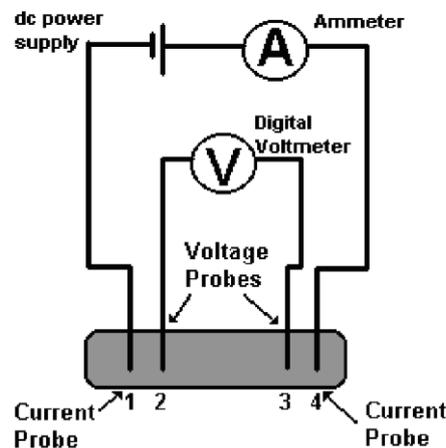


Figure II. 11: Description schématique de la méthode des 4 pointes

Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

La première méthode envisagée était la méthode de Vander Pauw, également appelée méthode des quatre points, ou des quatre pointes qui est très utilisée dans l'industrie (Figure II. 11). Dans ce cas, les contacts utilisés doivent pouvoir être considérés comme des points. On les dispose généralement en ligne droite de sorte qu'ils soient équidistants. Les contacts sont pressés contre la surface de l'échantillon. Cette méthode est relativement simple à traiter aussi bien lorsqu'on a affaire à un échantillon épais (avec une distance d entre les contacts inférieure à l'épaisseur de l'échantillon e : $e \gg d$) (Figure II. 12. (a)) ce qui est notre cas, que lorsqu'on a affaire à un échantillon très fin ($e \ll d$) (Figure II. 12. (b)).

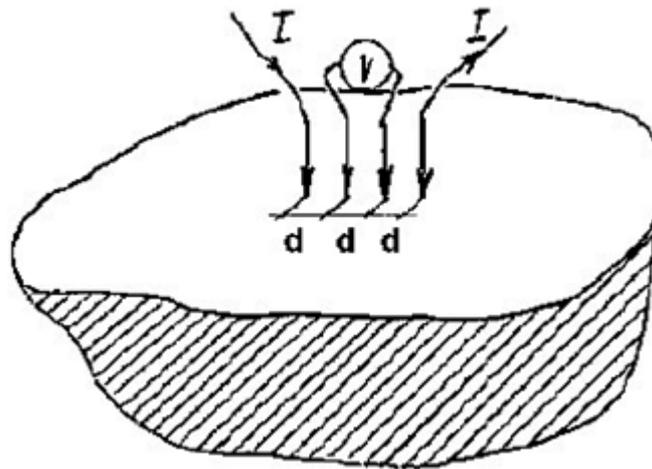


Figure II. 12. (a): Cas de l'échantillon épaisse : $e \gg d$

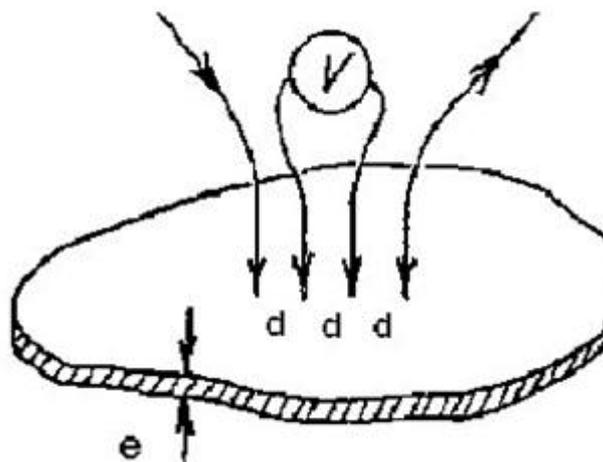


Figure II. 12. (b): Cas de la couche mince : $e \ll d$

Il s'agit alors de faire passer un courant I par les contacts extérieurs et de mesurer la différence de potentiel V par un voltmètre placé entre les deux contacts centraux. Dans le cas d'un échantillon épais, pour lequel $e \gg d$, l'expression générale de la résistivité électrique s'écrit comme suit : (La conductivité électrique σ est l'inverse de la résistivité)

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} * \frac{V}{I} * t * k \quad (\text{II.6})$$

Avec :

ρ = résistivité ($\Omega\text{-cm}$)

V = le voltage mesurée (volts)

I = le courant de source (ampères)

t = l'épaisseur de l'échantillon (cm)

k = facteur de correction, dépend de la géométrie de l'échantillon et est du au positionnement des pointes

II.2.6.3. Système de mesure de la conductivité

Le système composé des équipements suivants (Figure II. 13):

- Lakeshore 331 Temperature controller
- Janis VPF-475 Cryostat
- KEITHLEY 2425 100 W source mètre

Un PC a été ajouté au système.

Pour mesurer et contrôler la température calibrée **Lakeshore Model 331** Temperature Controller a été utilisé. Le changement de résistivité a été mesuré avec KEITHLEY 2425 100 W source mètre en utilisant la méthode des quatre points. Ces deux instruments ont été connectés au PC avec carte d'interface (IEEE-488). Janis VPF-475 Cryostat offrant des températures de fonctionnement de 65 °K à 800 °K.



Figure II. 13: Système de mesure de la conductivité

II.2.7. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées

II.2.7.1. Montage expérimental

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

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

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

II.2.7.1.1. La cellule électrochimique de mesure

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

II.2.7.1.2. Les électrodes

1. l'électrode de travail

C'est l'oxyde mixte ($\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ $0 \leq x \leq 0.5$) déposée par peinture sur plaques de nickel ($1 \times 1.5 \text{ cm}$). La poudre est mise en suspension dans un solvant dichlorométhane content 1% de polystyrène en masse. Avec un pinceau on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur la plaque de nickel d'une surface de $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ l'électrode est ensuite séchée à 100°C pendant 6 heures pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

2. l'électrode de référence

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

3. l'électrode auxiliaire

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

II.7.1.3. la solution électrolyte

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

L'instrument de travail utilisée dans notre étude est un appareil de marque volta lab 40 PGZ 301 (Figure II.14) ci-dessous.



Figure II.14: Voltalab 40 PGZ 301

II.2.8. Techniques électrochimiques utilisées

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

II.2.8.1. Etude par voltammétrie cyclique à Balayage

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit varier dans la solution, et la variation de courant électrique est mesurée par rapport à celle du potentiel. Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et de composés chimiques à l'interface de l'électrode (Figure II. 15).

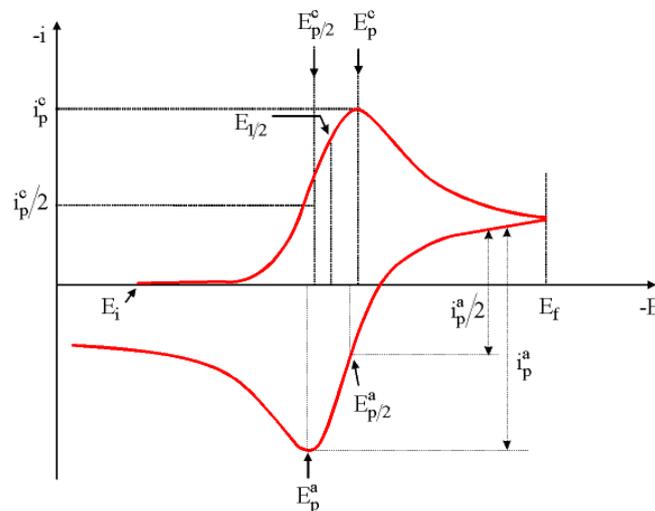


Figure II. 15: allure générale d'un voltampérogramme

L'analyse de ces voltampérogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettra ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide) (Figure II. 16). [17]

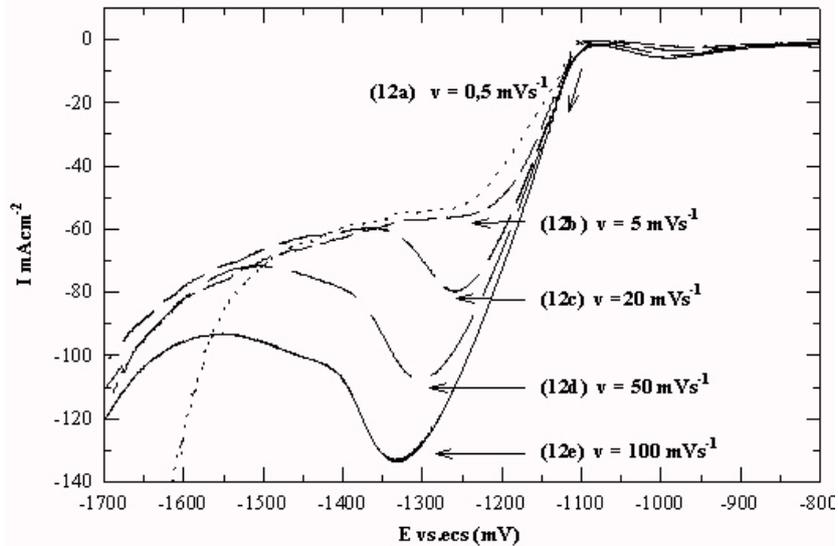


Figure II. 16: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système

II.2.8.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

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

- Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine la réaction qui se produit à la surface de l'électrode est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une droite de pente nulle la réaction à l'électrode est rapide.
- Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie que une réaction chimique est associée au Transfert de charge. [18]

Références

1. Yazid.Bouznit, Synthèse et caractérisation de perovskites à base de lanthane, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2007)
2. Boukechira. D et Boufroua. N, Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Nickel de type : Pérovskite, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2005)
3. T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, *Physica E* 13, 403 (2002)
4. M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, *Nano letters*. 1, 6, 309 (2001)
5. M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, *Applied Catalysis B: Environmental* 325-337 6 (1995)
6. L.Smart et E.Moore, *Introduction à la Chimie du Solide*, Masson Paris (1997)
7. A.Hammouche, Thèse de Doctorat, Grenoble (France), (1989)
8. C.Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002)
9. Bochardt H.J. and Daniels F., *Application of Différentiel Thermal Analysis*, Vol 79, 41–46, (1957)
10. Rollet A-P. and Bouaziz R., *T.1 Paris : Gauthiers-Villars*, 357, (1972)
11. R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. *Alloys Compd.*, 169 414 (2006)
12. J.L. Chermant « caractérisation des poudres et des ceramiques» *forceram. Hermés* 264 (1992)
13. M. Filal, conductivité ionique de la zircone yttrée : rôle de la microstructure et effet composite, Thèse de l'Université de Picardie (1994)
14. Valdes, L. *Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. Proceedings of the IRE*, 42(2):420-427, (1954)
15. Van der Pauw, L. A method of measuring resistivity and Hall effect on lamellae of arbitrary shape. *Philips technical review*, 20 :220-224, (1958)
16. Van der Pauw, L. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13 :1-9, (1958)
17. Rosa Brito, V. A. Rodríguez, Janet Figueroa and Carlos R. Cabrera “Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Pages 47-52 Volume 520, Issues 1-2, Février (2002)
18. R .Nicholson. I. Schain; *J.Anal.chem*, 706 36 (1964)

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

L'examen des différentes études que l'on trouve dans la littérature sur les cobaltite de strontium, montre qu'il existe des corrélations, parfois assez marquantes, entre les propriétés physiques et structurales des cobaltites, et la manière dont ils ont été synthétisés. La méthode de synthèse retenue peut influencer par exemple, la microstructure, la stœchiométrie en oxygène ou la qualité cristalline de l'échantillon, caractéristiques dont il faut tenir compte lors de l'étude et de l'interprétation des propriétés physiques et structurales. Il est donc évident qu'il est très important de déterminer les conditions nécessaires à l'obtention reproductible d'échantillons de bonne qualité. Ces échantillons, bien caractérisés du point de vue chimique, nous permettront par la suite de poursuivre des études physiques et structurales, qui pourront être corrélées et interprétées, en fonction des caractéristiques chimiques, comme par exemple le taux d'oxygène ou la pureté.

Dans la première partie de ce chapitre nous allons préparer différentes poudres précurseurs de cobaltite de strontium dopés au nickel par chimie douce calcinés à différentes températures. Ces précurseurs conduisent aux oxydes mixtes à structure pérovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$) qui ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), tandis que l'évolution thermique et la morphologie des échantillons ont été examinés par ATD-ATG et microscopie électronique à balayage (MEB), puis par la technique granulométrie laser.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre nous présenterons la caractérisation des composés $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$), à l'aide de mesures électriques, effectuées à différentes température, ainsi que le comportement électrochimique des oxydes synthétisés par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage de potentiel, dans un domaine choisi entre -1.5 V et 1.5 V dans les deux milieux :

- La solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).
- Le mélange équimolaire ; hydroxyde de potassium (1M) et méthanol (1M).

III .2. Travaux antérieurs :

Dans le système $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, on peut dresser un diagramme de phase schématique (Figure III .1). La stichométrie en oxygène et la température sont les paramètres importants pour caractériser ces systèmes. $\text{SrCoO}_{2.5}$ qui est le terme $n=2$ dans la série $A_n B_n O_{3n+1}$, est obtenu par réduction de SrCoO_3 . A haute température ($T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), la phase stable est une phase cubique déficitaire en oxygène $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. La stœchiométrie δ est fonction de la température et de l'atmosphère. En effet, à tout moment, la pression partielle $p(\text{O}_2)$ dans le matériau s'équilibre avec celle du milieu extérieur. Il est pratiquement impossible d'obtenir la phase complètement oxydée $\text{SrCoO}_{3.0}$ par ces technique mais il est possible de s'en approcher sous de fortes pressions partielles d'oxygène. L'agitation thermique étant très importante à ces températures, les oxygènes sont d'autant plus mobiles que le réseau anionique est lacunaire.

Vers les basses températures, deux cas sont alors possibles. Soit le refroidissement est lent et alors une phase hexagonale type 2H-BaNiO₃ apparait vers 800 °C. Elle a été étudiée tout d'abord par diffraction des rayons X et par microscopie électronique haute résolution [1]. Les auteurs concluent sur la base de réflexions non indexables dans une maille hexagonale type 2H-BaNiO₃, que la structure est distordue et lacunaire en oxygène. Avec les résultats de spectroscopie Mössbauer [2] qui montrent une configuration intermédiaire entre bas spin (LS) et haut spin (HS), ils concluent que la présence de Co^{3+} en LS entraîne une diminution du rayon ionique donc un facteur de Goldschmidt > 1 qui peut expliquer la structure hexagonale. Une étude par diffraction des neutrons sur poudre [3] a montré des transitions de phase au chauffage vers une autre phase rhomboédrique à 747 °C puis vers la phase cubique à 882°C. Après avoir obtenu les premiers monocristaux de cette phase hexagonale, une équipe a montré par diffraction des rayons X sur monocristal que la structure de $\text{Sr}_{14/11}\text{CoO}_3$ est modulée [4]. Elle a été résolue dans un formalisme de super-espace à 4 dimensions. Comme pour $\text{Sr}_{1.2872}\text{NiO}_3$ [4], cette phase peut se décrire comme un composite modulé. La structure est alors constituée de chaînes de [Sr] et de [CoO₃]. Cette dernière est formée de motifs CoO₆, à la fois d'octaèdres et de prismes trigonaux, à faces communes.

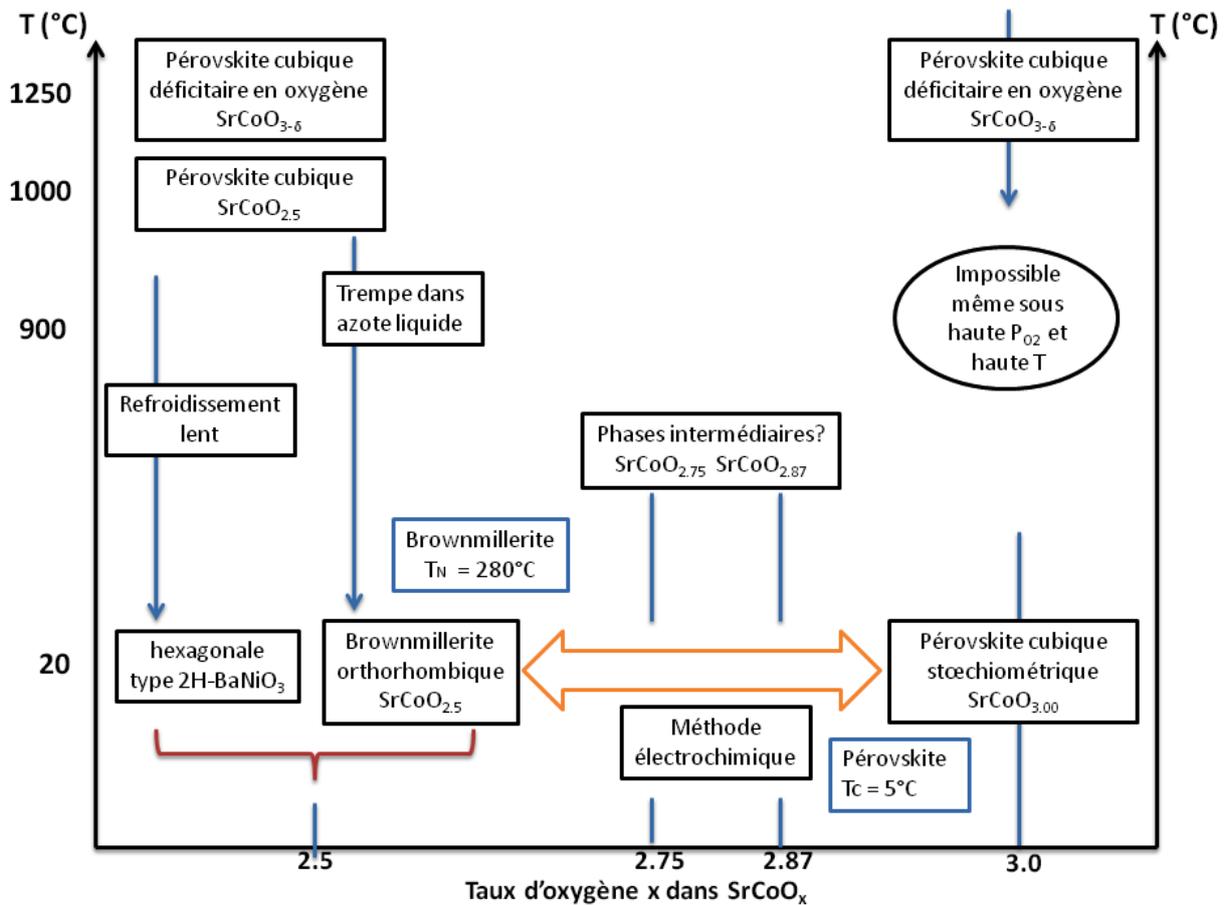


Figure III .1 : Diagramme de phase schématisé du système $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ en fonction de la température [5]

En revanche, si on trempe le matériau dans N_2 liquide depuis $T=1000$ $^{\circ}\text{C}$, ce qui correspond à SrCoO_x $x=2.5$, on obtient alors la structure brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$. Cette phase est donc métastable et il a été montré [3] que par chauffage au-delà de 530 $^{\circ}\text{C}$.

Dans le système $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, les premières études de l'effet de δ sur la structure ont été réalisées par Takeda et al. [6]. Ils ont synthétisé plusieurs phases avec des stœchiométries intermédiaires entre $\text{SrCoO}_{2.29}$ et $\text{SrCoO}_{2.8}$. Ils rapportent que la phase pérovskite cubique est la seule phase présente jusqu'à $\delta = 0.3$ c'est-à-dire $\text{SrCoO}_{2.7}$. De plus, la brownmillerite a un domaine d'existence pour des valeurs $0.48 > \delta > 0.52$. Entre les deux, les auteurs observent un domaine biphasique. La réaction électrochimique entre la brownmillerite et la pérovskite a été étudiée par diffraction des rayons X *in situ* à la fois en oxydation et en réduction [7]. Les auteurs montrent la croissance d'une phase cubique déficitaire de stœchiométrie $\text{SrCoO}_{2.75}$. De plus, l'observation d'un dédoublement de certaines raies de diffraction leur permet de

proposer l'existence d'une phase intermédiaire quadratique $\text{SrCoO}_{2.87}$. Ce résultat rejoint l'observation d'une telle phase dans les travaux de Takeda et al. [6] pour une stœchiométrie $\text{SrCoO}_{2.8}$. L'indexation conduit à un paramètre de maille $a=2*\sqrt{2}*3.839=10.86 \text{ \AA}$. Après l'étude de l'intercalation électrochimique dans $\text{SrCoO}_{2.5}$, Numedry et al. [8] ont réalisé la même expérience de diffraction des rayons X in situ pour le système $\text{SrFeO}_{2.87}$. Par contre, ils déduisent d'après une forte largeur à mi-hauteur et malgré le non résolution du dédoublement de raies, que le composé $\text{SrFeO}_{2.75}$ est de symétrie orthorhombique. Les premiers modèles ont été proposés sur la base d'études de $\text{SrFeO}_{2.75}$ par diffraction des électrons et des rayons X [9,10]. Cependant, la diffraction des rayons X n'est pas la technique la plus adéquate pour étudier la mise en ordre des lacunes d'oxygène. C'est la raison pour laquelle, une étude de ce système a été réalisée récemment par diffraction des neutrons sur des poudres dont la stœchiométrie a été ajustée par analyse thermogravimétrique [11]. Les auteurs confirment la présence de ces phases intermédiaires.

III 3. Préparation de l'oxyde $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ par voie sol-gel

La méthode sol-gel (Citrate) a été utilisée pour préparer l'oxyde $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), comme montré sur la Figure III.2. Cette méthode est basée sur l'ajout de l'acide citrique comme agent de complexation, est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stœchiométriques de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (BIOCHEM), et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ (BIOCHEM), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ (BIOCHEM), et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7.6\text{H}_2\text{O}$ (JANSSEN CHIMICA) sont dissoutes dans le formaldéhyde (Méthanal). La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80-90°C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel). On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant 8 heures à une température de 100°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à différentes températures de calcination : 650, 750, 850, 950 et 1050°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

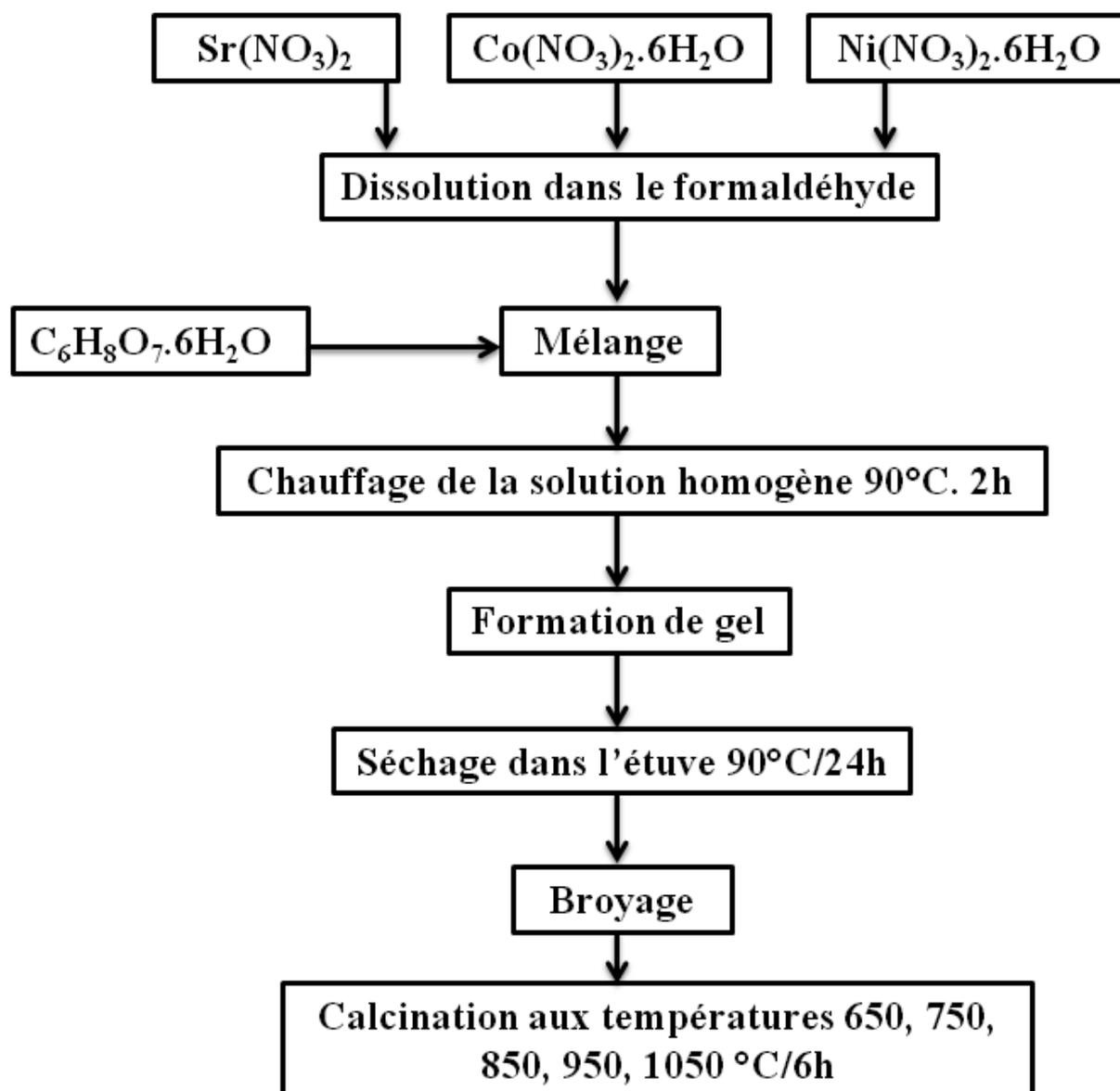


Figure III. 2 : Les différentes étapes de synthèse des échantillons par voie sol-gel

III.4. Caractérisation Structurale des poudres de $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$

III.4.1. Analyse thermique (ATG/ATD) du précurseur

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, le précurseur de $\text{SrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ a été analysé par thermogravimétrie (ATG) et par analyse de température différentielle (ATD) respectivement, sur un appareil de type Linseis 2400, sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 1000°C avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Le résultat obtenu pour le composé précurseur est représenté sur la Figure III.3.

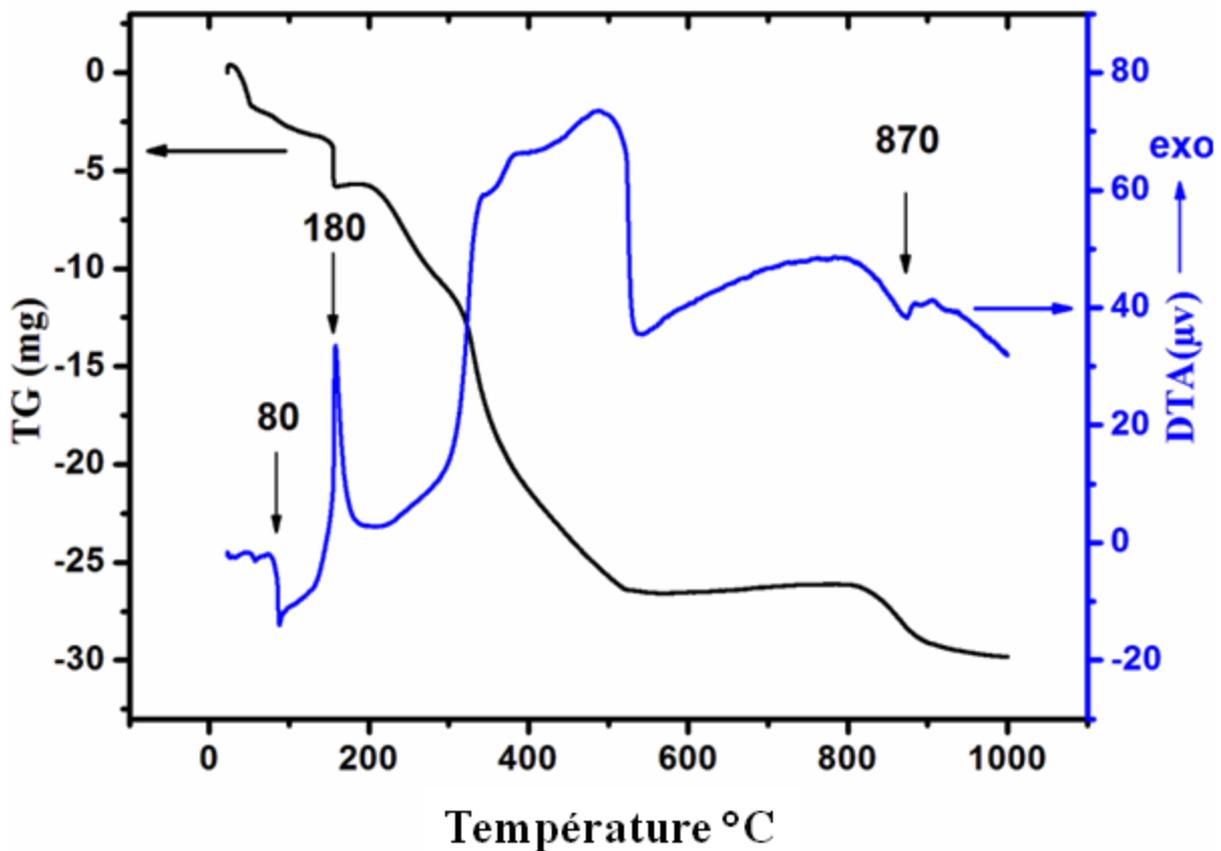


Figure III.3 : Courbe ATD-ATG du précurseur $\text{SrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

La courbe (ATG-ATD) du précurseur $\text{SrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ pendant le processus de perte de poids peut être partagée en quatre étapes, dans les gammes de température de (1) $25-100^\circ\text{C}$, (2) $100-200^\circ\text{C}$, (3) $200-540^\circ\text{C}$, et (4) $820-920^\circ\text{C}$.

La première étape de perte de poids de 25 à 100°C, représente une perte de masse de (5%) environ, accompagné d'un pic endothermique à 90 °C, peut être attribué à l'élimination de l'eau et les gaz adsorbés sur la surface de la poudre.

La seconde étape de perte de poids dans la plage de température de 100 à 200°C, représente une perte de masse de (8%), associée au pic exothermique a environ 180°C, peut être attribuée à l'élimination de l'eau résiduelle et une décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique [12].

La troisième partie de perte progressive de poids de 200 à 540°C, représente une perte de masse de (40%), qui correspond à une large bande exothermique et deux pics endothermiques peut être attribué à la combustion de la matière organique, et la formation du carbonate de strontium [13].

Une dernière partie de perte de poids comprise entre 820 à 1000°C a été détecté, représente une perte de masse relativement faible de (7%) environ. Elle est accompagnée d'un petit pic endothermique qui peut être attribuée à la formation du cristal $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Ces résultats sont en accord avec les résultats FTIR et DRX qui seront discutés par la suite.

III.4.2. Analyses par diffraction des rayons X

L'ensemble des diffractogrammes relatifs au $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ a été effectué sur un diffractomètre en poudre D8-Advance de Bruker-AXS en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1,54056 Å. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 10-70° (2 θ). L'affinement des paramètres de maille est obtenu par l'utilisation du logiciel CELREF. La taille des cristallites (D_{hkl}) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Scherrer [14].

La Figure III. 4 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres calcinées à 650, 750, 850, 950 et 1050°C. Ces diffractogrammes permettent d'identifier les phases présentes et leur évolution avec la température, le logiciel utilisé pour le dépouillement est le X'Pert HighScor.

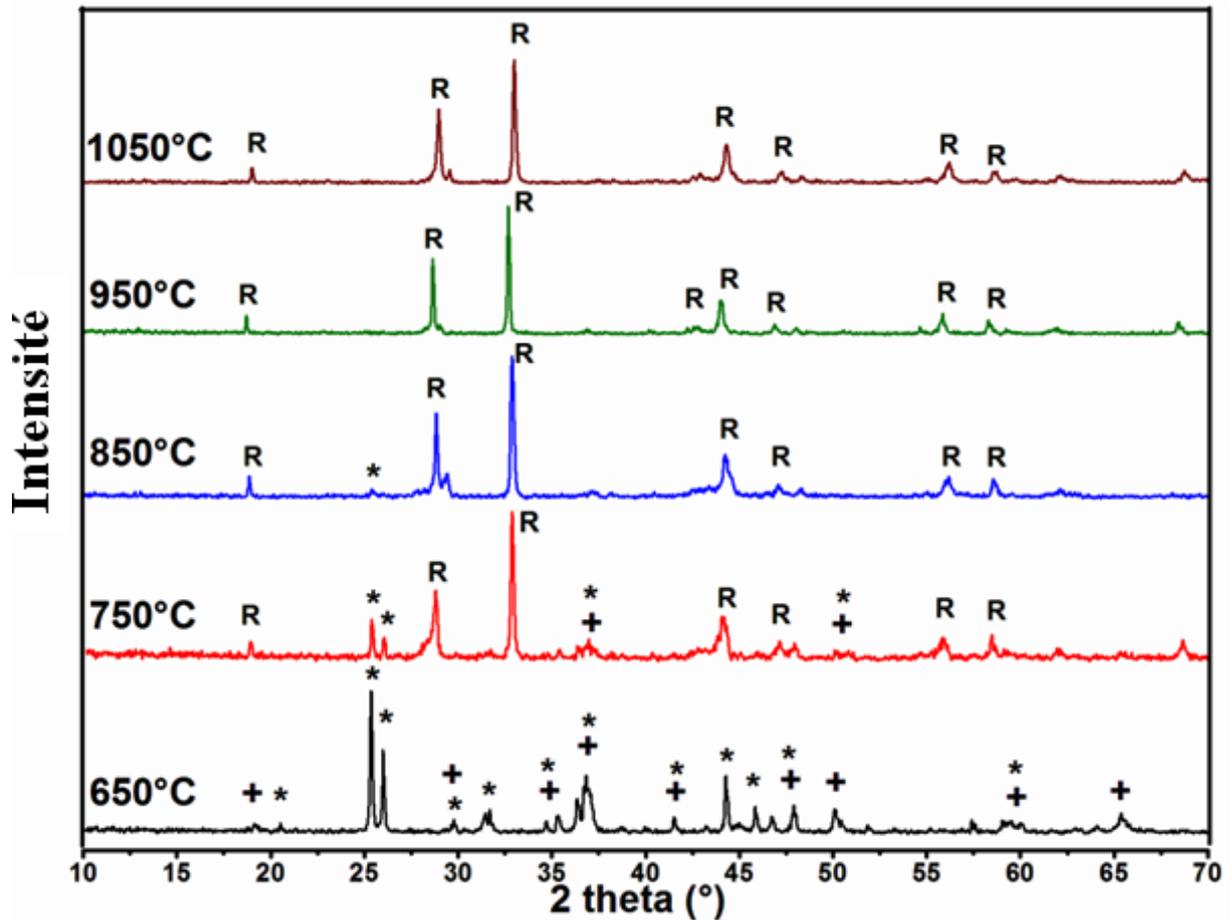


Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ calciné à différentes températures ; (*) SrCO_3 , (+) Co_3O_4 , (R) phase rhomboédrique.

Sur le diffractogramme de la poudre calcinée à 650°C, nous pouvons identifier la présence de la phase Co_3O_4 spinelle (PDF: 01-076-1802), dont les pics apparaissent à $2\theta = 19.02, 31.318, 36.903, 44.880, 59.453, 65.344 \dots$ et SrCO_3 (PDF: 01-074-1491) à $2\theta = 21.198, 25.232, 25.895, 29.655, 31.368, 31.559, 35.215, 36.259, 36.677, 36.740, 41.467$. Ces phases secondaires ou intermédiaires sont issues de la décomposition des précurseurs de départ.

Après avoir chauffé l'échantillon à 750°C à l'air, les pics caractéristiques de la phase Co_3O_4 et SrCO_3 deviennent plus faibles, tandis que celles de la phase rhomboédrique apparaissent, mais avec une faible intensité. A 850°C, il en reste encore des traces de SrCO_3 ; ceci indique qu'à cette température la formation de composition $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ n'est pas complète.

Lorsqu'on augmente la température, on remarque la disparition progressive des pics caractéristiques de Co_3O_4 et SrCO_3 , et leur disparition totale se fait à 950°C . Tandis que la cristallinité de la phase de $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ est améliorée avec l'augmentation de la température de calcination. A 1050°C aucun changement de phase appréciable n'est observé.

A 950°C , le diagramme de diffraction présente une phase pérovskite unique sans phase secondaires. En tenant compte de ces résultats, la température $T = 950^\circ\text{C}$ a été fixée pour la calcination des poudres dans la suite de ce travail.

Les différents spectres présentés sur la Figure III.5 permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par la méthode Sol-Gel de formule $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) calcinés à 950°C à l'air.

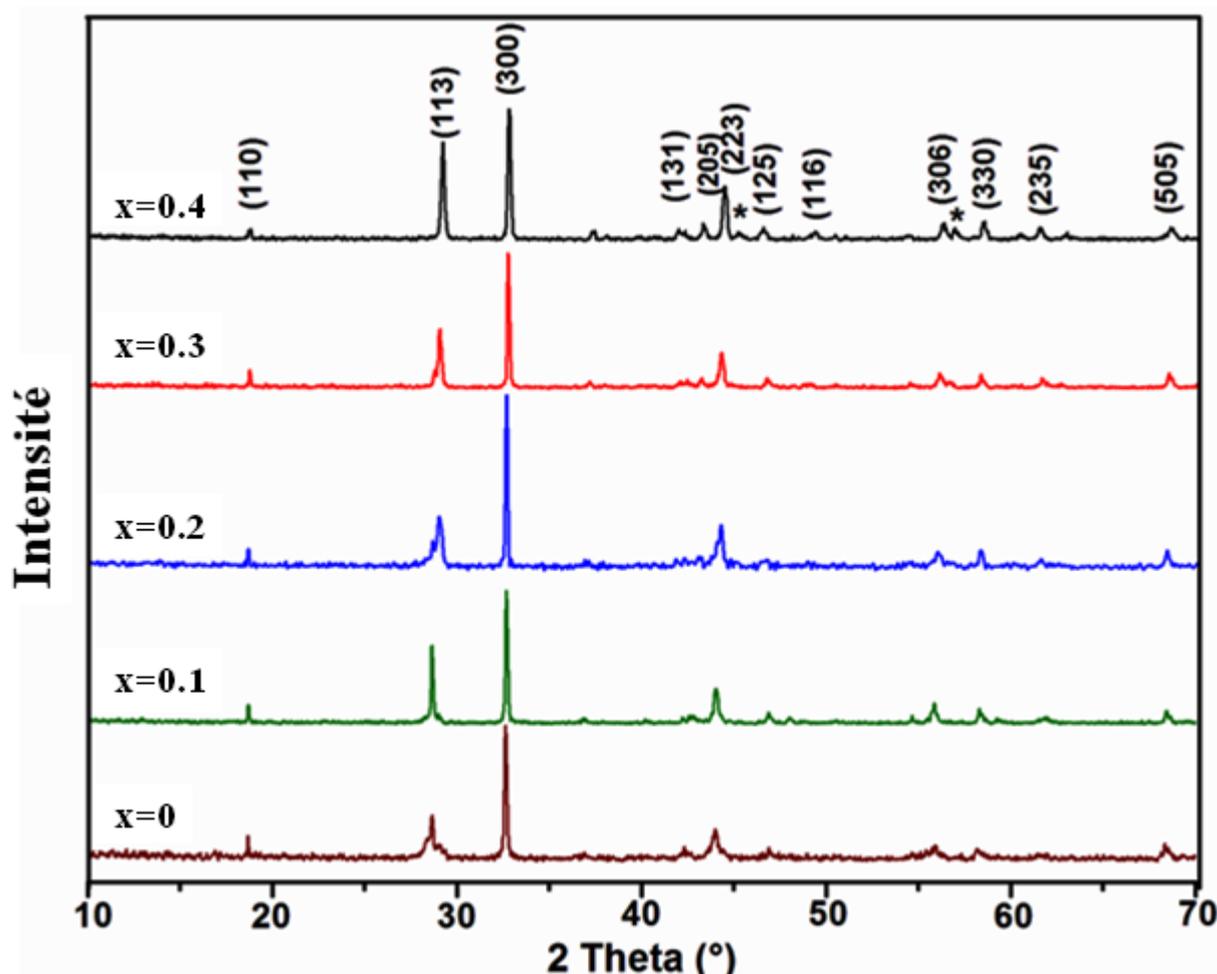


Figure III. 5: Diffractogrammes des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) calcinés à 950°C ; * $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{11}$

L'identification des phases pour les échantillons correspond principalement à la structure pérovskite de cobaltite de strontium avec une structure rhomboédrique, groupe d'espace (RE) (PDF card [00-049-0692]). Les paramètres de la maille unitaire de l'échantillon $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ non-substitué ($a = b = 9.5051 \text{ \AA}$ et $c = 12.3682 \text{ \AA}$) sont en accord avec cette attribution.

Le Tableau III. 1 montre une certaine diminution de volume due à la substitution de Co par Ni et la formation de la solution solide. Pour le degré de substitution $x = 0.4$, une deuxième phase secondaire est apparemment formée. Les raies supplémentaires (figure III .5) ont été typiquement attribuées à la formation de $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{11}$ (PDF card [00-042-0521]). On note que la présence de cette deuxième phase secondaire, lors de l'augmentation de dopage jusqu'à 40%, indiquant la limite de solubilité du nickel dans le $\text{SrCoO}_{3-\delta}$.

En outre, le déplacement progressif vers les hauts angles observé sur le diagramme de diffraction des rayons X des pics avec une concentration croissante de Ni (Figure III.6), est dû à l'incorporation d'ions Ni avec un rayon ionique (0.069nm) par comparaison avec le cobalt (0.072nm) [15]. Des résultats similaires ont également été trouvés pour $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ [16].

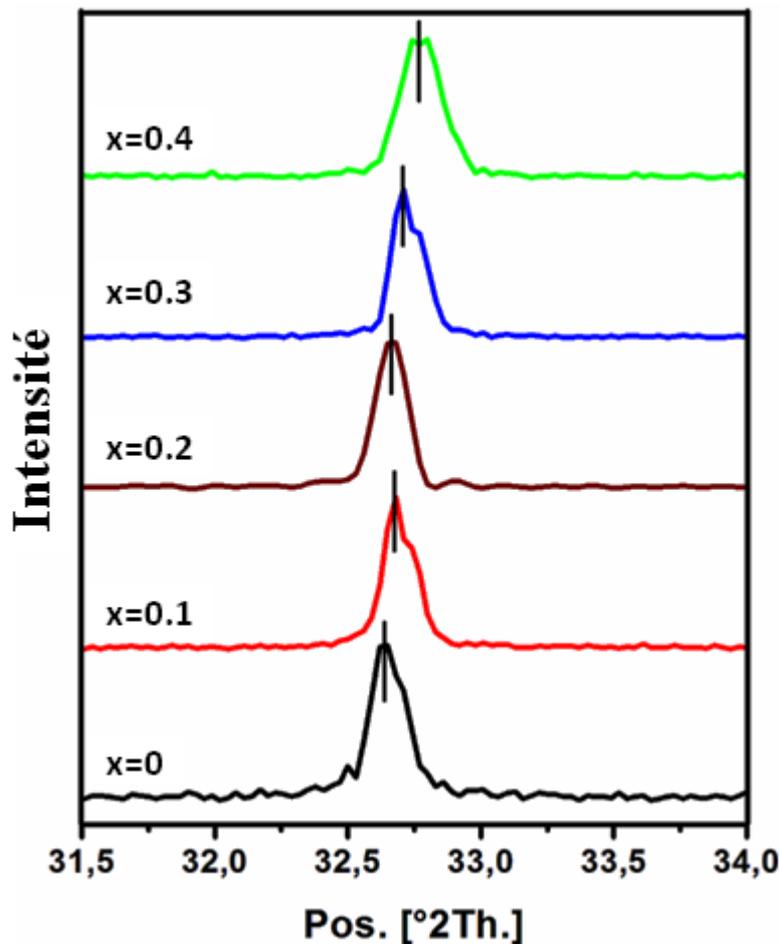


Figure III. 6 : Evolution de la position du pic (300)

Chapitre III : Résultats et discussions

Les valeurs des paramètres de maille et le volume, correspondant aux matériaux $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) sont regroupées dans le Tableau III. 1, ci-dessous.

Tableau III .1 : Paramètres cristallographiques des oxydes

Echantillon	Paramètres de mailles		Volume unitaire (\AA^3)
	a=b (\AA)	c(\AA)	
SrCoO_{3-δ}	9.5051	12.3682	967.73
SrCo_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ}	9.4936	12.3842	966.63
SrCo_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-δ}	9.4796	12.3460	960.81
SrCo_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-δ}	9.4903	12.1684	949.13
SrCo_{0,6}Ni_{0,4}O_{3-δ}	9.4782	12.0310	936.03

Les valeurs a=b, c et le volume diminuent avec x (la substitution par le nickel); La méthode de synthèse, la durée et la température de calcination influent, probablement, sur les paramètres de maille. Par ailleurs, la création de lacunes et le rayon du dopant peuvent être à l'origine de ces changements dans les valeurs de a=b, c et V. Pour de grandes quantités de nickel, deux facteurs antagonistes interviennent : création de lacunes causée par le dopage et provoquant la dilatation de la maille, d'une part, et le rayon du dopant qui est inférieur à celui de l'élément à doper conduisant au phénomène inverse, d'autre part.

L'évolution rapide du deuxième critère, cité ci-dessous, est le facteur prédominant lors de son influence sur les paramètres de mailles. Dans notre cas, c'est le deuxième critère qui prédomine, la substitution du cobalt avec un grand rayon ionique, en comparaison avec le nickel engendre une diminution du volume de la maille initiale donc amoindrissement de la maille, ce qui explique le décalage, vers les grandes valeurs de 2θ (Figure III .6).

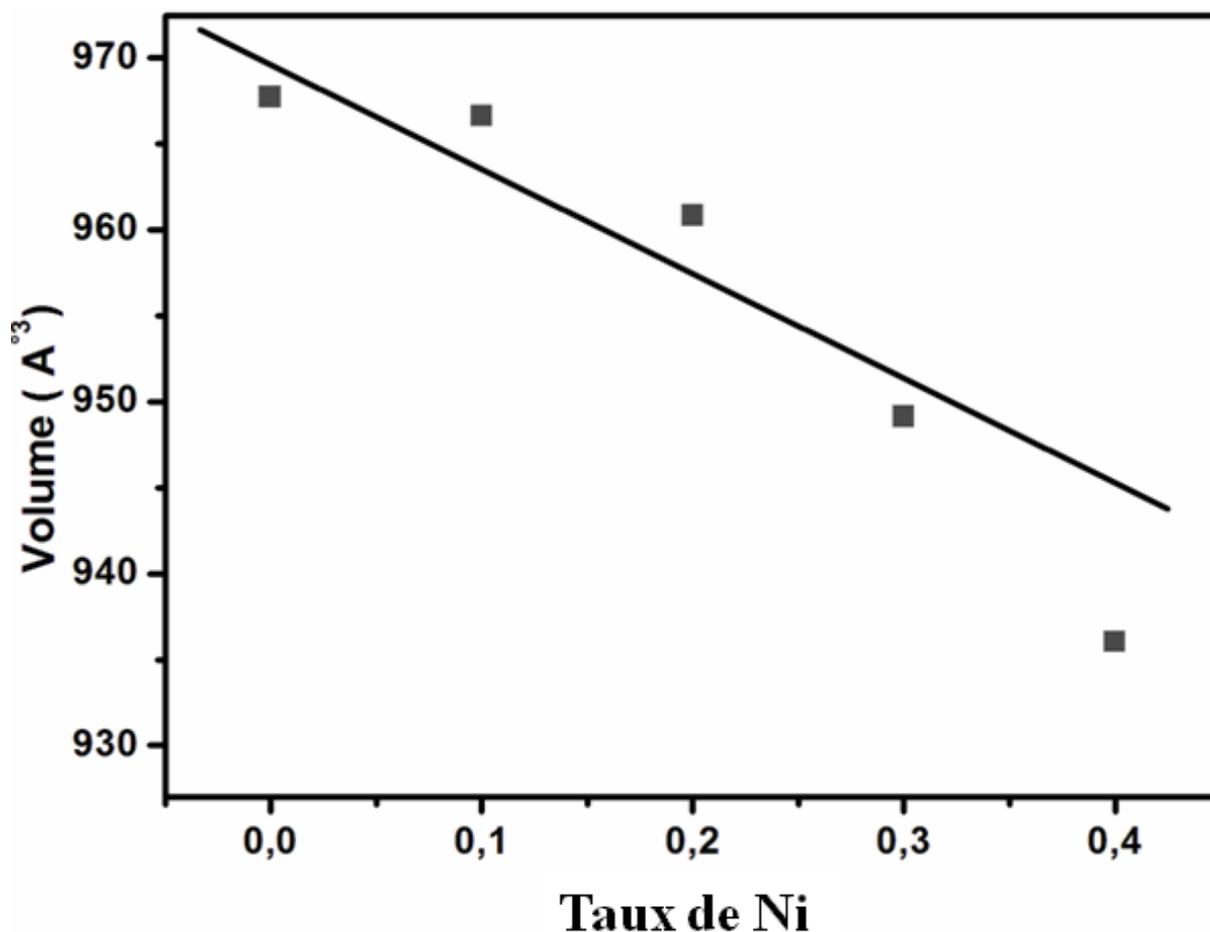


Figure III .7 : Evolution du volume de la maille en fonction du taux de Nickel (x)

La Figure III .7, indique clairement une diminution linéaire dans le volume en fonction de la teneur en nickel pour $x \leq 0.3$, indiquant que la substitution de nickel dans le site de cobalt obéit à loi de Végard. D'une manière inverse la composition avec $x = 0.4$ ne suit pas cette tendance parce qu'elle n'est pas une phase pure.

Le Tableau III.2 montre l'évolution de la position de la raie la plus intense, la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{H_K \cos \theta}$$

On constate une variation de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction entre les différents échantillons. Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites ou les microdéformations dans le réseau. Dans notre cas, l'élargissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites.

Tableau III .2 : Taille moyenne des cristallites pour les oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$

Echantillon	Position de la raie la plus intense 2θ (°)	Largeur a mi-hauteur B (rad)	Taille moyenne des cristallites D (nm)
$\text{SrCoO}_{3-\delta}$	32,6295	0,0056	25,52
$\text{SrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	32,6863	0,0044	32,50
$\text{SrCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	32,6702	0,0039	36,22
$\text{SrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	32,7019	0,0034	42,45
$\text{SrCo}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	32,7524	0,0030	46,75

L'effet de la substitution de cobalt par le nickel sur la taille des cristallites obtenue à partir de modèles de diffraction des rayons X est présenté dans la Figure III.8. Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 25.52 à 46.75 nm. On observe que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel.

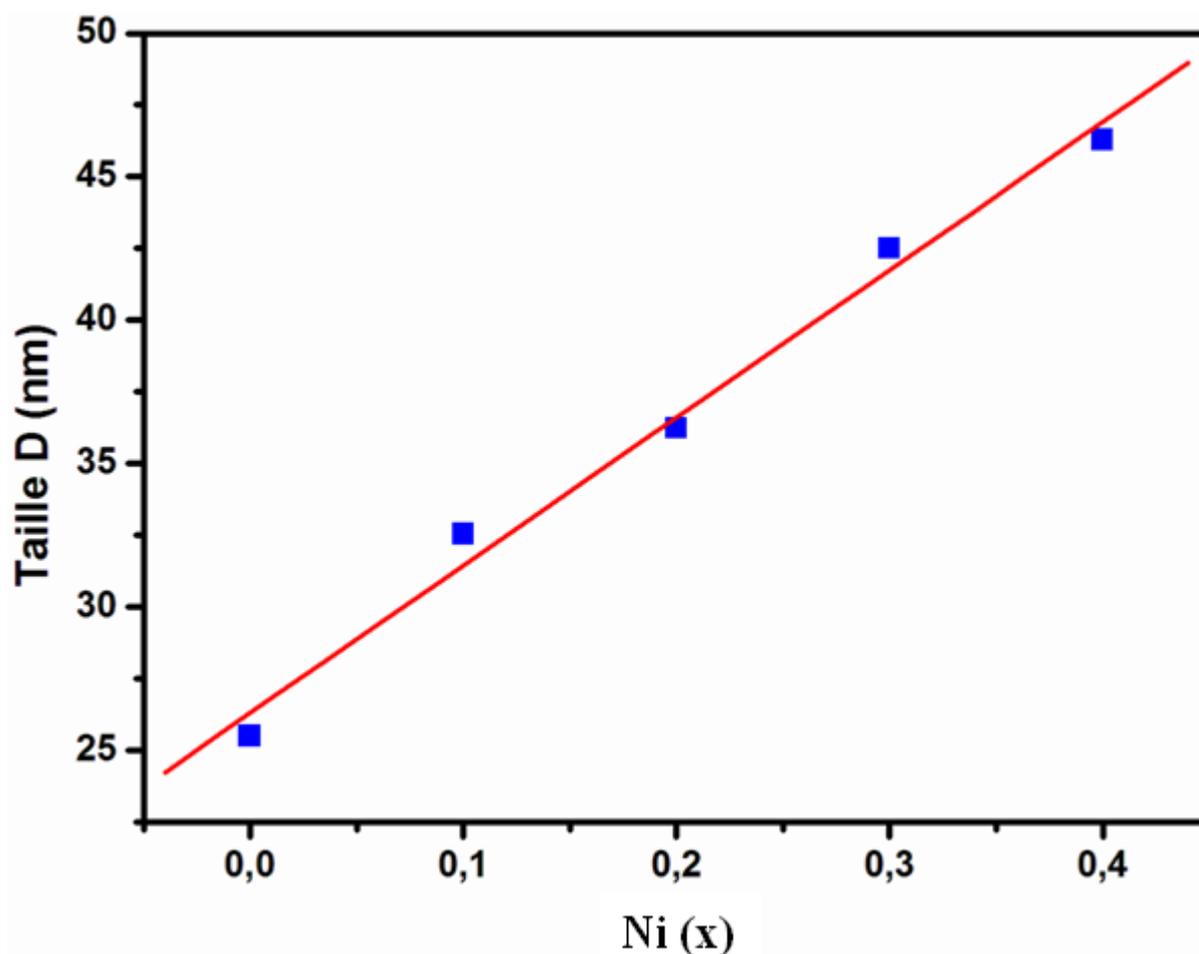


Figure III .8 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux de Nickel (x)

Tableau III .3 : Taille moyenne des cristallites $\text{SrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes températures

Température (°C)	Position de la raie la plus intense 2θ (°)	Largeur a mi-hauteur B (rad)	Taille moyenne des cristallites D (nm)
T = 750	32,8141	0,0062	23,02
T = 850	32,7551	0,0053	26,96
T = 950	32,6863	0,0044	32,50
T = 1050	32,9871	0.0021	38,13

La Figure III.9 présente les tailles de cristallite moyennes de l'oxyde de $\text{SrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ calcinés à différentes température de calcination. La taille moyenne de cristallites augmente avec l'augmentation de la température de calcination dans la plage de 23.02 à 38.13 nm.

C'est probablement dû à la migration des grains sous l'effet de la température, qui provoque la coalescence des petits grains et la formation de gros grains.

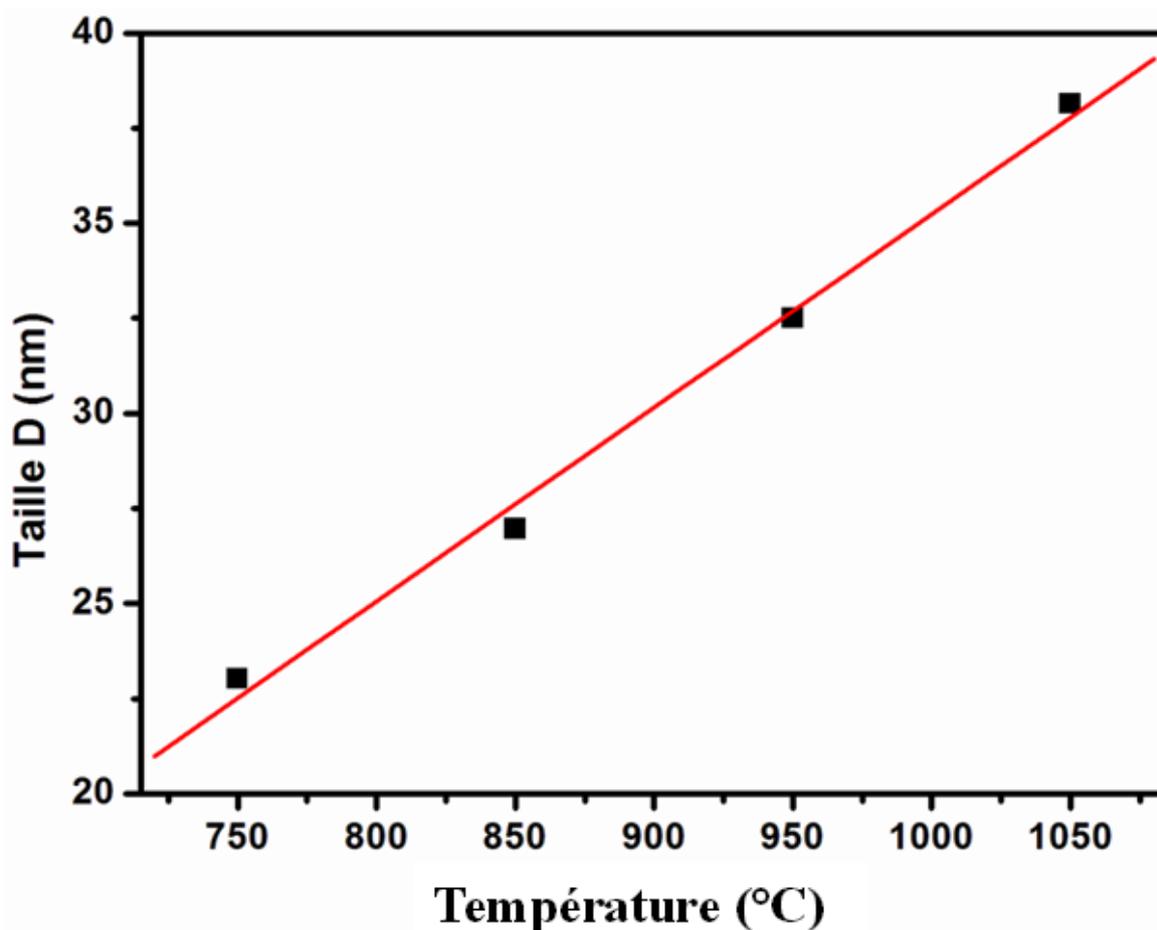


Figure III.9 : Evolution de la taille des cristallites pour les oxydes $\text{SrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes températures

Cette évolution peut être interprétée en termes de loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_a/K_b \cdot T)$$

Où

E_a : est l'énergie d'activation de cristallisation,

K_b : la constante de Boltzmann,

D_0 : le facteur pré- exponentiel.

D : La taille, tendrait vers l'infini pour une température proche de la température de fusion.

Cette loi d'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de l'inverse de la température de calcination a été adoptée par plusieurs auteurs [17, 18]. Elle permet d'estimer la valeur de l'énergie d'activation de cristallisation : on trouve comme valeur $E_a = 0.995$ eV pour $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. (Figure III.10)

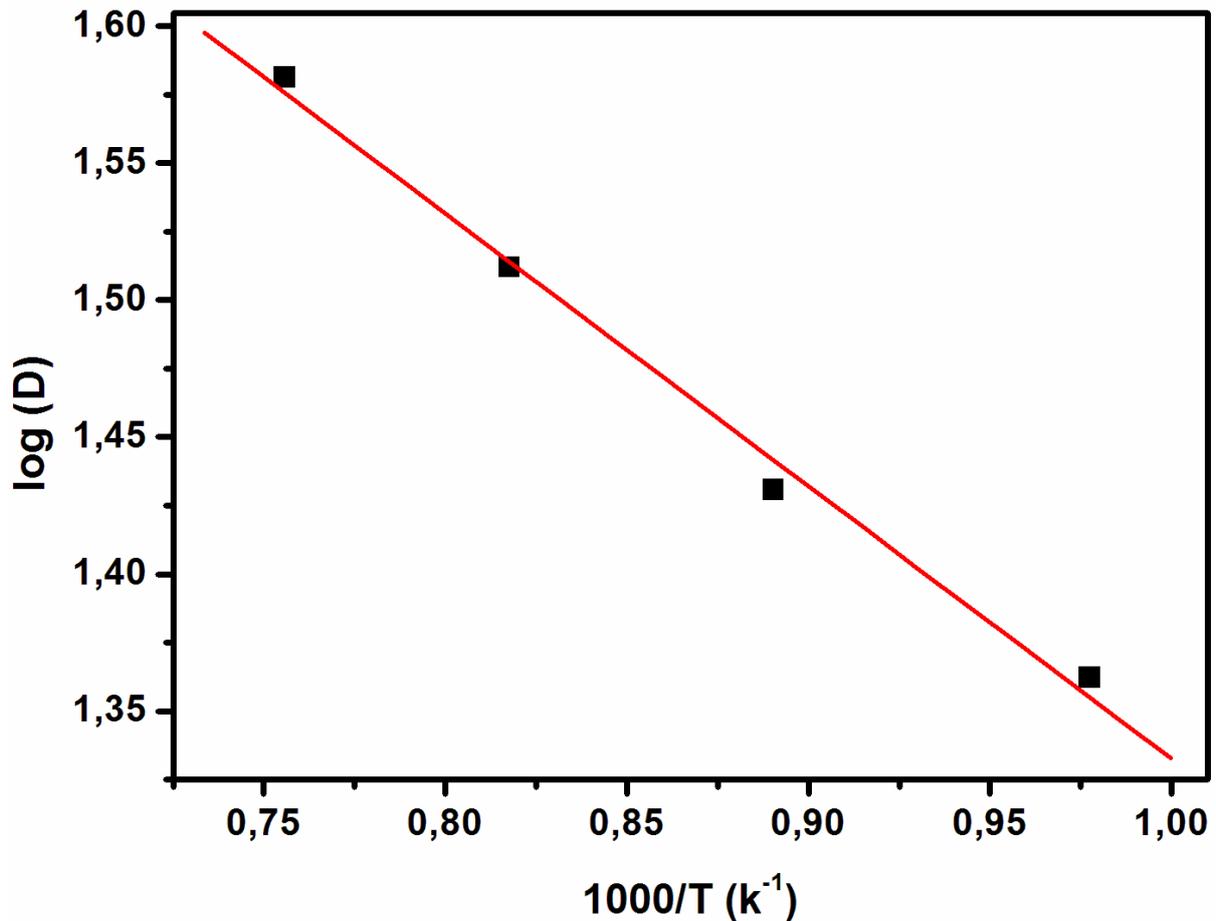


Figure III.10 : Evolution de log D en fonction de l'inverse de température

III 4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FT-IR 8400s Shimatzu). Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre $1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr).

III 4.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction du taux de dopage

Les spectres infrarouges relatifs aux oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) obtenu après une calcination à $950^\circ\text{C}/6\text{h}$ sont représentés sur la Figure III.11.

Les spectres des pérovskites substituées $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ sont similaires à celle de la structure de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. A partir des spectres, deux bandes d'absorption sont observées autour de 480 et 580 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux vibrations de Co-O et à la déformation O-Co-O dans la pérovskite ACoO_3 [19, 20].

On observe que les positions des bandes sont dépendantes de la composition, et se déplacent vers les nombres d'ondes les plus élevés avec l'augmentation de taux de nickel.

Ce déplacement est si léger qu'il est seulement remarqué lorsque l'on compare les éléments extrêmes $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ et $\text{SrCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$. Cela peut être dû à la répartition des ions Ni qui remplacent les ions Co au site B. La dépendance de la bande la position et l'intensité en fonction de la teneur en nickel évoluent parallèlement avec le léger décalage observé dans les profils XRD.

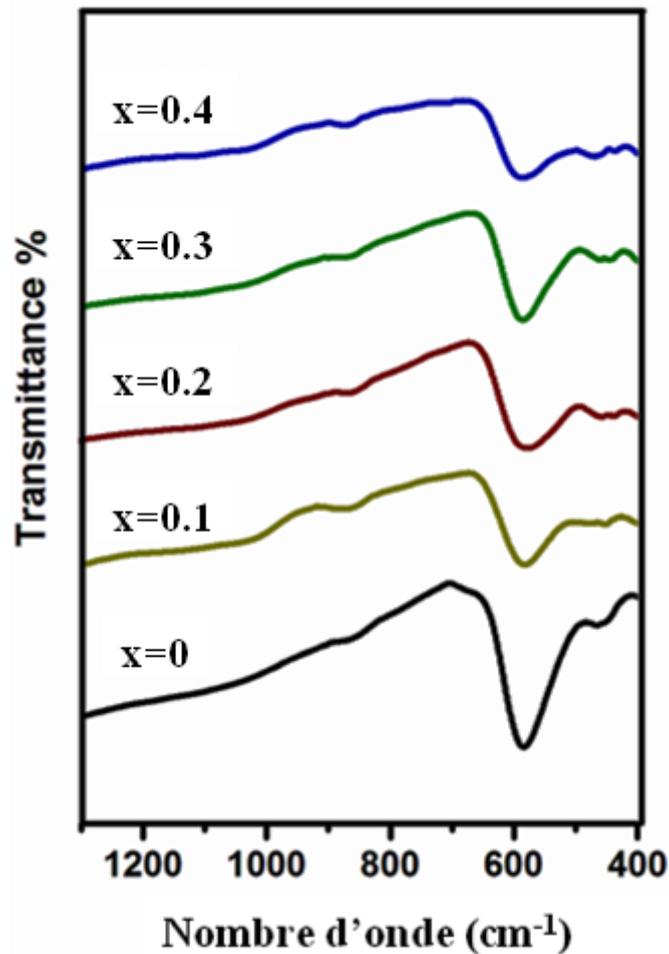


Figure III .11 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$)

III 4.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en fonction de la température

Les températures de calcination à 650, 750, 850, 950 et 1050°C ont été choisies dans le but de montrer le maximum des composés spécifiques durant la formation de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Le spectre infrarouge en transmission de cet échantillon est représenté sur la Figure III.12.

Le spectre infrarouge obtenu pour l'échantillon calciné à 650°C présente quatre bandes d'absorption observées à : 860, 704, 670 et 580 cm^{-1} .

En accord avec les données ATG-ATD et DRX, les bandes à 860 et 704 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations asymétriques ν_2 et ν_4 modes de carbonate [21], De plus le pic à 860 cm^{-1} indique que les carbonates ne se situent pas simplement en surface, mais également au cœur du matériau [22]. Les bandes qui apparaissent à environ 670 et 580 cm^{-1} confirment la formation de la structure de spinelle de Co_3O_4 [23-25]. Le premier pic est attribué à la vibration de mode de valence M-O où M est Co^{+2} dans une coordination

tétraédrique. Le deuxième pic peut être attribué à M-O où M est Co^{+3} dans une coordination octaédrique [26-28].

La diminution rapide des bandes correspondantes des carbonates et de spinelle Co_3O_4 pour les échantillons calcinés à 750 et 850°C, et l'apparition de la bande à 480 cm^{-1} est en accord avec les résultats de DRX (Figure III .7) qui indiquent que les produits intermédiaires réagissent entre eux et forment la pérovskite. Il faut noter qu'il n'y a aucune indication possible de l'oxyde de strontium et l'oxyde de cobalt. Ces résultats confirment que SrCO_3 continue à joindre dans Co_3O_4 et forme l'oxyde de pérovskite. Un résultat similaire a été trouvé dans $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ [29]. Il a été démontré que BaCO_3 continuera à se joindre dans CoO_6 et former le composé $\text{BaCoO}_{2.93}$.

Le spectre infrarouge des échantillons calcinés à 950 et 1050°C montre une augmentation significative des bandes d'absorption à 580 et 480 cm^{-1} attribuées aux vibrations de Co-O et à la déformation O-Co-O dans la pérovskite ACoO_3 [30, 31], et indique aussi la formation d'une quantité appréciable de ce composé. On note aussi qu'aucune bande attribuable au carbonate et Co_3O_4 n'a été observé.

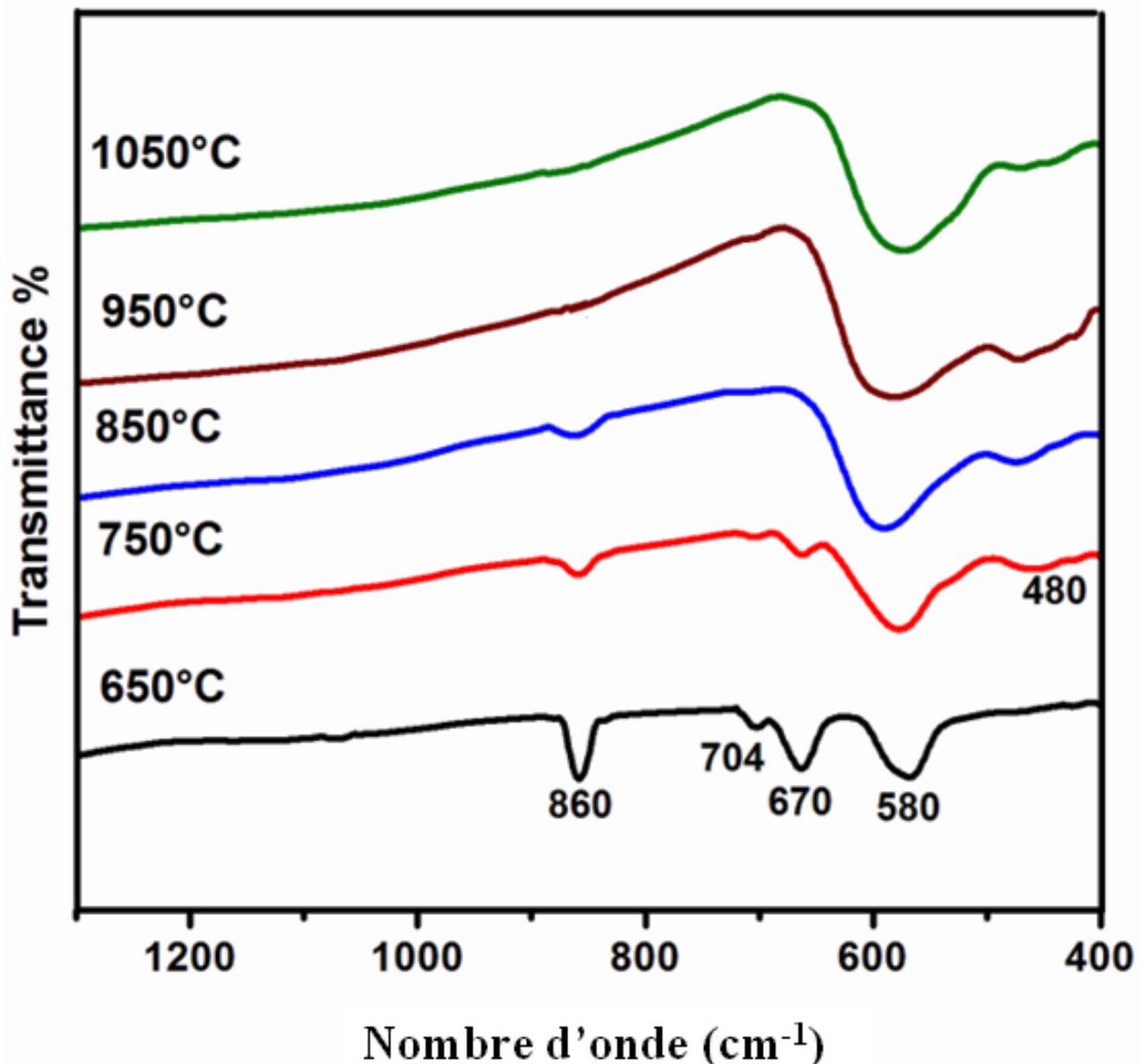


Figure III .12 : Spectre infrarouge des oxydes $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes températures

III.4.4. Caractérisation morphologique des poudres

III.4.4.1. Analyse granulométrique

L'analyse de la distribution de la taille des grains du $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) a été choisi dans le but de montrer l'influence du dopant de nickel sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser.

A l'issue de la calcination à 950°C, la poudre a été dispersée dans l'eau déionisée dans un bécher sous agitation magnétique et combinée aux ultrasons pendant 15 minutes.

Les résultats portés sur la Figure III.13, montrent une répartition granulométrique monomodale en nombre de particules représente 7% de la distribution volumique, et très large dont le diamètre comprises entre 0.4 et 42.5 μm .

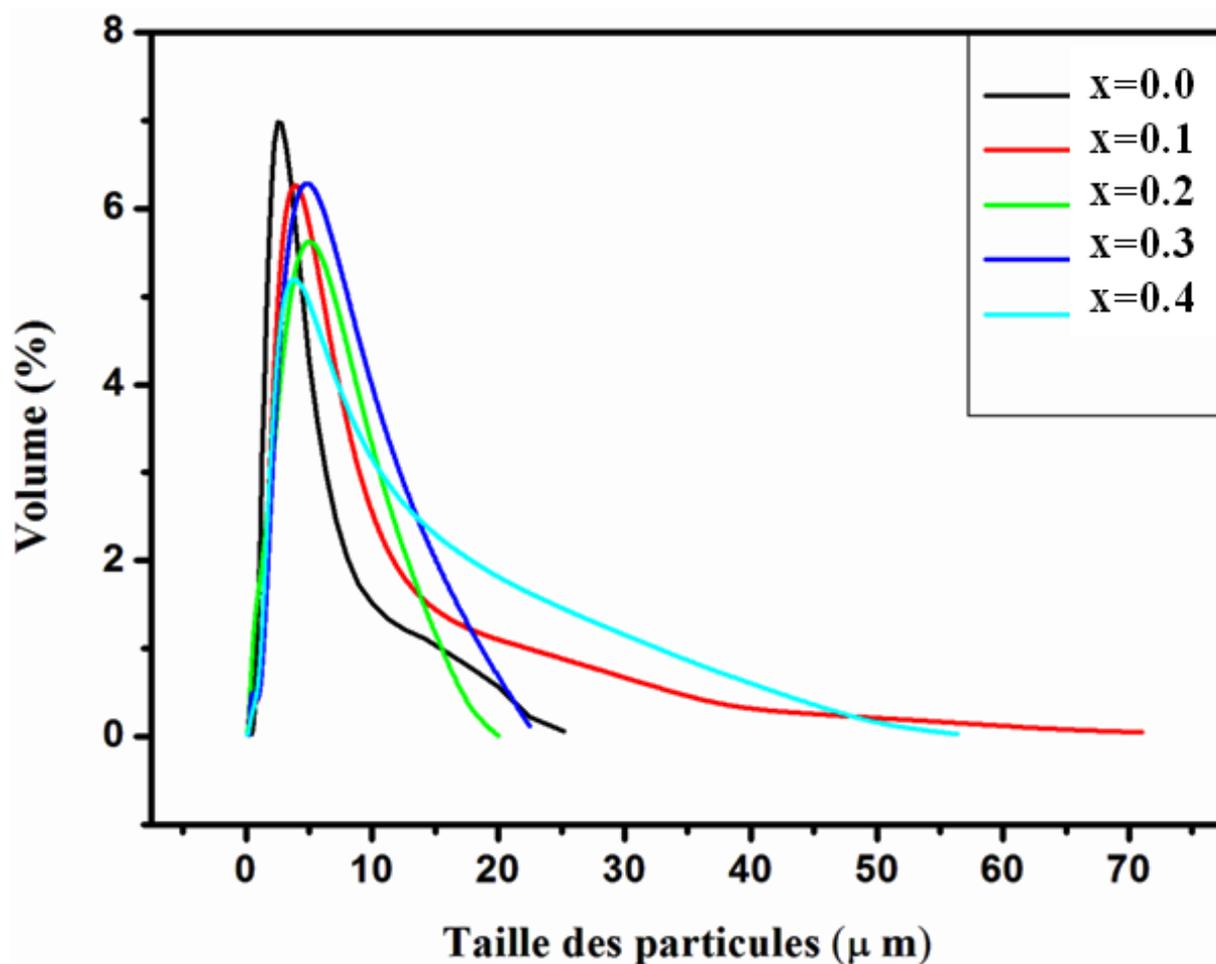


Figure III.13 : Distribution granulométrique de l'oxyde de $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$)

Les caractéristiques principales que l'on peut extraire des analyses granulométriques des oxydes sont rassemblées dans le Tableau III.4.

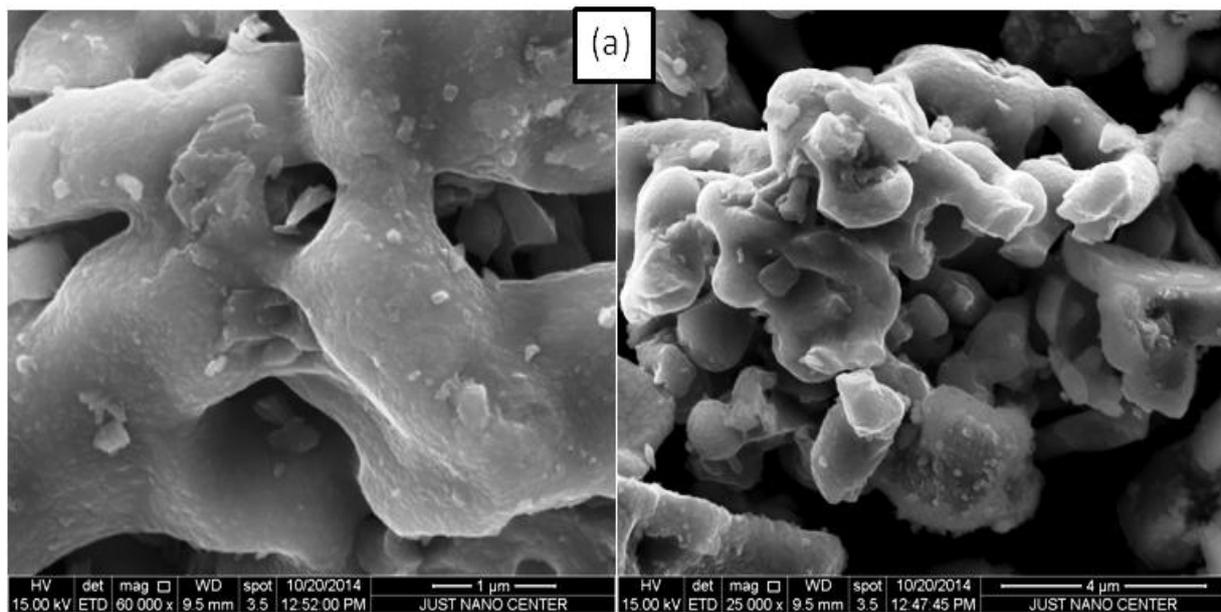
Tableau.III.4 : Evolution du diamètre des grains de l'oxyde de $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$)

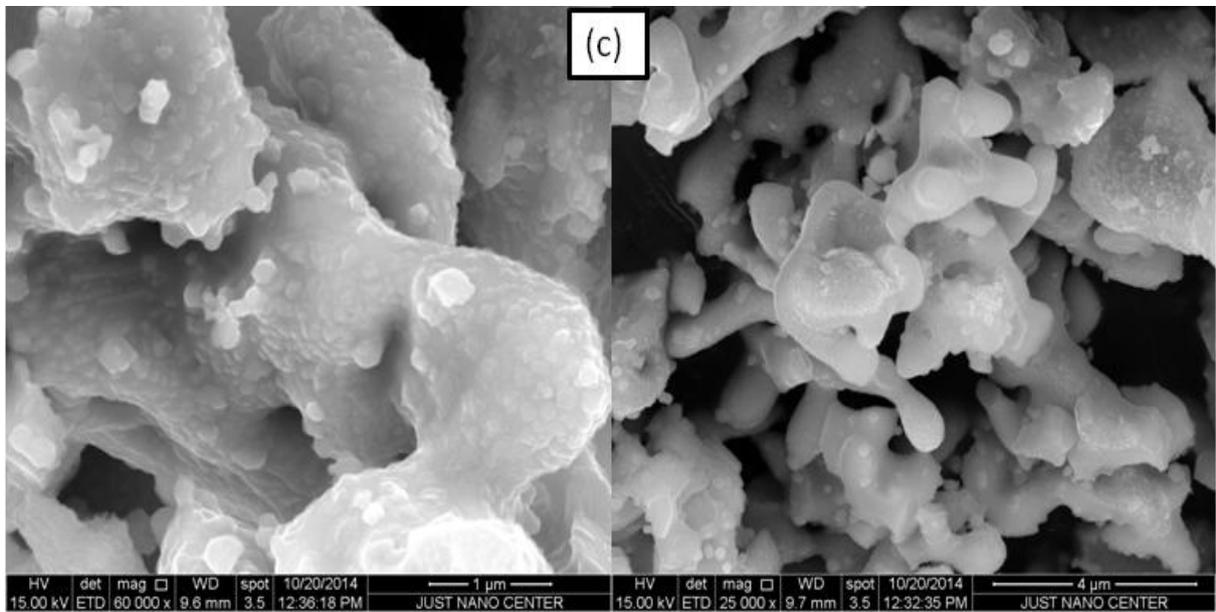
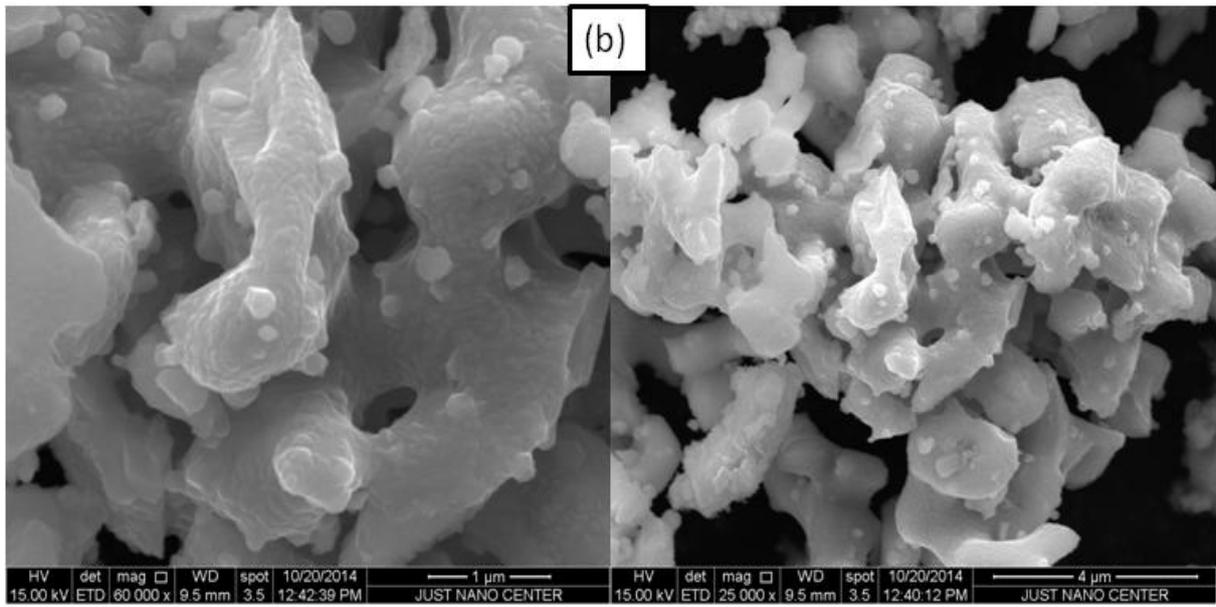
Echantillons	d (0.1) (μm)	d (0.5) (μm)	d (0.9) (μm)	Moyenne en volume (μm)
$\text{SrCoO}_{3-\delta}$	1.244	2.753	7.727	3.826
$\text{SrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0.892	2.943	14.192	5.491
$\text{SrCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	0.783	3.665	9.110	4.397
$\text{SrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	1.656	4.445	10.782	5.428
$\text{SrCo}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	1.545	4.440	16.985	7.187

Pour apporter plus d'information sur la distribution granulométrique des poudres et obtenir une meilleure interprétation des résultats nous avons analysé nos échantillons par microscopie électronique à balayage.

III.4.4.2. Analyse microstructurale des oxydes

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la structure et la texture de la poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats dans l'étape de calcination. L'observation de la morphologie et de la taille des grains des cinq compositions a été effectuée. La Figure III.14 illustre les photos MEB des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) après calcination à 950°C .





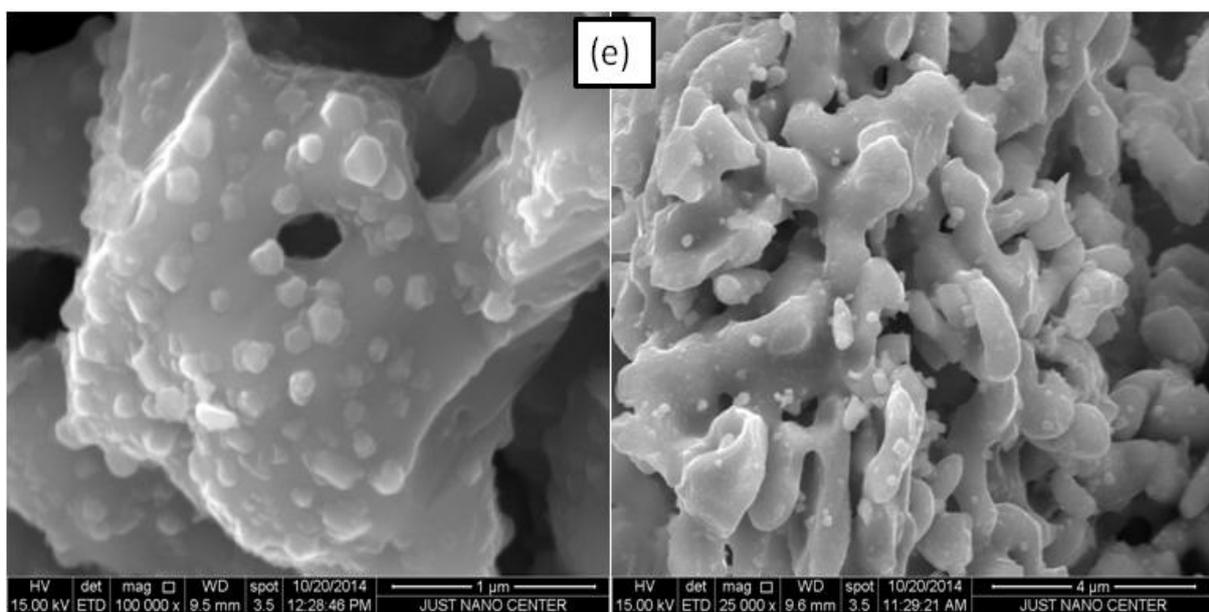
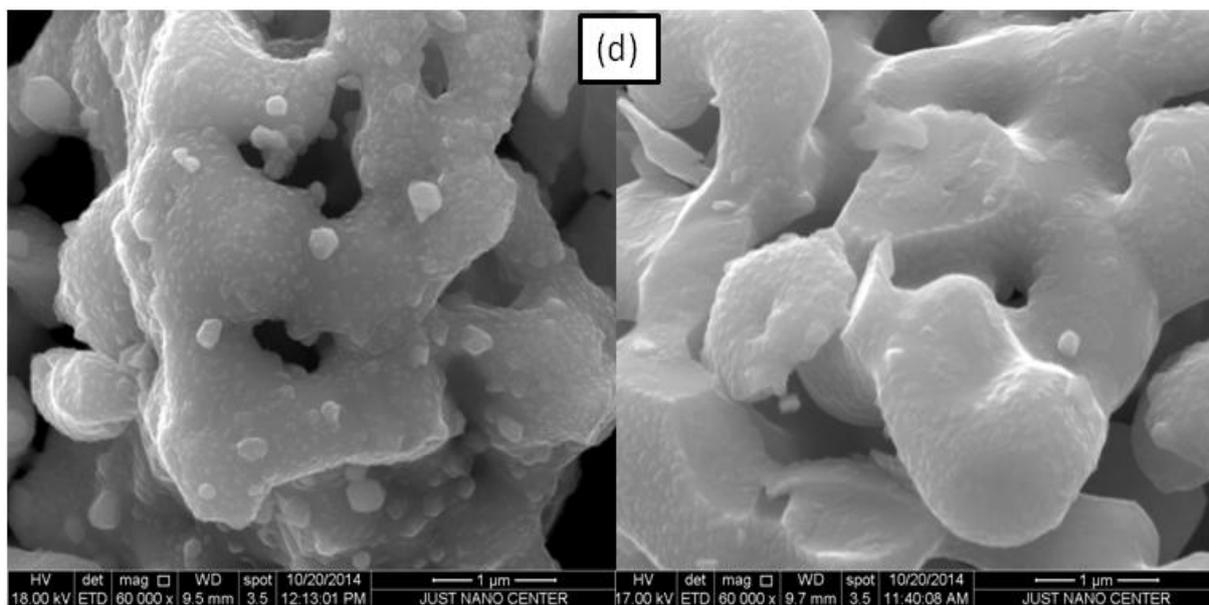


Figure III .14 : morphologie des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$; (a) : $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, (b) : $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, (c) : $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, (d) : $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, (e) : $\text{SrCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

À partir de cette figure, on observe une morphologie de surface presque semblable pour les échantillons, les particules sont de taille moyenne. La texture granulaire des poudres est formée de grains de taille différente, disposés en amas en formant des agglomérats et peut être même des agrégats, laissant un espace libre intergranulaire important (ayant un aspect d'une roche poreuse). La formation d'agglomérats est probablement due à la nature du solvant utilisé dans la préparation des échantillons. Le même résultat a également été trouvé pour des oxydes de cérium poudres dopés au samarium [32]. Il a été montré que le traitement du précipité avec de l'eau et de l'éthanol induit des interactions entre les particules lors du séchage qui induisent la formation de liaisons chimiques.

III .5. Mesures de la conductivité

L'évolution de la conductivité en fonction de la température des échantillons $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ a été mesurée de l'ambiante jusqu'à environ 500 °C, en utilisant le dispositif décrit dans le Chapitre II, Section II.6. Les courbes représentant l'évolution de la conductivité en fonction de la température sont présentées sur la Figure III.15

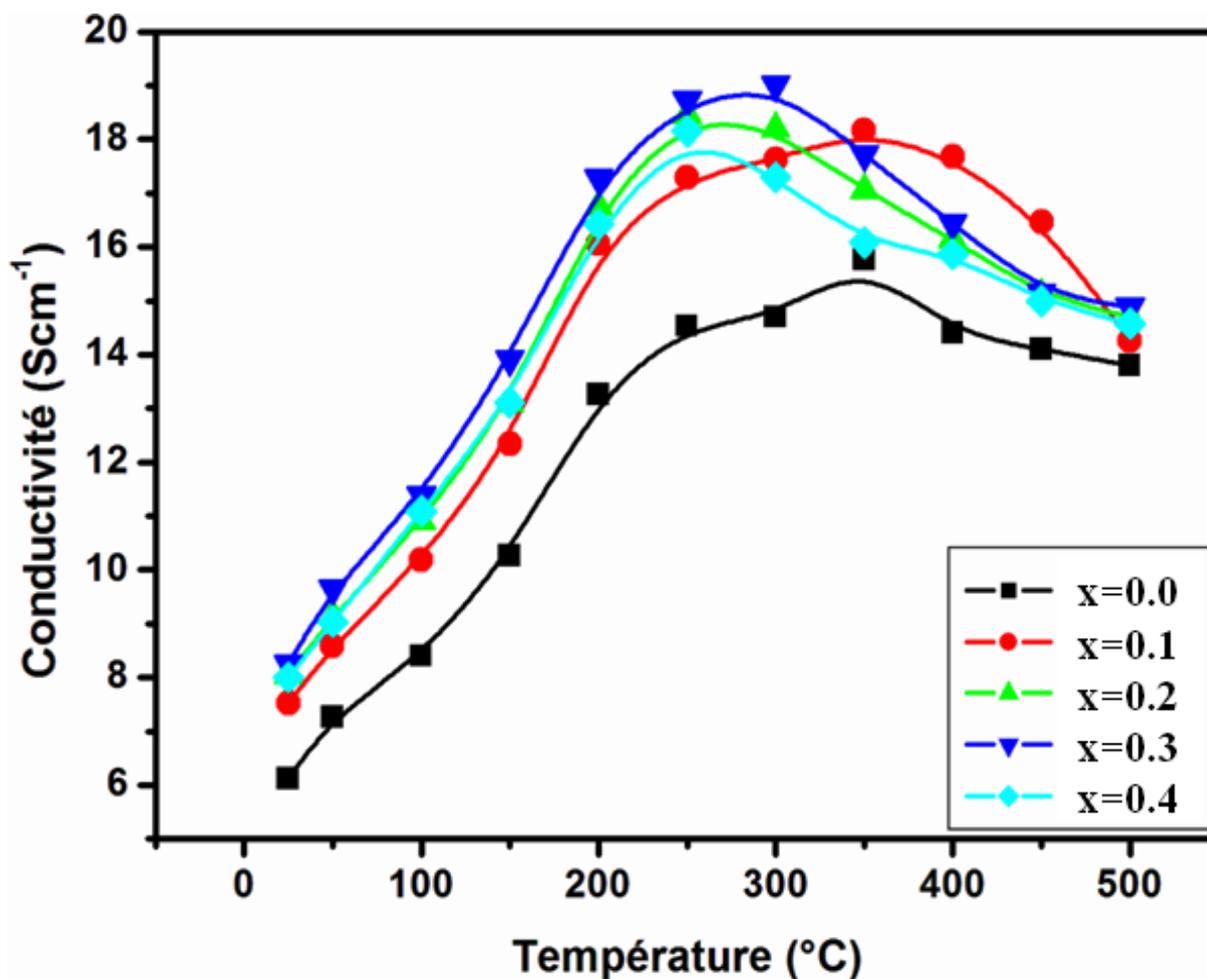


Figure III. 15 : Evolution de la conductivité en fonction de la température

D'après la Figure III. 15, tous les échantillons, présentent la même tendance :

La conductivité augmente avec l'augmentation de la température à une valeur maximale d'environ 300 °C, indiquant un comportement de type semi-conducteur, puis diminue ensuite lorsque la température augmente au-delà de 300 °C, ce qui indique clairement une conductivité de type métallique.

Les valeurs de la conductivité obtenues à l'ambiante sont présentées dans le Tableau III .5; nous pouvons observer qu'à une température donnée, la conductivité augmente avec l'augmentation de la concentration en nickel, elle confirme la présence du mélange Co^{3+} , Co^{4+} dans ces composés. L'augmentation de la conductivité électrique est associée à l'augmentation de la teneur en Co^{4+} et les porteurs de charge dans le système [33-35]. La formation de Co^{4+} est induite par la substitution du Co^{3+} par les ions Ni^{2+} [34-36].

Chapitre III : Résultats et discussions

Les mêmes tendances ont été trouvés pour $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [34], $\text{Ln}(\text{Co,Ni})\text{O}_3$ [35] and $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [16].

La conductivité électrique maximale est 19 Scm^{-1} à environ $300 \text{ }^\circ\text{C}$, a été obtenue pour $\text{SrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$. La diminution observée de la conductivité dans l'échantillon dopé à 40 % en nickel, peut être attribuée à la limite de solubilité de Ni dans le $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. De manière générale la conductivité de ces composés est similaire à celle observée pour $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (hexagonal) [37].

Tableau III .5 : Les valeurs de la conductivité obtenues à l'ambiante

Composition	Conductivité σ (Scm^{-1}) a $T= 25^\circ\text{C}$
$\text{SrCoO}_{3-\delta}$	6.12
$\text{SrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	7.52
$\text{SrCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	8.05
$\text{SrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	8.25
$\text{SrCo}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	8.00

La Figure III.16, presente le tracé d'Arrhenius [$\ln(\sigma.T)$ vs $1000/T$] pour les oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$). L'énergie d'activation de la conduction a été déterminée à partir de la courbe en utilisant l'expression suivante [38]:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$$

E_a : énergie d'activation (eV)

K : la constante de Boltzmann (eV.K^{-1})

T : la température absolue ($^\circ\text{K}$)

A : le facteur pré-exponentiel

σ : conductivité à la température T (Scm^{-1})

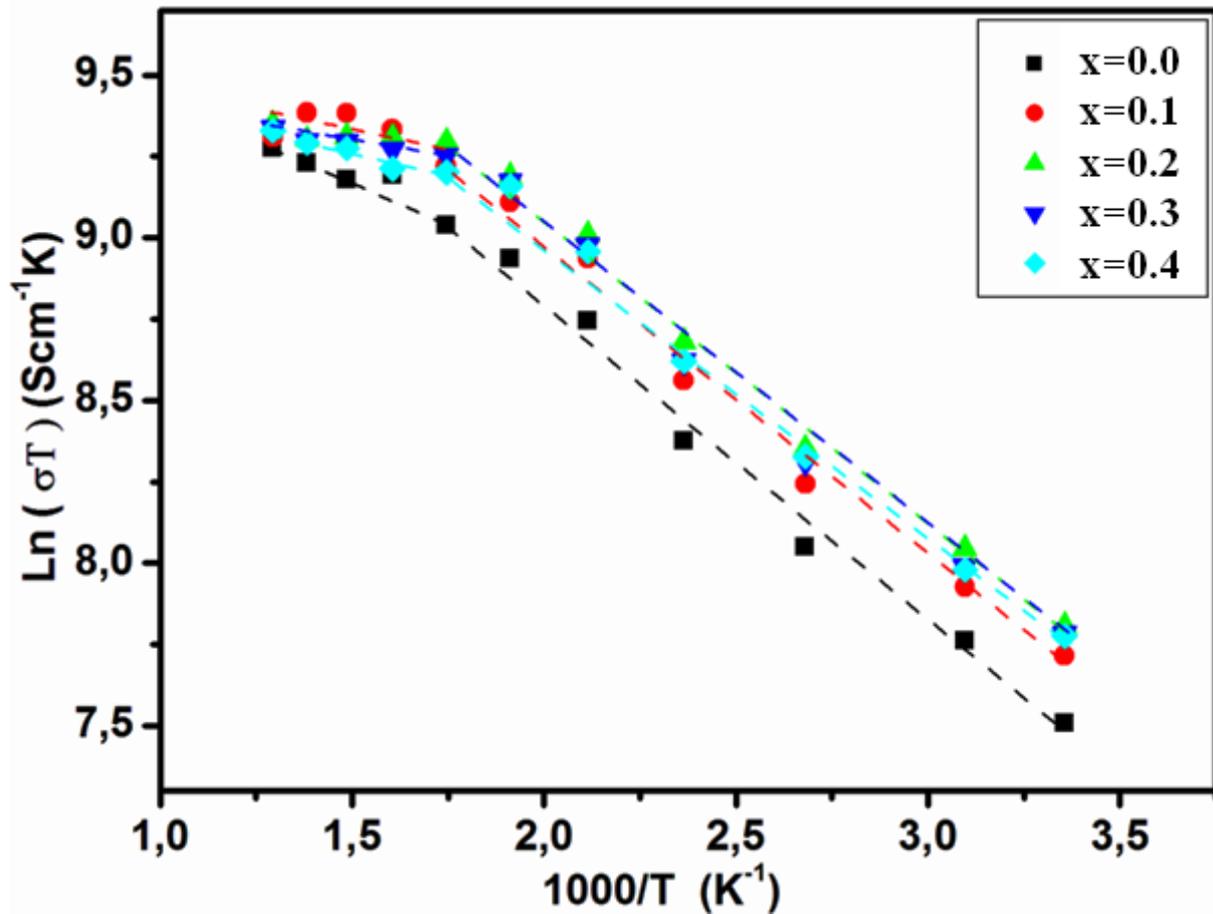


Figure III .16 : Tracé d'Arrhenius [$\ln(\sigma.T)$ vs $1000/T$] pour les oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$)

On peut voir à partir des courbes que tous les échantillons présentent deux pentes dans le domaine de la température étudié, suggérant deux mécanismes différents de conduction. En fait, chaque courbe présente deux pentes différentes, dans les régions de basse et haute température. Les énergies d'activation calculées dans ces régions sont résumées dans le Tableau III .6 ; Cette observation suggère que la conduction électronique est la plus prédominante dans la région de basse température. Au-dessus de $300\text{ }^\circ\text{C}$, la compensation ionique est dominante en raison de la perte de l'oxygène en treillis conduisant à une diminution de la teneur en oxygène de ces oxydes [39].

Les énergies d'activation à basse température, allant du 0.045 à 0.049 eV est plus proche de celles rapportées dans [40, 41]. Il peut également être noté que l'énergie d'activation diminue avec la teneur en Ni. Cette tendance indique que la bande passante diminue avec l'augmentation de la teneur en Ni [16].

Tableau III .6 : les valeurs de l'énergie d'activation pour les oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$) a haut et basse température

Composition	Energie d'activation (eV)	
	Basse température (25-300°C)	Haute température (300-500 °C)
$\text{SrCoO}_{3-\delta}$	0.0495	0.0397
$\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.0489	0.0197
$\text{SrCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.0476	0.0100
$\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	0.0472	0.0150
$\text{SrCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$	0.0458	0.0254

III.6. Etude électrochimique

L'électrochimie est l'étude des réactions redox associées à des réactions d'échanges d'énergie, sous forme de travail électrique.

Cette discipline a diverses applications dans le domaine de la chimie organique, physique et inorganique, elle repose sur plusieurs techniques, qui sont essentiellement :

La polarographie, la voltammétrie, l'électrolyse et la coulométrie.

III.6.1. Etude par voltammétrie cyclique a balayage

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de réduction ou d'oxydation des espèces présentes en solution [42]. Les différentes techniques voltammétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal $E=f(t)$ est imposé et le signal $I = f(E)$ est mesuré qui ont été développées dans le but de maximiser le rapport I_f/I_c afin d'augmenter la sensibilité. I_f est le courant faradique associé aux processus d'oxydoréduction, I_c est le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique. Soit $I = I_f + I_c$ (contribution faradique et capacitive à l'interface électrode/solution).

La voltammétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. L'avantage de la voltammétrie cyclique résulte de sa capacité à obtenir rapidement des informations sur les processus redox, sur la cinétique des réactions de transfert électrique. La voltammétrie cyclique est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, imposé à l'électrode de travail qui varie par

rapport à celui de référence permettant ainsi la mesure des courbes $I = f(E)$ pour oxydation et de réduction du composé. Les résultats de cette étude vont permettre de préciser le comportement électrochimique de l'oxyde, lors de l'oxydation d'électrolyte KOH et méthanol sur une électrode de travail recouverte d'oxyde.

- **Dispositif expérimental**

L'étude électrochimique a été réalisée avec des électrodes de travail d'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) préparées par peinture sur un support de nickel de dimensions $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$.

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

➤ Electrode de travail : c'est l'oxyde mixte $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$). la poudre d'oxyde est mise en suspension dans un solvant dichlorométhane content 1% de polystyrène en masse. Par pinceau, on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur un support de nickel d'une surface de $1,5 \text{ cm}^2$, l'électrode est ensuite séchée. Pour effectuer les tests électrochimiques, le contact avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

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

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

➤ Les solutions électrolytiques : sont constituées d'une solution de KOH (1M), et d'un mélange équimolaire de KOH (1M) et CH_3OH (1M). Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz (azote) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

Enfin, des voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différents vitesses de balayage de potentiels à savoir : 5 ; 10 ; 20 ; 50 et $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ entre -1.5 V et $+1.5 \text{ V}$, jusqu'à l'obtention de courbes intensité-potentiel reproductibles et présentant une allure caractéristique des matériaux d'électrode dans le milieu considéré.

III.6.1.1. Effet de la vitesse de balayage des potentiels sur la densité de courant

1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1M)

Les figures suivantes montrent les voltammogrammes cycliques des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.4$) dans le milieu KOH (1M) à diverses vitesses de balayage des potentiels.

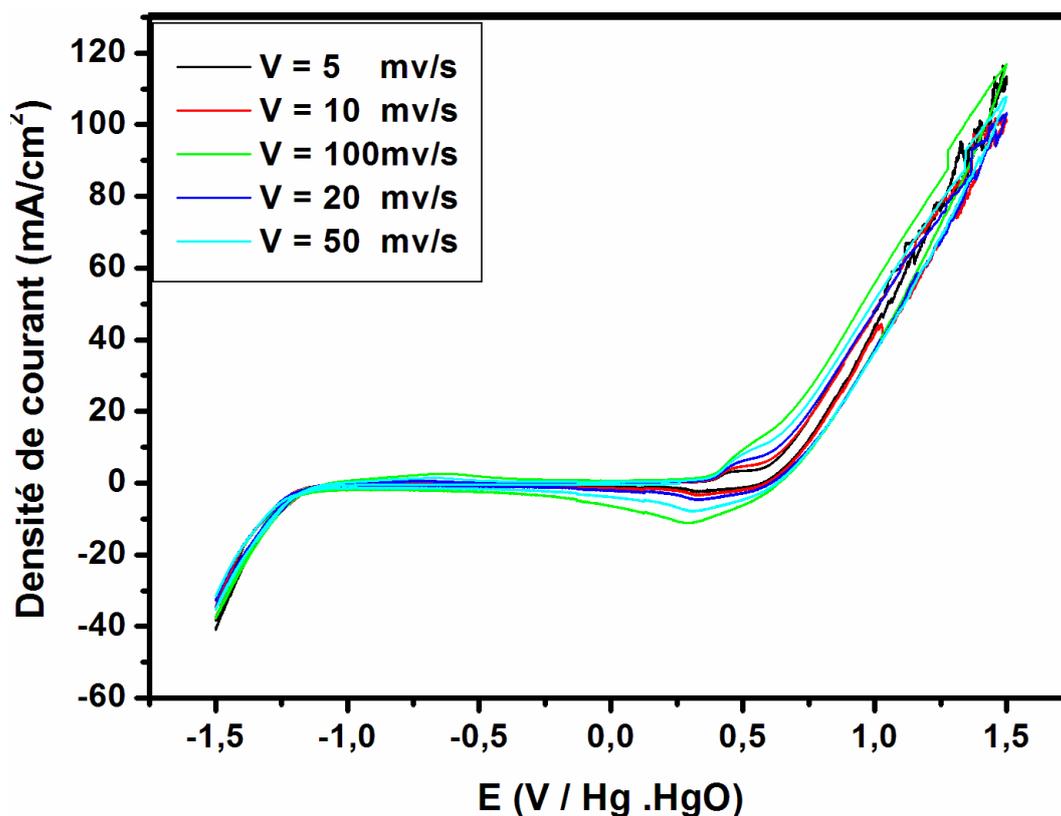


Figure III .17 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

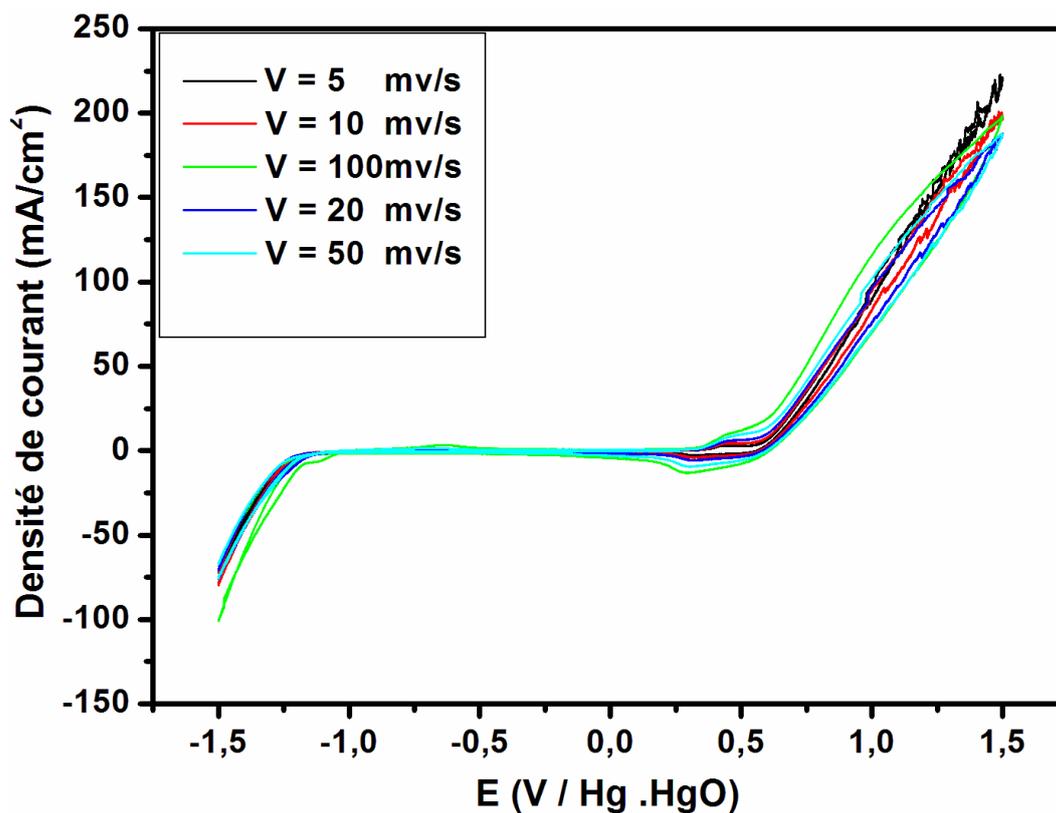


Figure III .18 : Voltammogrammes de l'oxyde SrCo_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ} à différentes vitesses de balayage dans le milieu [KOH] =1M, T=25°C

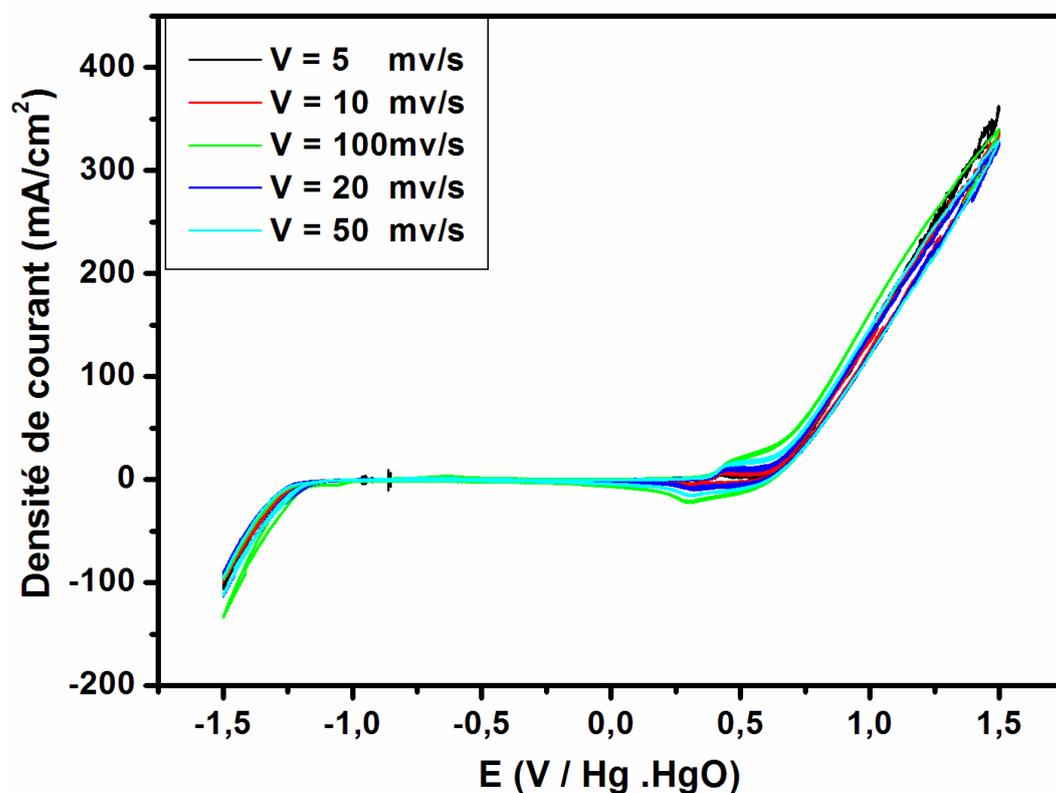


Figure III .19 : Voltammogrammes de l'oxyde SrCo_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} à différentes vitesses de balayage dans le milieu [KOH] =1M, T=25°C

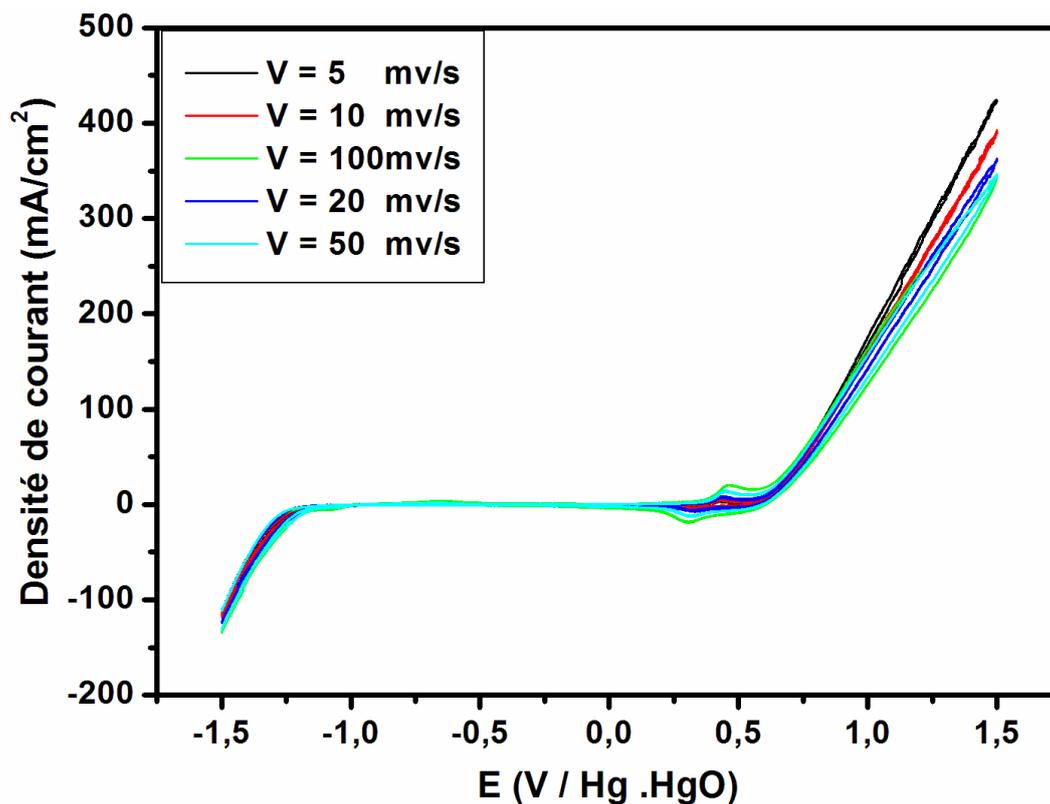


Figure III .20 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

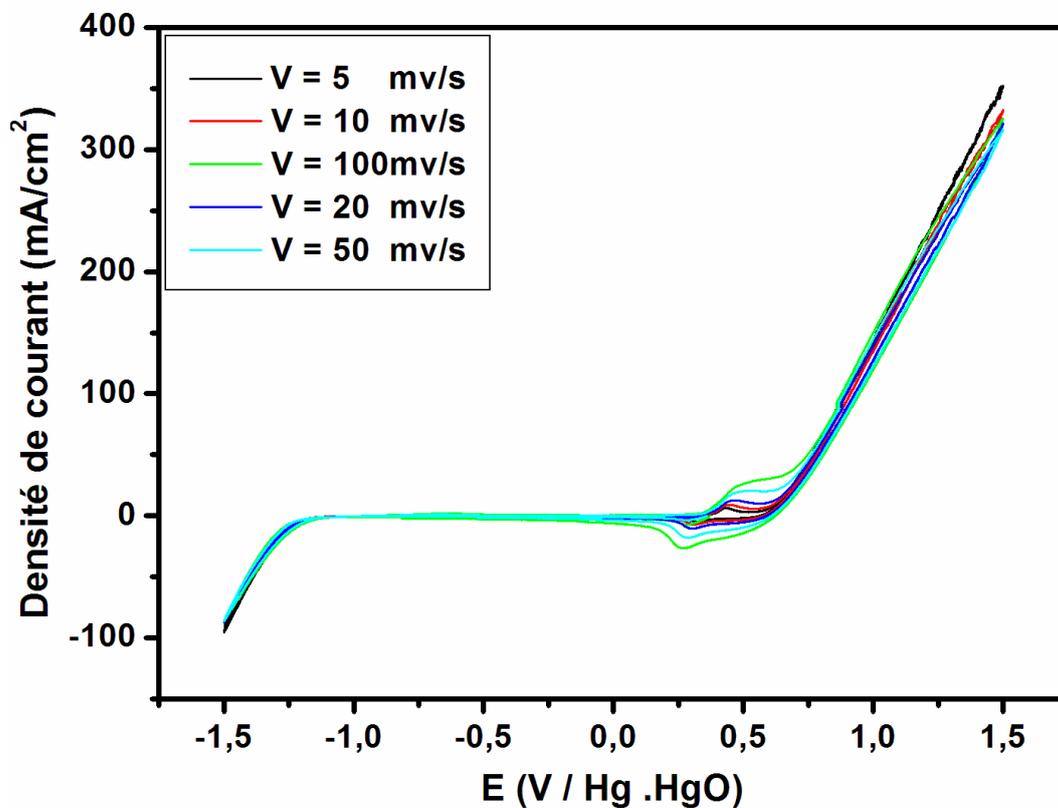


Figure III .21 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le milieu $[\text{KOH}] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

On remarque en général que ces électrodes ont un comportement qualitativement similaire. Les voltammogrammes présentent deux pics redox, l'un anodique à $400 \leq E_{Pa} \leq 550$ mV et l'autre cathodique correspondant à $220 \leq E_{Pc} \leq 300$ mV, avant l'initiation de la réaction d'évolution de l'oxygène [43].

Le grand écart entre les potentiels des deux pics ainsi que la différence des deux courants correspondant nous permet d'avancer que le processus en question est irréversible.

Dans tous les cas le pic de réduction est observé à un potentiel inférieur.

Ces pics sont probablement dû au couple Ni(II) / Ni(III) du support nickel [44]. Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH⁻ sont électro-adsorbés sur les sites actifs Ni(III) de l'oxyde avant l'évolution de l'oxygène.

2. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH₃OH (1M)

➤ Allure de la courbe de l'oxyde SrCo_{1-x}Ni_xO_{3-δ} (0.0 ≤ x ≤ 0.4)

Les figures suivantes présentent les voltammogrammes cycliques des oxydes SrCo_{1-x}Ni_xO_{3-δ} (0.0 ≤ x ≤ 0.4) dans le mélange équimolaire de KOH (1M) et CH₃OH (1M) à différentes vitesses de balayage de potentiels : 5, 10, 20, 50 et 100 mV/s.

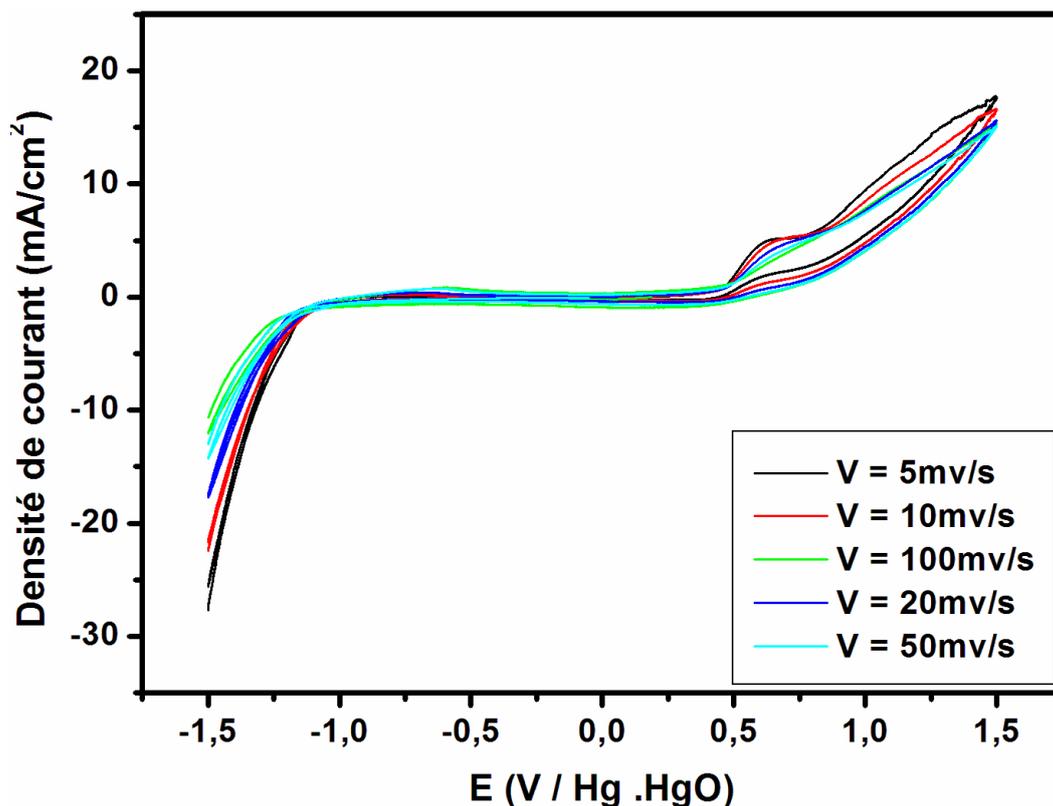


Figure III .22 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

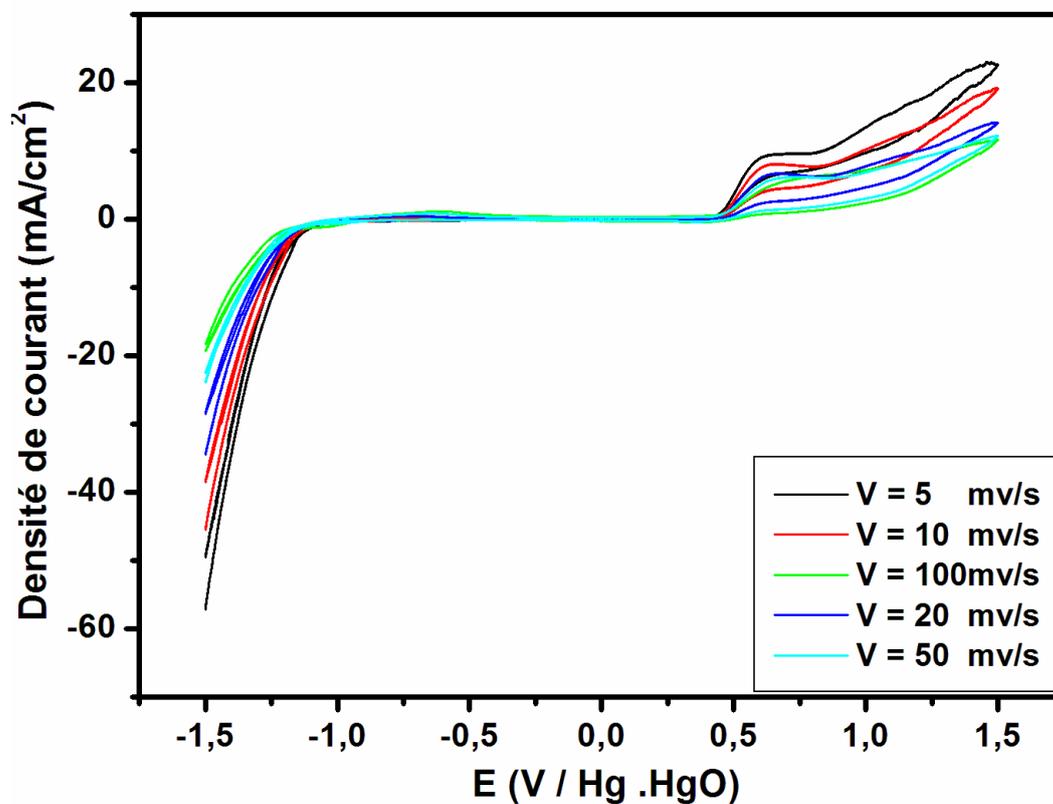


Figure III .23 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

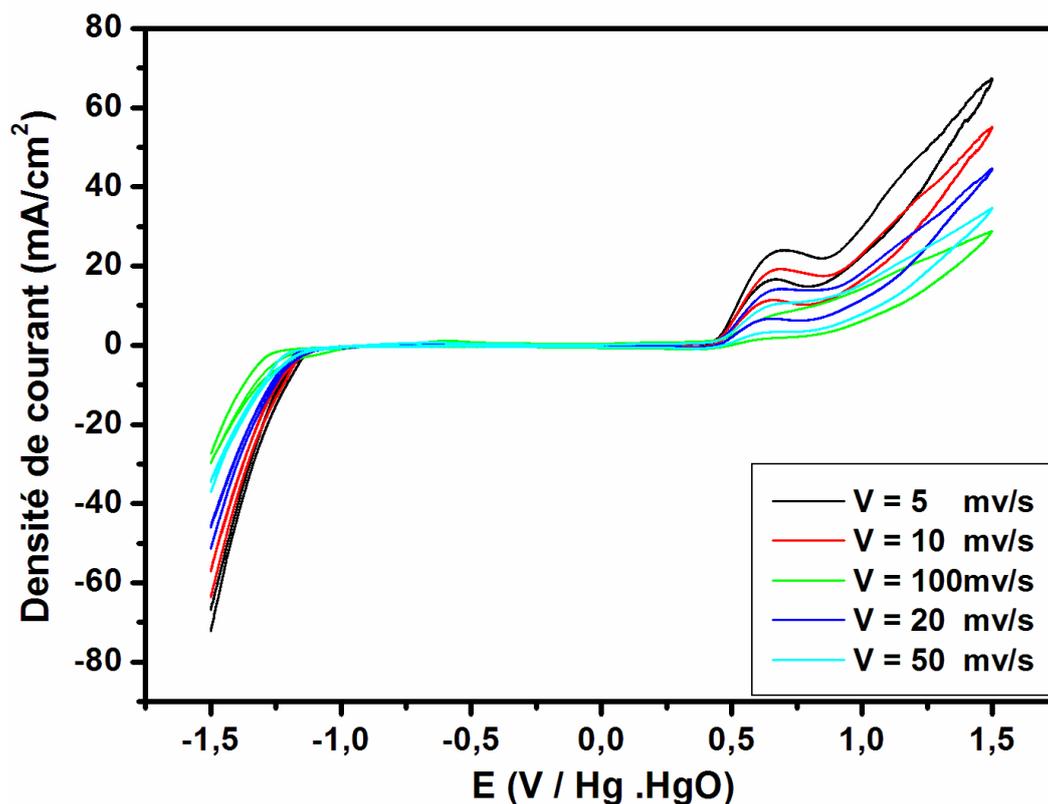


Figure III .24 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

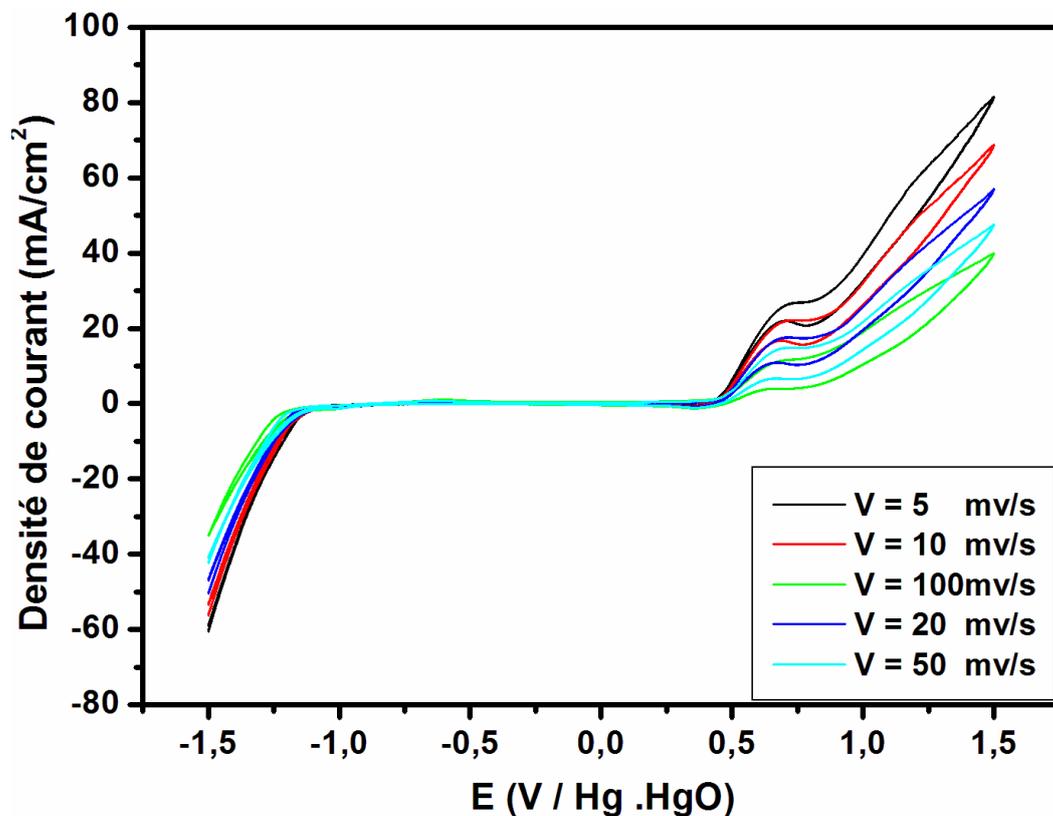


Figure III .25 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

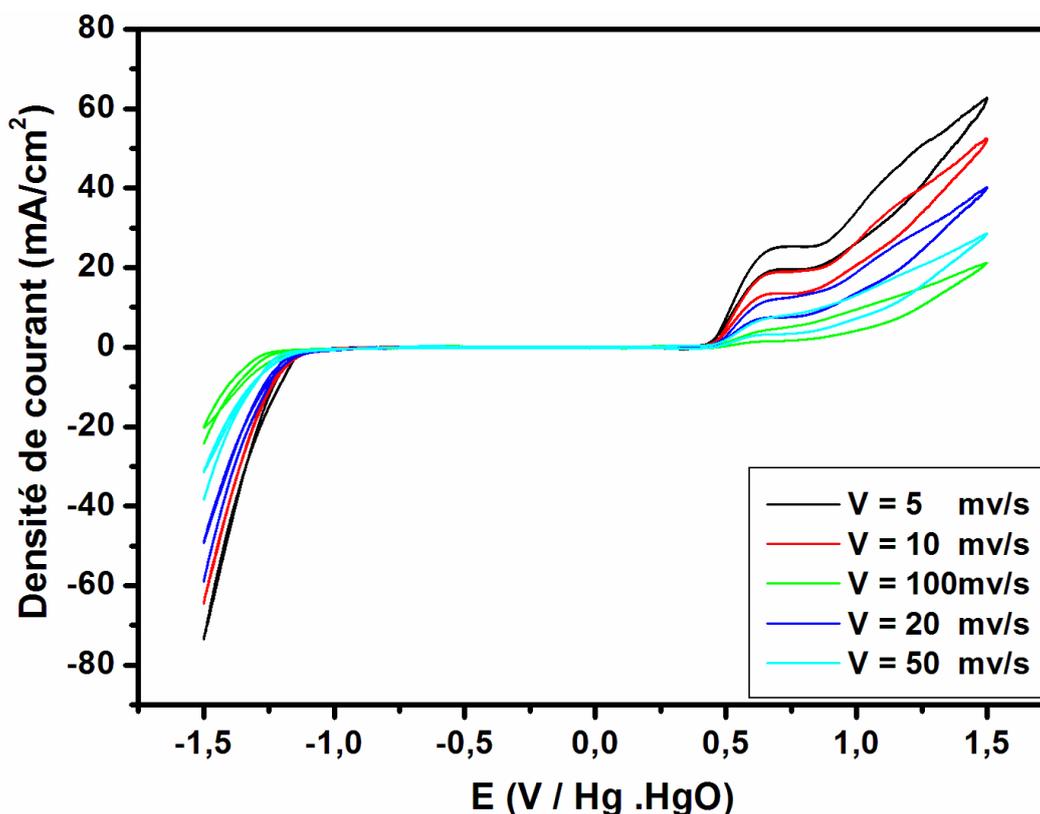


Figure III .26 : Voltammogrammes de l'oxyde $\text{SrCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ à différentes vitesses de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Les voltammogrammes obtenus dans ce milieu ont également une allure qualitativement similaire. L'oxydation du méthanol produit seulement deux pics dans les balayages anodiques et cathodiques. Le premier obtenu dans la branche anodique apparaît aux environs 0.6-0.75V. Après la formation du pic, le courant anodique remonte immédiatement de nouveau correspondant à l'évolution de l'oxygène.

Dans le balayage cathodique, l'oxydation du méthanol recommence à un potentiel plus bas et produit un pic anodique plus faible, après la formation de ce dernier, un second pic mais cathodique est observé à un potentiel déplacé vers la zone de plus bas potentiel, correspondant au substrat de nickel [45].

Les Tableaux III .7 ci-dessous présentent la comparaison du pic de courant anodique et le potentiel de l'oxydation de méthanol des différentes électrodes. Les données montrent que l'électrode $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ donne le pic de courant le plus élevé.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III .7 : Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.

SrCoO_{3-δ}	KOH (1M)		KOH (1M) + CH₃OH (1M)		
Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{init} (V)	I _a (mA)	E _{init} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
100	0.3965	31.4744	0.4615	0.6364	6,0156
50	0.3968	27,8574	0.4369	0.6530	6,1252
20	0.3810	25.0459	0.4611	0.6975	7,6214
10	0.3652	23.5105	0.4568	0.6848	7,6328
5	0.3708	23.8538	0.4488	0.6375	9,2642

SrCo_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ}	KOH (1M)		KOH (1M) + CH₃OH (1M)		
Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{init} (V)	I _a (mA)	E _{init} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
100	0.3725	64.6356	0.4881	0.7150	3,8178
50	0.3591	52.9547	0.4685	0.7085	7,8187
20	0.3618	48.5592	0.4837	0.6568	8,882
10	0.3659	64.6356	0.4632	0.6477	10,6836
5	0.3417	46.6290	0.4481	0.6256	13,1244

SrCo_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-δ}	KOH (1M)		KOH (1M) + CH₃OH (1M)		
Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{init} (V)	I _a (mA)	E _{init} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
100	0.4113	76,1246	0.4340	0.6787	12,5228
50	0.3921	66.7712	0.4625	0.6908	19,3482
20	0.3729	64.9870	0.4596	0.6751	25,8415
10	0.3541	61.4458	0.4422	0.6719	30,4031
5	0.3198	62.3649	0.4482	0.6929	35,6280

SrCo_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-δ}	KOH (1M)		KOH (1M) + CH₃OH (1M)		
Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{init} (V)	I _a (mA)	E _{init} (V)	E _a (V)	I _a (mA)
100	0.3996	76.5571	0.3990	0.7195	14,0423
50	0.3882	73.7728	0.4375	0.7106	21,2811
20	0.3794	70.3395	0.4627	0.7089	29,7370
10	0.3759	70.2585	0.4456	0.7186	36,2224
5	0.3520	71.2317	0.4483	0.7313	40,9252

SrCo _{0,6} Ni _{0,4} O _{3-δ}	KOH (1M)		KOH (1M) + CH ₃ OH (1M)		
	Vitesse (mV.s ⁻¹)	E _{init} (V)	I _a (mA)	E _{init} (V)	E _a (V)
100	0.3760	66,5631	0.4410	0.6630	6,2482
50	0.3595	62.9812	0.4735	0.6955	16,1265
20	0.3671	59.7994	0.4682	0.6984	22,5184
10	0.3508	59.3642	0.4478	0.7117	28,5341
5	0.3437	64.9060	0.4398	0.7237	36,0892

III.6.1.2. Effet de la substitution du cobalt par le nickel sur la densité de courant

- Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1 M)

Les figures suivantes présentent l'effet de dopage sur la densité du courant pour les échantillons étudiés dans les mêmes conditions.

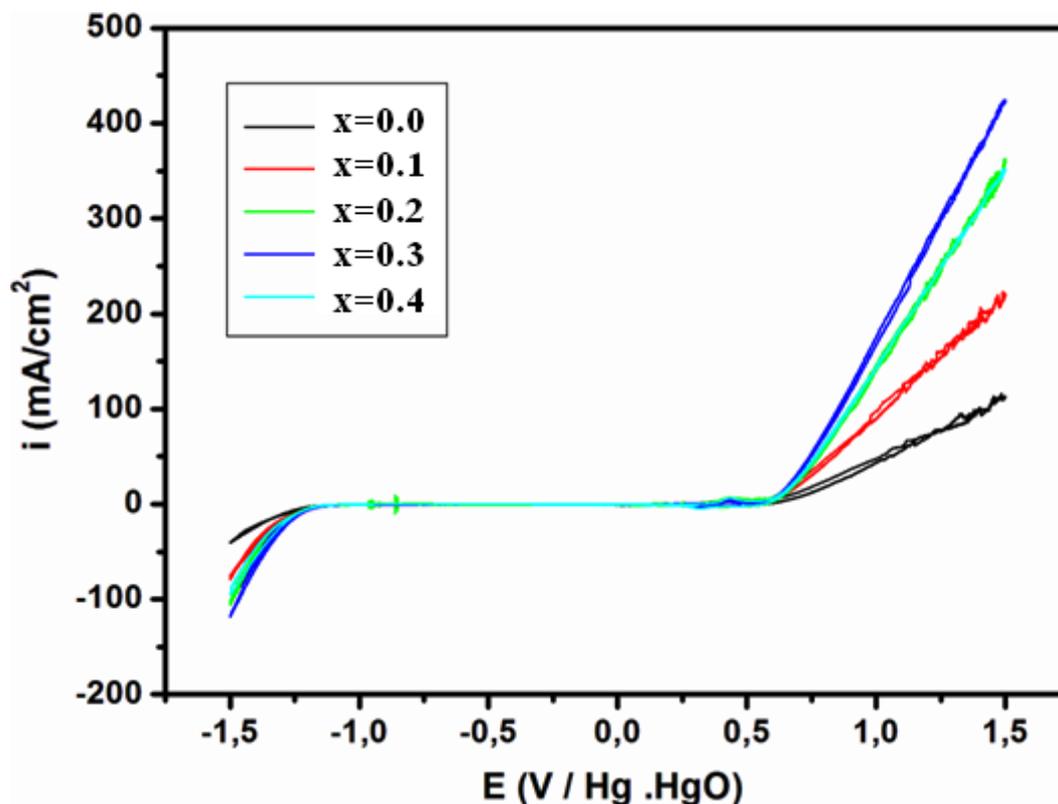


Figure III .27 : Voltammogrammes relatifs à l'oxydes SrCo_{1-x}Ni_xO_{3-δ} dans le milieu [KOH] =1M et V=5 mV/s

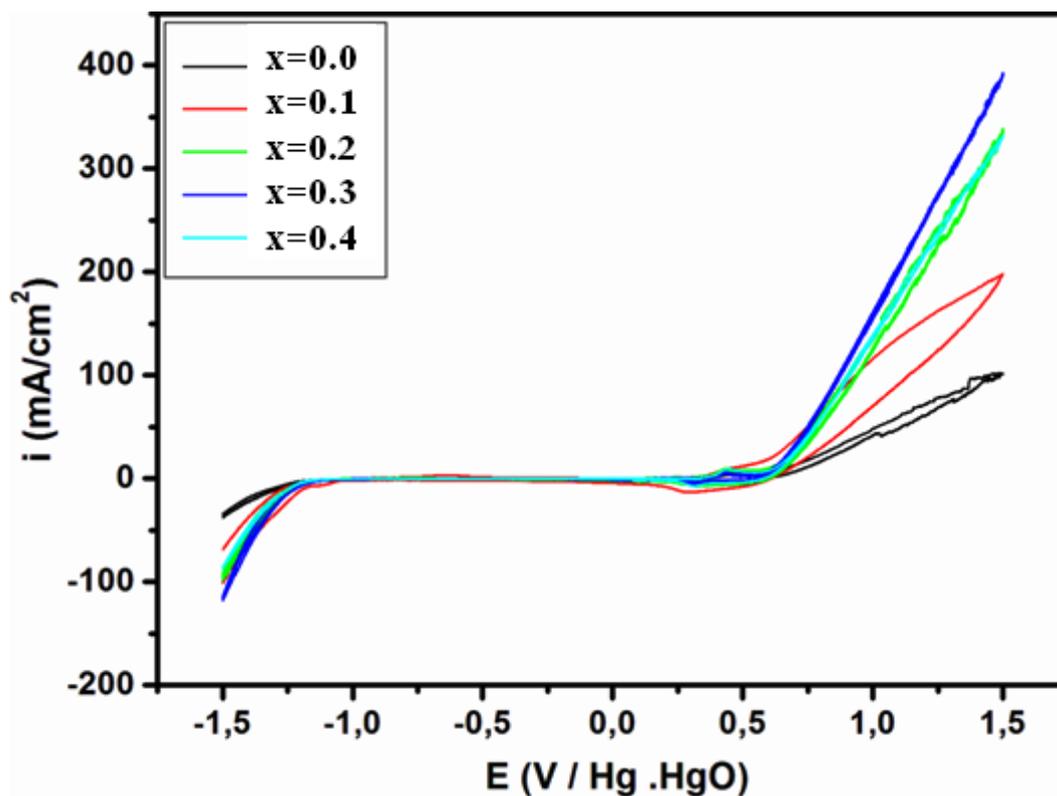


Figure III .28 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $SrCo_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ dans le milieu $[KOH] = 1M$ et $V=10$ mV/s

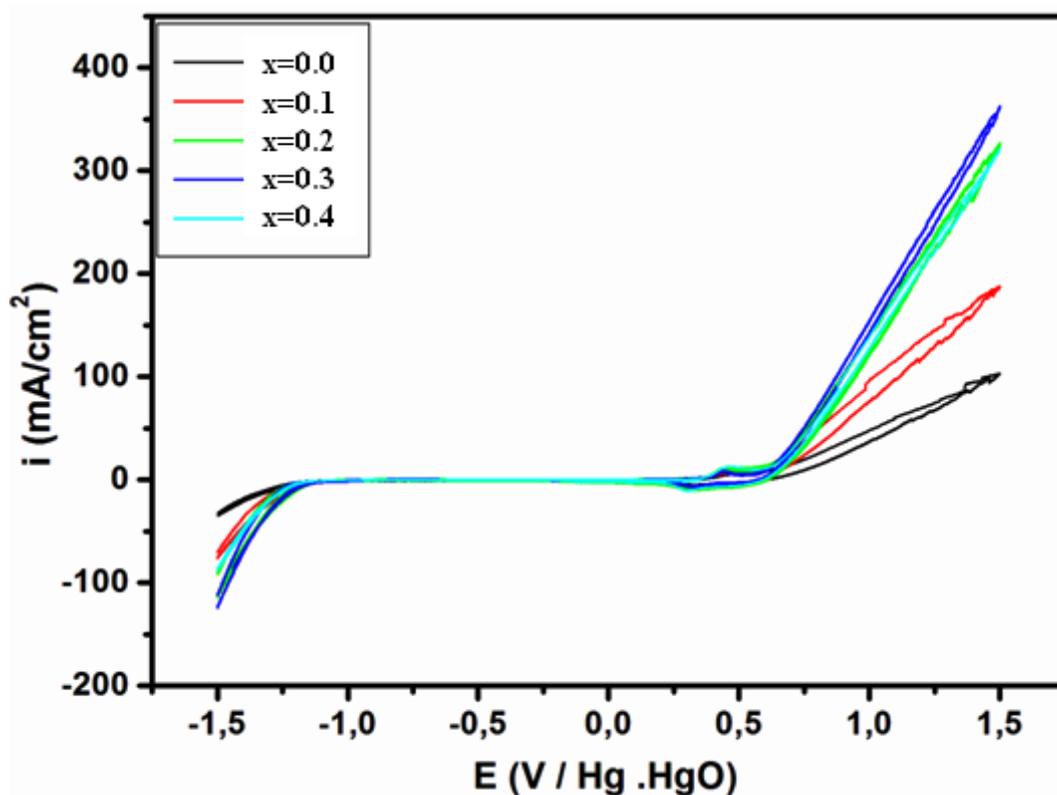


Figure III .29 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $SrCo_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ dans le milieu $[KOH] = 1M$ et $V=20$ mV/s

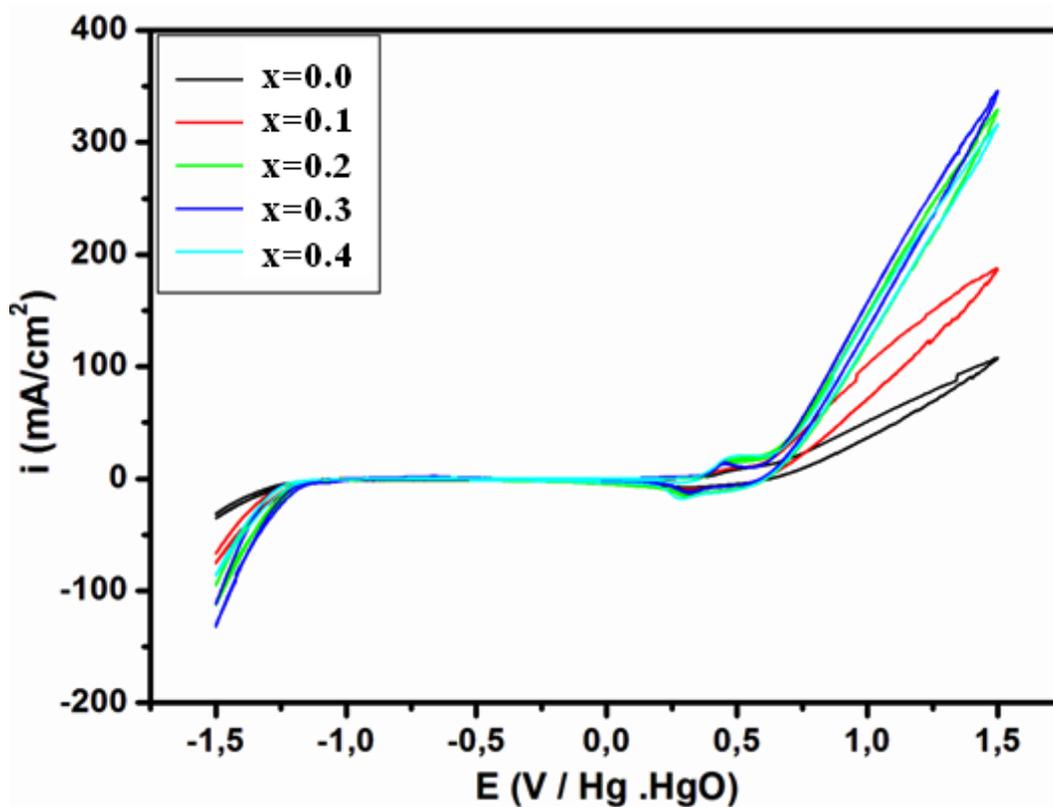


Figure III .30 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $SrCo_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ dans le milieu $[KOH] = 1M$ et $V=50$ mV/s

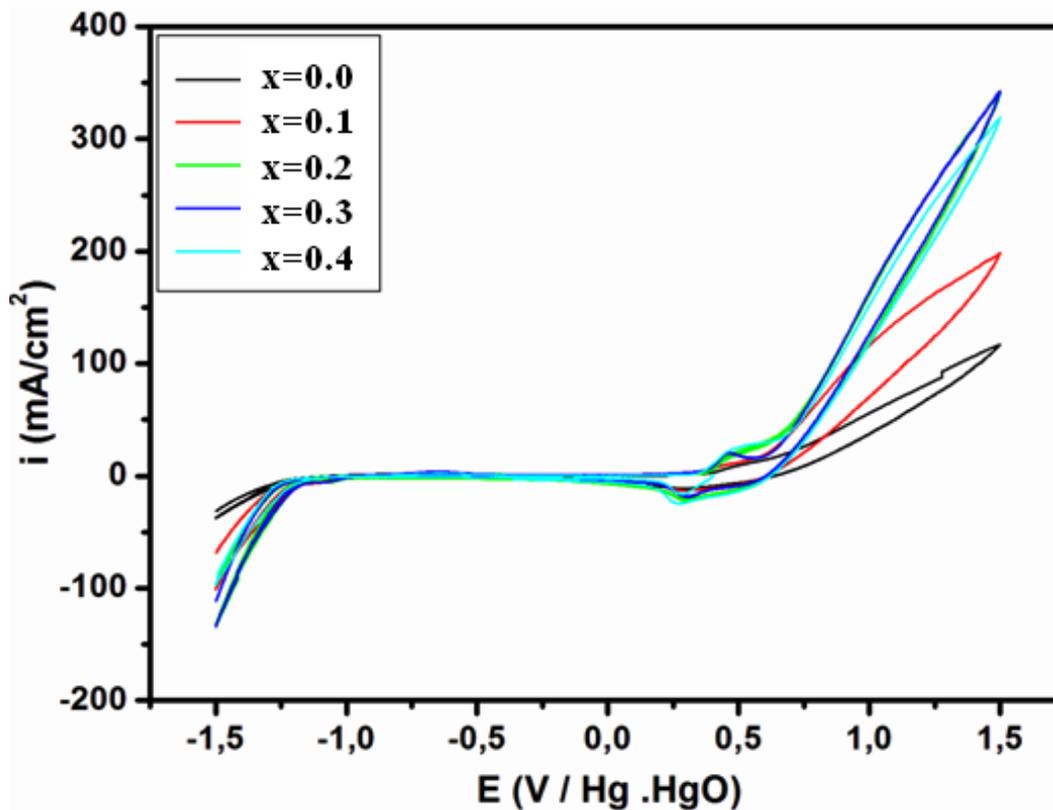
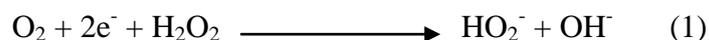


Figure III .31 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $SrCo_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ dans le milieu $[KOH] = 1M$ et $V=100$ mV

Les voltammogrammes cycliques obtenus pour toutes les électrodes montrent que la densité de courant augmente avec l'élévation du taux de nickel, ce signifie que l'électrode $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ a un meilleur comportement électrochimique, pour la réaction de dégagement d'oxygène. Le classement des catalyseurs selon l'activité sous la même tension est: $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta} > \text{SrCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} > \text{SrCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} > \text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} > \text{SrCoO}_{3-\delta}$. La réaction de réduction d'oxygène est généralement traitée par deux transferts d'électrons dans une solution alcaline. HO_2^- est produit intermédiaire et OH^- est le produit final [46]. Le mécanisme de la réaction est :



Cette zone des bulles gazeuses appréciables correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode. [47, 48].

- Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1 M) et CH₃OH (1M)

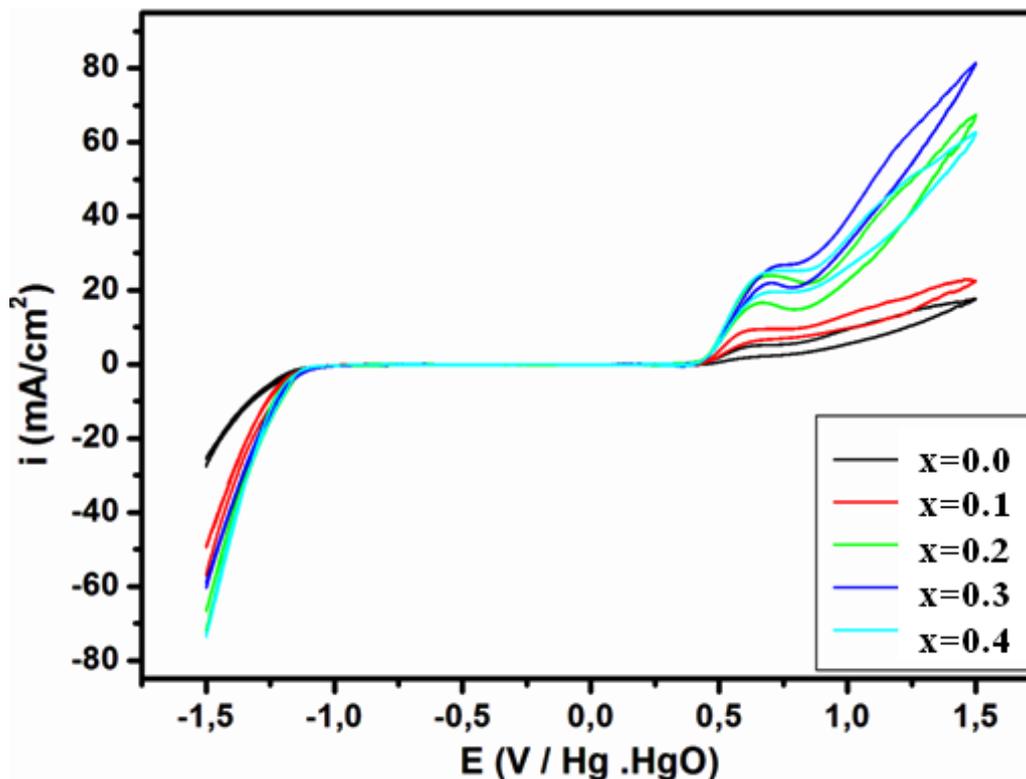


Figure III .32 : Voltammogrammes relatifs à l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=5 \text{ mV/s}$

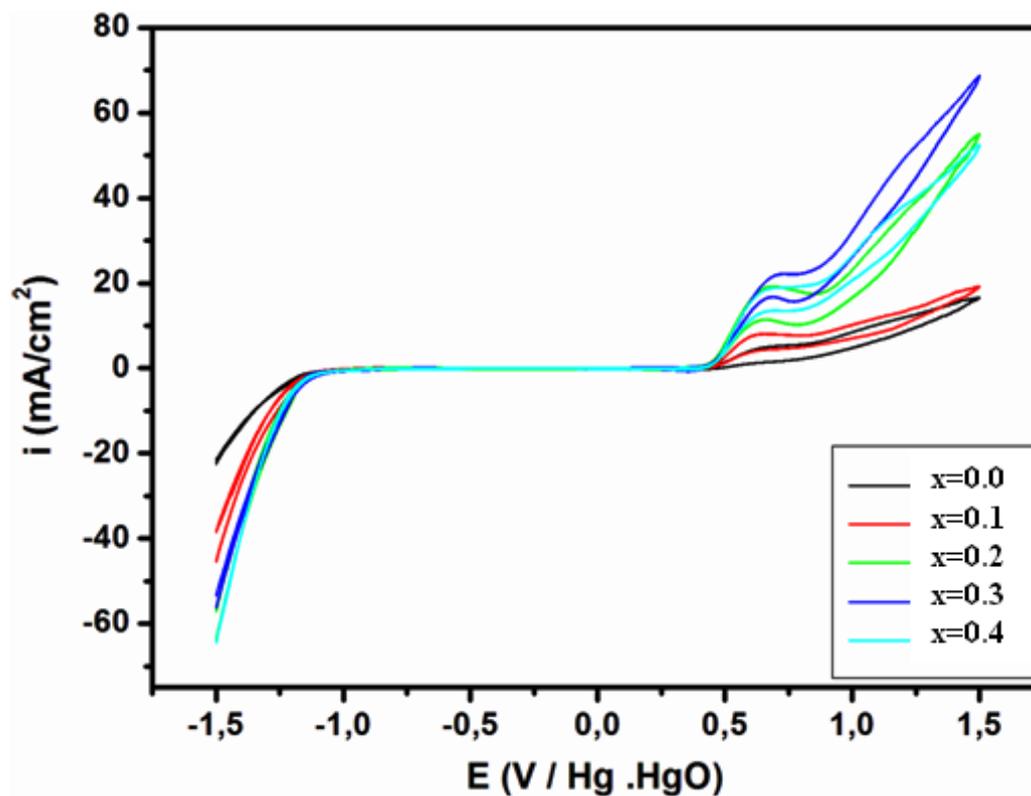


Figure III .33 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=10\text{ mV/s}$

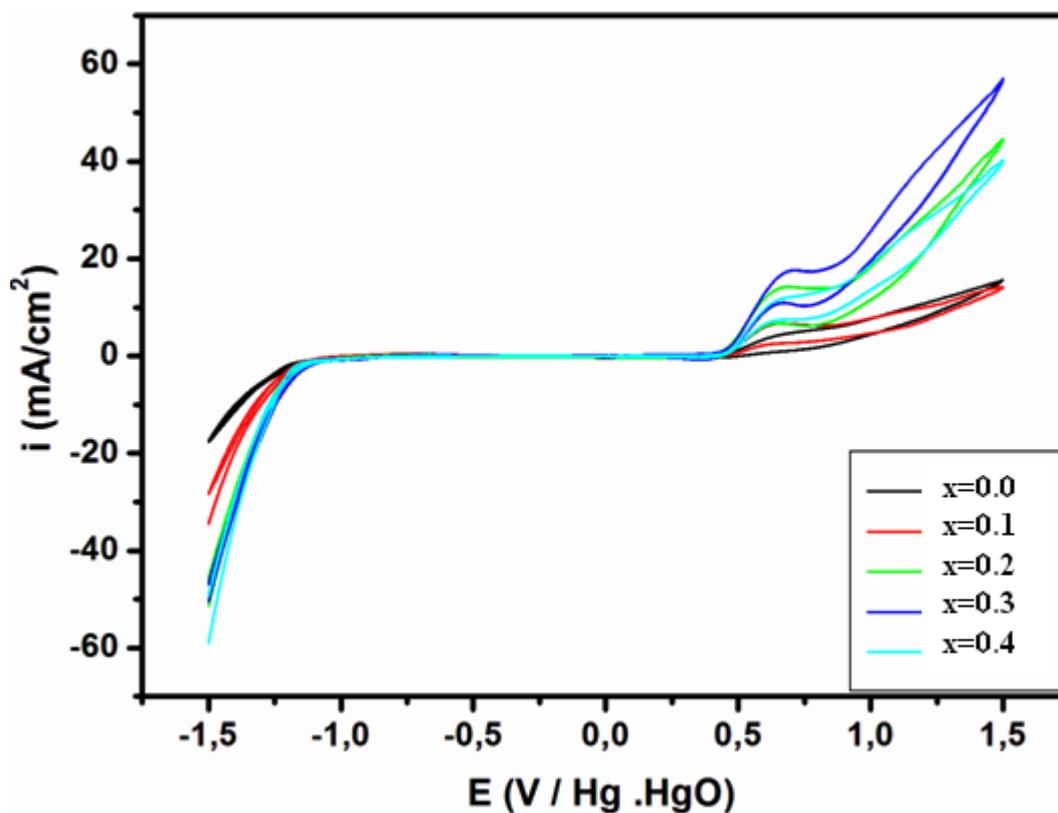


Figure III .34 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=20\text{ mV/s}$

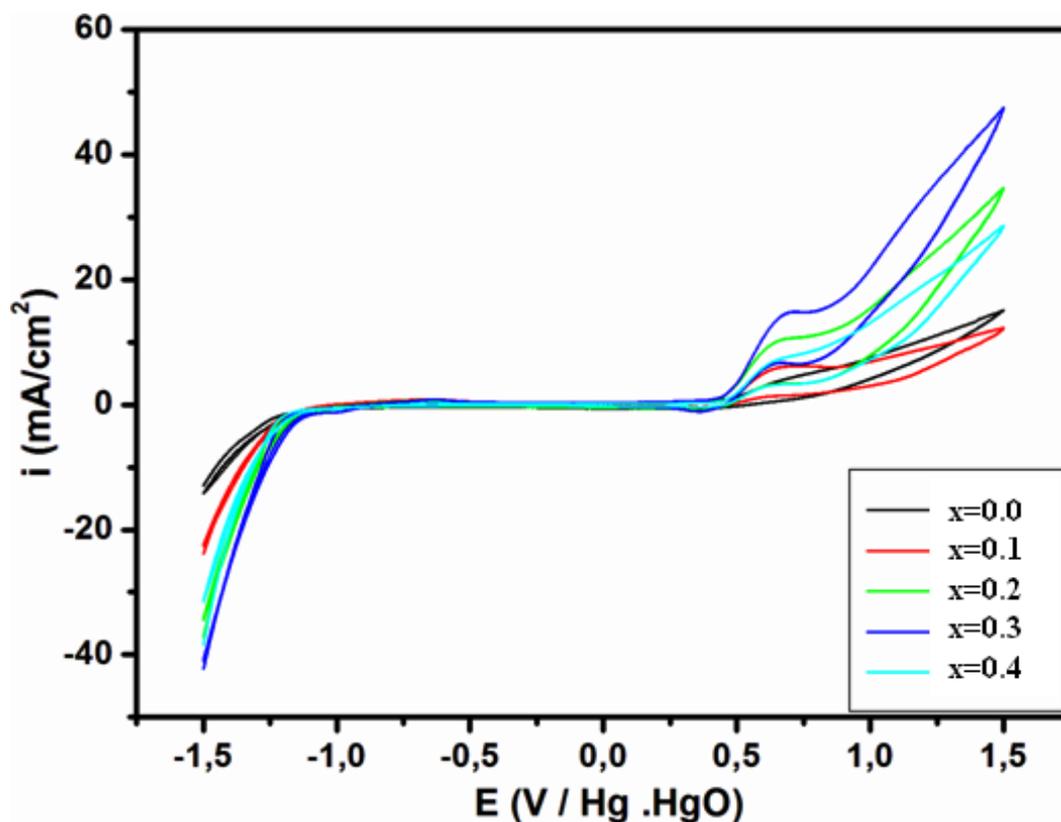


Figure III .35 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=50\text{ mV/s}$

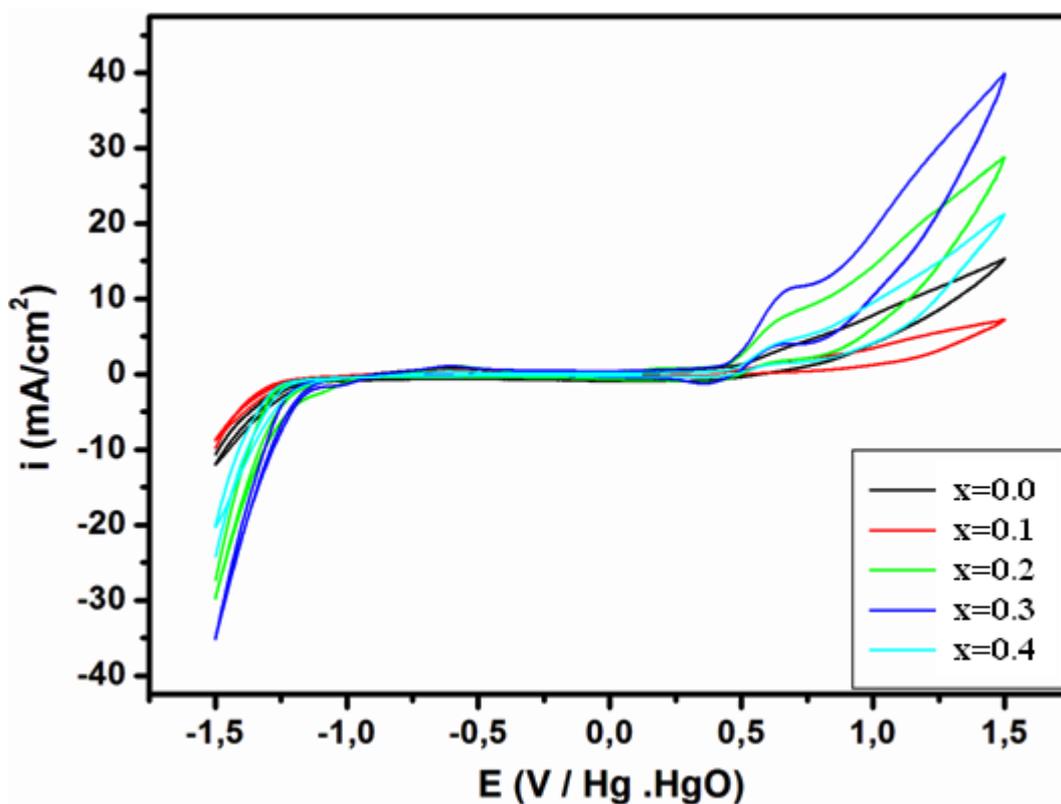


Figure III .36 : Voltammogrammes relatifs a l'oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, pour $V=100\text{ mV/s}$

Les voltammogrammes cycliques obtenus, montrent que l'addition de nickel a permis d'élever la densité de courant, il est clair que l'échantillon $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ a un meilleur comportement électrochimique, l'ajout du dopant (nickel) dans le sous réseau cationiques B du système favorise la création de lacunes anioniques. On remarque également que le pic d'oxydation du méthanol est présent dans tous les cas. En augmentant le taux de nickel, on observe un déplacement du pic vers les potentiels positifs et une augmentation de la densité de courant correspondant à l'oxydation du méthanol. Ceci montre bien que l'augmentation des lacunes a probablement un effet favorable sur le nombre de sites de surface qui servent comme sites d'adsorption des molécules du méthanol et activant ainsi la réaction d'oxydation.

III.6.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

L'étude des variations du courant du pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($I_p = f(\sqrt{v})$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

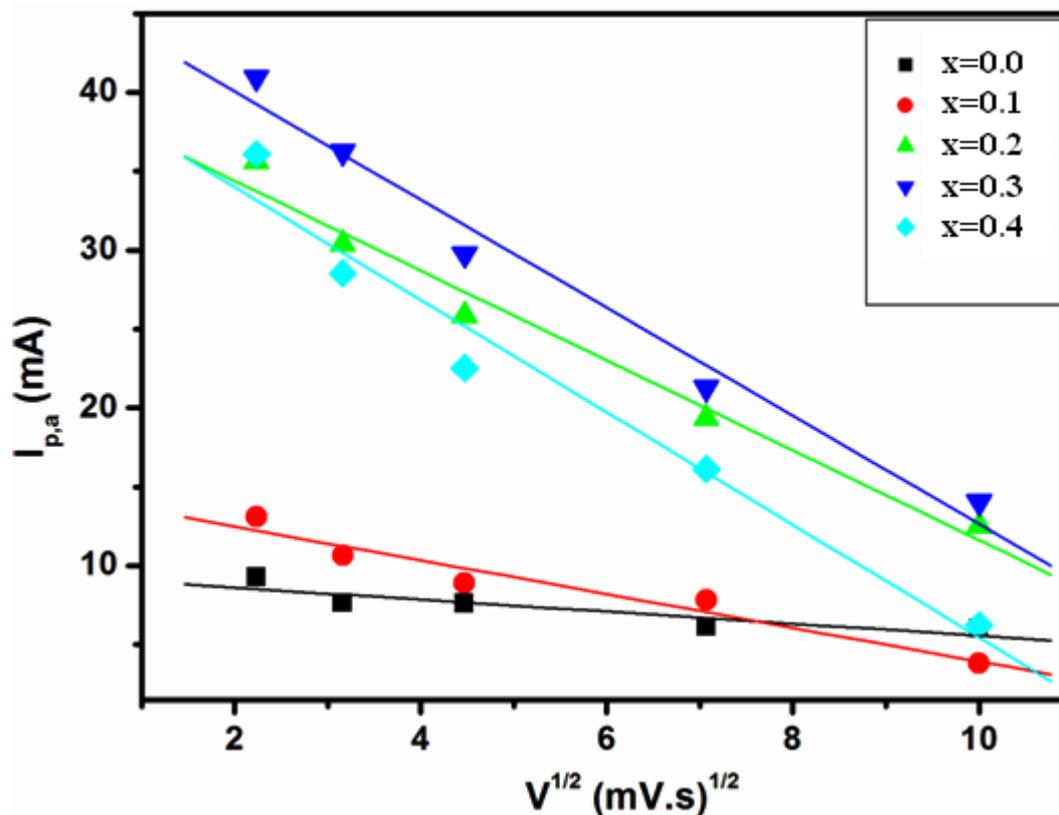


Figure III .37 : Evolution de la densité du courant en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Les résultats obtenus pour les différents oxydes montrent une variation linéaire entre la racine carrée de la vitesse de balayage et la densité de courant obtenue pour le pic aller. Aussi, la pente $\log I_{p,a} / \log v$ (Figure III .38), estimée à des valeurs de 0.14-0.34 pour $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ et $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ respectivement, est plus grande à celle caractérisant un processus réversible [49]. Tout cela nous permet de suggérer que la réaction redox à la surface est irréversible, et qu'il est contrôlé par le processus de diffusion des ions dans les matériaux.

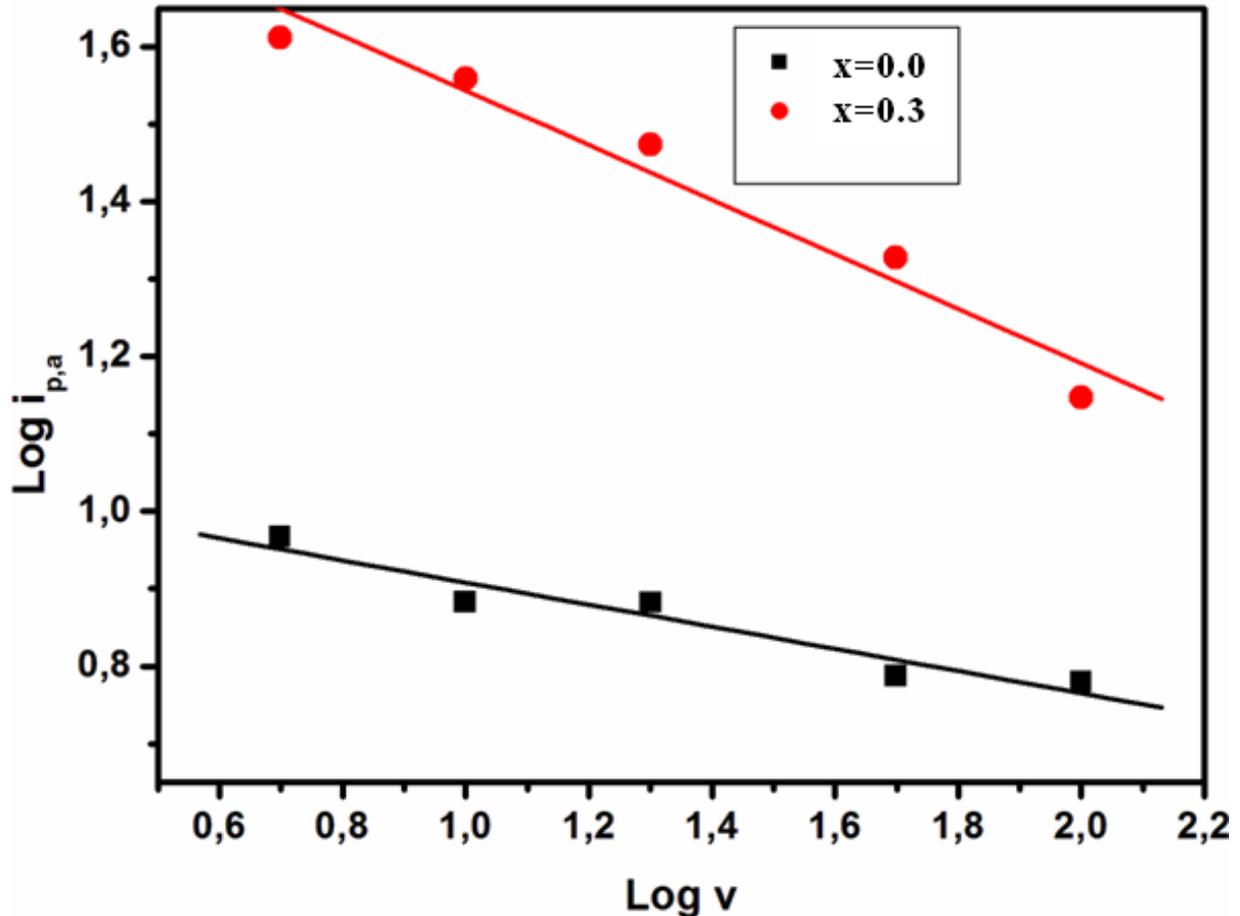


Figure III .38 : Variation de $\log I_{p,a}$ en fonction de $\log v$ pour les oxydes $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ et $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

III.6.2.1. Cinétique des courbes de polarisation

Afin d'étudier les propriétés électrocatalytiques des matériaux étudiés nous avons tracé des courbes de polarisation courant-potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydoréduction à savoir la pente de Tafel (coefficient de Tafel βA), le coefficient de transfert α , et la densité de courant d'échange i_0 .

La relation de Tafel n'est valable que pour un système dont le transfert de charge, soit les réactions d'oxydoréduction constituent l'étape limitante [50].

Les paramètres cinétiques sont déduits des courbes de polarisation en considérant un comportement de Tafel des matériaux dans le domaine d'application de la loi de Butler-Volmer. Une telle droite de Tafel associée à une réaction d'oxydation est représentée dans les figures ci-dessous.

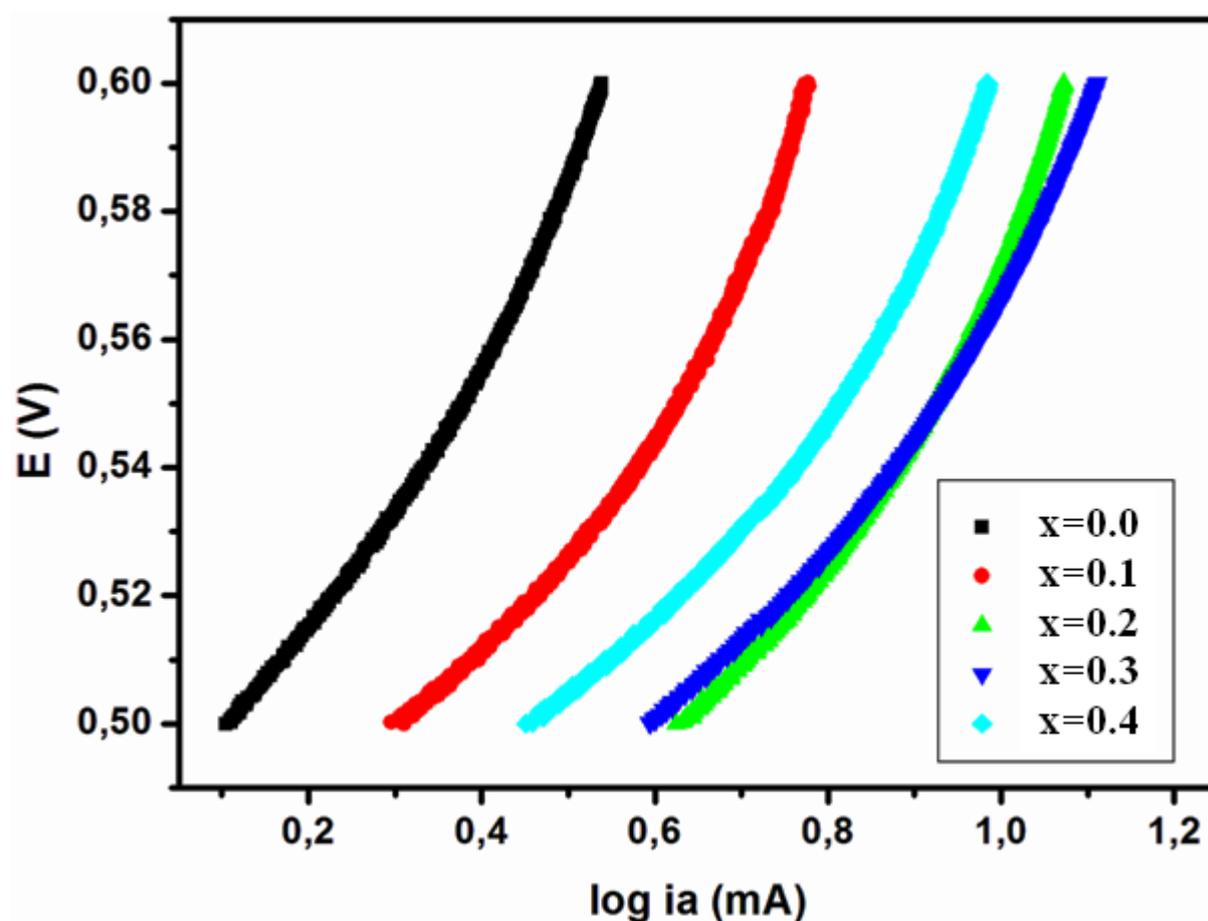


Figure III .39 : Courbe de polarisation anodique des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$, a 20 mV/s

Les paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur électrode d'oxyde synthétisé sont rassemblés dans le Tableau III .8 :

Tableau III .8 : Paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde pour la vitesse de balayage ($v = 20$ mV/s) dans le mélange $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$.

Electrodes	$\text{SrCoO}_{3-\delta}$	$\text{SrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{SrCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{SrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{SrCo}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$
Pente (coefficient de Tafel) $\beta_A = 2.3RT/\alpha F$	0.2279	0.2103	0.2261	0.1935	0.1875
L'ordonné à l'origine $a = -2.3RT/\alpha F(\log i_a)$	0.4681	0.4241	0.3463	0.375	0.4033
Coefficient de transfert de charge anodique $\alpha = 0.059/\beta_A$	0.2588	0.2805	0.2609	0.3049	0.3146
Densité du courant d'échange $i_a = 10^{-a/\beta_A}$	$8.83 \cdot 10^{-3}$	$9.624 \cdot 10^{-3}$	$2.94 \cdot 10^{-2}$	$1.153 \cdot 10^{-2}$	$7.064 \cdot 10^{-3}$

On observe, pour l'ensemble des électrodes, une évolution de l'électroactivité vis-à-vis de l'oxydation du méthanol.

Les valeurs du tableau III .8, montrent que les pentes des droites de Tafel obtenus sont du même ordre de grandeur que celles obtenus antérieurement pour des oxydes mixtes de type pérovskite [51, 52].

Les résultats démontrent que l'échantillon $\text{SrCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ présentent le plus d'activité électro catalytique. Ceci est confirmé par les pentes de Tafel obtenues qui diminuent en augmentant le taux de dopage. Ces résultats sont en accord avec la littérature qui montrent que l'activité catalytique de ces composés vis-à-vis du dégagement de l'oxygène est élevée lorsque le taux de dopage augmente [51-53].

Ceci nous permet de dire que les oxydes que nous avons synthétisés sont très promoteurs du point de vue catalytique.

En effet le mode de synthèse que nous avons choisi permet d'avoir des poudres très fines avec des propriétés physiques très intéressantes par comparaison avec la méthode de synthèse classique.

Références

1. J. Rodriguez, J.M. Gonzalez-Calbet, *Mat. Res. Bull.*, 429 21 (1986)
2. J.C. Grenier, L.Fournes, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 441 21 (1986)
3. J. Rodriguez, J.M. Gonzalez-Calbet, J.C. Grenier, J. Pannetier, M. Anne, *Solid State Communication*, 231 62,4, (1987)
4. O. Goudron, V. Petricek, M. Dusek, S. Durovic, D. Gyrepesova, M. Evain, *Acta Cryst.* (1999). B55, 841. M. Evain, F. Boucher, O. Goudron, V.Petricek, M. Dusek, P. Bezdika, *Chem. Mater.* 3068 10, (1998)
5. R. Le Toquin, Réactivité, structure et propriétés physique de $\text{SrCoO}_{2+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$. Etude par diffraction des rayons X et des neutrons in situ, Thèse de Doctorat de l'Université Rennes-1, France (2003)
6. Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, *Z. Anorg. Allg. Chem* 540/541 (1986) 259
7. A.Numedry, M. Weiss, I. Gainutdinov, V. Boldyrev, R. Schollhom, *Chem. Mater*, 10. 2403 (1998)
8. A.Numedry, P. Rudolf, R. Schollhom, *Chem. Mater*, 8. 2232 (1996)
9. B.C. Tofield, C. Greaves, B. E. F. Fender, *Mat. Res. Bull.*, 737 10, (1975)
10. M. Takano, T. Okita, N. Nakayama, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, 73, 140 (1988)
11. J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini, C. W. Kimball, *J. of Solid State Chem.*, 151, 190 (2000)
12. M. Lebid, M. Omari, *Arab. J. Sci. Eng.* 39, 147 (2014)
13. Z. Hua Tan, X. Guo, *Ceram. Int.* 41, 4953 (2015)
14. R. Ran, X. Wu, D. Weng, *J. Alloys Compd.*, 414, 169 (2006)
15. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32, 751 (1976)

16. M.T. Colomer, J.A. Kilner, *Solid State Ionics* 182, 76 (2011)
17. P.Patnaik, *Handbook of Inorganics Chemicals*, Mc Grow-Hill Editions (2003)
18. H.Yang, C.Huang, A.Tang, X.Zhang, W.Yang, *Materials Research Bulletin* 1690 -1695 40 (2005)
19. A. Leleckaite, A. Kareiva, *Opt. Mater.* 26, 123 (2004)
20. B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*, VCH, Weinheim, (1995)
21. B. Sreedhar, M. Sulochana, Ch. Satya Vani, D. Keerthi Devi, and N. V. Subba Naidu. *Eur. Chem. Bull.* 3 (3), 234 (2014)
22. A. Demont, *These Doctorat UNIVERSITE DE CAEN / BASSE-NORMANDIE, Structures et mécanismes de formation de nouveaux oxycarbonates et hydrox-carbonates de cobalt*, (2006)
23. Y. Liu, G. Zhu, B. Ge, H. Zhou, A. Yuan, X. Shen, *Cryst. Eng. Comm.* 14, 6264 (2012)
24. X.H. Xia, J.P. Tu, Y.Q. Zhang, Y.J. Mai, X.L. Wang, C.D. Gu, *RSC Adv.* 2, 1835 (2012)
25. Z. Wen, L. Zhu, Yaguang Li, Z. Zhang, Zhizhen Ye, *Sensors and Actuators B* 203, 873 (2014)
26. M. Tatzber, M. Stemmer, H. Spiegel, C. Katzlberger, G. Haberhauer, M.H. Gerzabek, *Environ. Chem. Lett.* 5, 9 (2007)
27. B. Šoptrajanov, V. Stefov, I. Kuzmanovski, G. Jovanovski, H.D. Lutz, B. Engelen, *J. Mol. Struct.* 613, 7 (2002)
28. M.Y. Nassar, I.S. Ahmed, *Polyhedron* 30, 2431 (2011)
29. M. Sun, Y. Jiang, Fangfei Li, Maosheng Xia, Bing Xue, Darui Liu. *Mater. Res. Bull.* 46, 801 (2011)
30. A. Leleckaite, A. Kareiva, *Opt. Mater.* 26, 123 (2004)
31. B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*, VCH, Weinheim, (1995)
32. G.B. Jung, T. J. Huang, M. H. Huang, C. L. Chang, "Preparation of samariadoped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method", *J. Mater. Sci.*, 36 5839-5844 (2001)

33. R. Robert, L. Bocher, M. Trottmann, A. Reller, A. Weidenkaff, J. Solid State Chem. 179, 3867 (2006)
34. F. Li, J.F. Li., Ceram. Int. 37, 105 (2011)
35. R. Robert, M.H. Aguirre, P. Hug, A. Reller, A. Weidenkaff., Acta Mater 55, 4965 (2007)
36. Y. Kobayashi, S. Murata, K. Asai, J.M. Tranquada, G. Shirane, K. Kohn, J. Phys. Soc. Jpn. 68 (3), 1011 (1999)
37. A. Aguadero, D. Perez-Coll, C.d.l. Calle, J.A. Alonso, M.J. Escudero, L. Daza, J. Power Sources 192 132 (2009)
38. S. Liping, H. Lihua, Z. Hui, L. Qiang, C. Pijolat, J. Power Sources 179, 96 (2008)
39. S. Lu, B. Yu, X. Meng, X. Zhao, Y. Ji, C. Fu, Y. Zhang, L. Yang, H. Fan, J. Yang, J. Power Sources 273, 24 (2015)
40. N.E. Trofimenko, J. Paulsen, H. Ullmann, R. Müller, Solid State Ionics 100, 183 (1997)
41. B. Qu, W. Long, F. Jin, S.Wang, T.He, Inter. J. Hydrogen Energy 39, 12074 (2014)
42. B.Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution* Tome2 Paris ; Ed. Masson et Cie, p83 (1993)
43. M. A. A b e r r a h i m, R.M.Abdelhameed, M.W.Khalil, J.Power Sources, 160, 134(2004)
44. S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, J.Electrochem.Soc., 148 142(1995)
45. P.Duran, J.Tartaj, F.Capel, C.Moure, J.Eur, ceram.soc. 2619 24 (2004)
46. M. Kakihana, T. Okubo, “Low temperature powder synthesis of LaAlO₃ through in situ polymerization route utilizing citric acid and ethylene glycol”, J. Alloys Compd., 266 129-133 (1998)
47. C. Kuo, C. Wang, T. Chen, G. Chen, I. Hung, C. Shih, K. Fung, “Low temperature synthesis of nanocrystalline lanthanum monoaluminate powders by chemical coprecipitation”, J. Alloys Compd., 440 367- 374 (2007)
48. René DIDIER, Pierre GRECIAS, exercices et problèmes de chimie générale spé 2^e edition (1997)
49. M. Reguig Abdellatif, Thèse Doctorat Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Etude Electrochimique des Complexes de Quelques Métaux de Transitions Dérivés des Ligands Hydrazides et Hydrazones 65 (2013)
50. Bard A J., Faulker L.R., Electrochemical methods, 2e ed, J.Wiley.New York, p.669 (2001)

Chapitre III : Résultats et discussions

51. In M. A. Aberrahim, R. M. Abdelhameed, M. W. Khalil, J. Power Source, 160 134(2004)
52. S. K. Tiwari, P. chartier, R. N. Singh, J. Electrochem. Soc, 148 142 (1995)
53. Y. Matsumoto, H. Yoneyama and H. Tamura, J.electronal.chem, 155 80 (1977)

Conclusion générale

Conclusion

Dans cette étude, notre contribution a porté sur la synthèse, la caractérisation structurale, les propriétés électriques et l'étude de comportement électrochimique des oxydes pérovskite de formule $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Dans la première partie, le travail vise à :

L'étude de l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ainsi que l'effet de la substitution du cobalt par le nickel dans les oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), obtenus par la méthode sol-gel a été réalisée. A cet effet, les échantillons préparés calcinés à différentes températures, ont été caractérisés par plusieurs techniques (ATD-ATG, FTIR, DRX, MEB et granulométrie laser). Les principaux résultats obtenus sont :

- ☑ L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage, de déterminer la température de calcination correspondante au passage de la forme complexée des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de 650°C , de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.
- ☑ L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques, montre que la pérovskite $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ a été formée à partir de la température de calcination $T > 750^\circ\text{C}$. Une telle phase coexiste avec la formation d'autres phases secondaires à des températures inférieures. Tandis que de la phase $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ est améliorée avec l'augmentation de la température de calcination aussi bien que la taille des cristallites. La substitution du cobalt par le nickel entraîne des diminutions des paramètres et le volume de la maille. la solubilité atteinte du nickel dans le réseau de la cobaltite de strontium avoisine 30%.
- ☑ Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ pour différentes températures (650°C - 1050°C) réalisés montrent que les bandes liées au groupement carbonate et la spinelle Co_3O_4 ont complètement disparues à 950°C . La bande observée vers 580 cm^{-1} correspond à la vibration valence qui indique la formation de la liaison Co-O pour toutes les compositions confirmant la formation de la structure pérovskite.

Conclusion générale

- ☑ La morphologie des surfaces des oxydes est visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies MEB de $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), après calcination montrent une morphologie de surface presque semblable pour les échantillons. Les particules sont de tailles moyennes et partiellement agglomérée.

Nous avons étudié, dans la seconde partie, l'effet de la substitution du cobalt par le nickel dans les oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), sur les propriétés électriques et le comportement électrochimique de ces électrodes. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- ☑ Les mesures électriques montrent que la conductivité augmente avec l'augmentation de la composition en nickel. La conductivité maximale a été observée sur l'échantillon à degré de substitution $x=0.3$. Ceci est probablement relié à la présence d'un mélange d'oxydes du à la substitution du cobalt par le nickel induisant du Co^{4+} dans la structure pérovskite. La diminution observée de la conductivité dans l'échantillon dopé à 40 % en nickel est en accord avec la solubilité du nickel dans le réseau de la cobaltite.
- ☑ L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons vis-à-vis de l'oxydation du milieu méthanol et l'évolution de l'oxygène montre que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grandes que le taux de dopant nickel est élevé et les meilleures valeurs de densités de courant obtenues sont celles de l'échantillon à degré de substitution $x=0.3$.

Enfin tous ces résultats que nous venons de vous présenter, nous laisse envisager comme perspectives pour nos travaux, de poursuivre notre étude par d'autres mesures telle que la spectroscopie d'impédance, l'activité photocatalytique, et éventuellement voir l'effet de la substitution du strontium et du cobalt par d'autres cations ainsi que l'influence des conditions de synthèse.

Résumé

Les oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), de type pérovskite ont été préparés par la méthode sol-gel pour déterminer l'effet de la substitution de cobalt par le nickel sur les propriétés de l'oxyde. Les analyses par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle et thermogravimétrie, spectroscopie infrarouge, indiquent que la phase rhomboédrique pure a été obtenue à 950°C , et la solubilité du nickel dans $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ est de 30%. Les micrographies MEB de $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), après calcination montrent une morphologie de surface presque semblable pour tous les échantillons. Les mesures électriques montrent que la conductivité augmente avec l'augmentation de la composition en nickel et atteint un maximum de 19 S cm^{-1} pour $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ à 300°C . L'étude de comportement électrochimique montre que l'activité catalytique est fortement dépendante de la teneur en nickel. Les meilleures performances ont été atteintes avec l'électrode $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$.

Mots-clés : Oxydes pérovskites, Sol-Gel, diffraction des rayons X, Analyse thermique, conductivité électrique, propriétés électrochimiques.

Abstract

The effect of partial substitution of cobalt by nickel in perovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) oxides was studied. The analysis of these materials using X-ray diffraction, thermogravimetric and differential thermal analysis, Fourier transform infrared spectroscopy indicate that rhomboedral phase was obtained at 950°C and the solubility limit of nickel is 30%. Scanning electron microscopy micrographs of all calcined samples show that area morphology is similar. Electrical conductivity measurements show that the conductivity increases with increasing nickel substitution and reaches a maximum of 19 S cm^{-1} for the composition $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ at 300°C . The electrochemical measurements indicate that the catalytic activity is strongly influenced by nickel doping. The highest electrode performance is achieved with $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ electrode.

Key-words: Perovskites oxides, sol-gel, X-ray diffraction, thermal analysis, electrical conductivity, electrochemical properties.

ملخص:

الإكاسيد $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$)، من نوع البيروفسكيت، تم تحضيرهم بطريقة محلول-هلامي من أجل تحديد اثر استبدال الكوبالت بالنيكل على خصائص هذا الأكسيد، الفحص بواسطة انعكاس الأشعة السينية، التحليل الحراري و التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء يشير الى تكون الطور النقي rhomboédrique في 950°C ، و انحلال النيكل في $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ بنسبة 30 بالمائة. صور المجهر الإلكتروني للعينات بعد التكليل تظهر شكل متقارب لسطح جميع العينات. القياسات الكهربائية تظهر زيادة الناقلية مع زيادة النيكل في الهيكل. قيمة الناقلية العظمى 19 S/cm من أجل $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ في 300°C . دراسة السلوك الكهروكيميائية تؤكد ان النشاط التحفيزي يتأثر بشكل كبير مع زيادة تركيز النيكل. افضل اداء تم التوصل اليه مع الإلكترود $\text{SrCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$.

الكلمات المفتاحية :

أكسيد البيروفسكيت، طريقة محلول-هلامي، انعكاس الأشعة السينية، التحليل الحراري الناقلية الإلكترونية الخصائص الكهروكيميائية

