

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 et de la technologie

Département : Chimie industrielle

Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة

جامعة محمد خيضر بسكرة

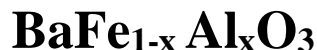
كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: كيمياء صناعية

المرجع: .....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de  
**Doctorat en sciences: Chimie industrielle**  
**Option : Génie chimique**

**Etude physicochimique des oxydes mixtes**



Présentée par :

**Fodil Hanane**

Soutenue publiquement le 01/12 /2016

**Devant le jury composé de :**

<b>Omari Mahmoud</b>	<b>Professeur</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Université de Biskra</b>
<b>Barkat Djamel</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>	<b>Université de Biskra</b>
<b>Belaidi Salah</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Biskra</b>
<b>Dibi Amar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Batna</b>
<b>Lanez Touhami</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université El-Oued</b>
<b>Ouahrani Mohamed Ridha</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université El-Oued</b>



## 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 **Belaidi Salah**, professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu jugé ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Lanez Touhami**, professeur à l'université d'El-Oued, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens à remercier Monsieur **Ouahrani Mohamed Ridh**, professeur à l'université d'El-Oued, pour avoir accepté notre invitation à participer à ce jury.

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.



## *Sommaire*

Liste de symbole	1
Liste des figures	2
Liste des tableaux	5
<b><i>Introduction générale</i></b>	
Introduction générale	6
Référence	9
<b><i>Chapitre I : Etude bibliographique</i></b>	
I. Oxydes mixtes multifonctionnels de type pérovskite	11
I. 1- Introduction	11
I - 2 Symétrie et propriétés	11
I. 3- Structure des pérovskites	13
I. 3.1- Symétrie idéale cubique	13
I.3.2- Symétrie déformée	15
I.3.3- Pérovskite non-stœchiométrique	18
I.3.3.1- Lacune et/ou excès de l'oxygène	18
I.3.3.2- Lacunes cationiques	20
I.3.3.3- Mélange de phases	20
1.4- Ferrite de barium $BaFeO_3$	20
I.5- Défauts	21
I.5.1- Définition	21
I.5.2- Défauts ponctuels	21
I.5.3- Types des défauts ponctuels	22
I.5.3.1- Les défauts intrinsèques (défaut naturel)	22
I.5.3.2- Défaut de Fränkel	22
I.5.3.3- Défaut de Schottky	23

I.5.3.4-Défaut extrinsèque	23
I.5.3.5- Défauts électrique	24
I.6 - Applications des pérovskites	24
I.6.1 Les piles à combustible : P.A.Cs	25
I.6.2 Aspects fondamentaux et perspectives	25
I.6.3 Les piles à combustible à oxyde solide (S.O.F.Cs)	27
I.6.3.2 Principe de fonctionnement	29
I.6.4. Propriétés requises et matériaux classiquement utilisés	31
I.6.4.1 L'électrolyte	31
I.6.4.2 L'anode	31
I.6.4.3 La cathode	32
I.6.4.4 Les interconnecteurs	32
I.6.4.5 Avantages et limitations des S.O.F.Cs	33
I.7.Références	36
<b><i>CHAPITRE II: Méthodes de synthèse et de caractérisation</i></b>	
II-Introduction	40
II.1 - Méthodes de synthèse des pérovskites	41
II.1.1- Voies solide – solide	41
II.1.1.1- Méthode céramique	41
I.1.1.2- Broyage réactif	42
II.1.1.3- Micro-ondes	42
II.1.2- Voies Liquide – solide	42
II.1.2.1- Evaporation à sec	42
II.1.2.2- Séchage à froid	43
II.1.2.3 Séchage par atomisation	43
II.1.2.4- Co-précipitation	44
II.1.2.5- Hydrolyse par flamme	45

II.1.2.6- Méthodes par auto-combustion	45
II.1.2.7- Complexation par l'acide citrique (sol-gel)	45
II.1.2.7.1- Les avantages du procédé sol-gel	47
II.2- Caractérisation des pérovskites	47
II.2.1- Analyse thermique (ATG-ATD)	48
II.2.2- Spectrométrie Infra-Rouge (IR)	49
II.2.3-Diffraction des Rayons X (DRX)	50
II.2.3.1. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres	50
II.2.3.2. Principe d'obtention des spectres	51
II.2.3.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites	54
II.2.4- Mesure de surface spécifique par la méthode BET	56
II.2.5.1- Appareillage	57
II.2.5.2- Contrastes	58
II.2.6- Techniques électrochimiques expérimentales utilisées	59
II.2.6.1- Montage expérimental	59
II.2.6.1. 1-La cellule électrochimique de mesure	59
II.2.6.1. 2-Les électrodes	59
II.2.7- Techniques électrochimiques utilisées :	61
II.2.7.1-Etude par voltammétrie cyclique à Balayage	61
II.2.7.2. -Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques:	62
II.2.8-Analyse Granulométrique	63
II.2.9- Mesure de conductivité électrique	64
II.2.9.1- Principe de la conductivité	64
II.2.9.2- Méthode de mesure	64
II.3.Références	68
<b><i>Chapitre III: Résultats et discussions</i></b>	
III.1. Introduction	72

III.2. Préparation de l'oxyde $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) par voie sol-gel	73
III.3. Caractérisations physico-chimique des oxydes $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$	74
III.3.1. Analyse thermique (T.G – D.T.G)	74
III.3.2. Analyses par diffraction des rayons X	76
III.3.2.1. Détermination des paramètres de maille	76
III.3.2.2. Détermination de la taille des cristallites	79
III.3.2.3. Analyse par diffraction X en fonction de la température de calcination	80
III.3.3. Spectroscopie infrarouge du précurseur et de l'oxyde $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$ :	84
III.3.4. Analyse granulométrique	87
III.3.5- Morphologie et surface spécifique des oxydes	90
III.3.6. Etude Electrochimique	94
III.3.6.1. Etude par voltammétrie cyclique à balayage	94
1. Les voltammogrammes cycliques dans la solution KOH (1M)	95
2. Effet de taux de l'aluminium sur la densité de courant dans le milieu KOH (1M)	97
3. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et $CH_3OH$ (1M)	100
4. Effet de taux d'aluminium sur la densité de courant dans le mélanges des solutions KOH (1M) et $CH_3OH$ (1M)	104
5. La variation du courant (pic anodique) en fonction de la racine carré de la vitesse dans le mélanges des solutions KOH (1M) et $CH_3OH$ (1M)	107
6. Cinétique des courbes de polarisation	108
III.3.7. La conductivité Electrique	110
III.4.Références	113
<b>Conclusion générale</b>	117



## Liste de symboles

<b>Abréviations</b>	<b>Définitions</b>
$\Delta E$	iconicité des liaisons anions- cations
$\sigma$	Conductivités
$V_{o..}$	lacune d'oxygène
$\beta k$	largeur du rectangle
$S (cm^2)$	surface de l'échantillon
$\Phi(cm).$	Diamètre de l'échantillon
$\theta(^{\circ})$	Angle de Bragg
$\lambda (\text{Å})$	Longueur d'onde du rayonnement en
$F(96500 C/ mole)$	Faraday constante
$C (mol.cm^{-3})$	concentration (mol /ml)
$n(\text{molécule/courant})$	nombre d'électrons transférer
$Q$	quantité totale d'électricité
$KOH$	hydroxyde potassium
$S_{BET}$	surface spécifique
$CH_3OH$	Méthanol
$CV$	voltammétrie cyclique
$V_b$	vitesse de balayage
$LaCrO_3$	oxyde de chromite de lanthane
$ABO_3$	oxydes type pérovskite
$A.T.G$	analyse thermogravimétrique
$A.T.D$	analyse thermique différentielle
$d (hkl)$	distance entre les plans réticulaires
$a, b, c$	paramètre de maille de la structure pérovskite
$V (\text{Å}^3)$	Volume de maille
$\alpha, \beta \text{ et } \gamma$	angles formés
$D$	Taille moyenne des Cristallites nm
$RX$	Diffraction des rayons X
$IR$	Spectroscopie Infrarouge
$MEB$	microscopie électronique à balayage
$S(cm^2)$	Surface de l'échantillon
$Hg/HgO$	électrode de mercure
$V_b (mV/s)$	vitesses de balayage
$E_{pa} (V)$	potentiel du pic anodique
$I_a (mA)$	intensité de courant
$\Delta H_{el}^{\# \circ}$	enthalpie standard électrochimie d'activation
$AFC$	Alcaline Fuel
$PEMFC$	Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell
$PAFC$	phosphoric acid
$MCFC$	Molten Carbonat Fuel
$SOFC$	Solid Oxide Fuel Cell

## Liste des figures

### *Chapitre I*

**Figure I.1.** Classes cristallines et propriétés électriques.

**Figure I.1.** Classes cristallines et propriétés électriques.

**Figure I.3 :** Tableau périodique des éléments connus pour être stables dans les positions A, B (cation) et/ou X (anion) dans la structure pérovskite.

**Figure I.4:** structure cubique (• B, • O et • A)

**Figure I.5:** Pnma, structure orthorhombique. (• B, • O et • A)

**Figure I.6:** R3c, structure rhomboédrique. (• B, • O et • A)

**Figure I.7.** P63cm structure hexagonal (• B, • O et • A).

**Figure I.8.** Diagramme de phase pour le système BaFeO<sub>3-δ</sub> : le teneur en oxygène en fonction du rapport  $\bar{h} / h$  dans le système BaFeO<sub>3-δ</sub>

**Figure I.9.** Schéma des défauts ponctuels

**Figure I.10.** Schéma présente le défaut de Fränkel dans un cristal ionique

**Figure I.11.** Schéma présente de défaut de Schottky dans un cristal ionique.

**Figure. I.12.** Représentation schématique d'une pile à combustible

**Figure I.13.** Cellule élémentaire d'une S.O.F.C.

**Figure I.14.** Représentation des trois principales technologies de conception et d'assemblage des S.O.F.Cs :a) architecture tubulaire, b) architecture planaire et c) architecture monolithique.

**Figure I.15.** Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC

### *Chapitre II*

**Figure II.1 :** Appareil d'analyse thermique «Schimadzu».

**Figure II.2:** spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S

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

**Figure II. 4:** Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano

**Figure II.5:** diffractomètre de type BRUKER D8

**Figure II. 6:** représentation schématique d'une raie de diffraction

**Figure II.7** Appareil d'analyse BET Quantachrome

**Figure II.8** Microscope électronique à balayage ESEM-FEI Quanta 600 FEG

**Figure II.9 :** Voltalab 40 PGZ 301

**Figure II.10:** allure générale d'un voltampérogramme

**Figure II.11:** Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système

**Figure II.12 :** granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

**Figure II.13 :** Description schématique de la méthode des 4 pointes

**Figure II.14. (a) :** Cas de l'échantillon épaisse :  $e \gg d$

**Figure II.14 (b) :** Cas de la couche mince :  $e \ll d$

**Figure II.15 :** Système de mesure de la conductivité

### *Chapitre III*

**Figure III.1 :** Les différentes étapes de synthèse sol-gel

**Figure III.2:** courbe thermogravimétrie et différentielle de l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

**Figure III.3 :** Spectres de diffraction au rayon X des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

**Figure III.4:** Evolution de position de pics 110

**Figure III.5:** Evolution du volume en fonction du taux d'aluminium.

**Figure III.6:** Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de L'Aluminium

**Figure III.7 :** Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  calciné à différentes températures (c)  $\text{BaCO}_3$ , (s)  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , (p) phase hexagonale, (B) phase rhombohedral.

**Figure III.8 :** Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température pour l'échantillon  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

**Figure III.9 :** Evolution de  $\log(D)$  en fonction de l'inverse de la température  $1000/T$ .

**Figure III.10:** spectres d'absorption infrarouge de  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  à différentes températures

**Figure III.11:** spectres d'absorption infrarouge des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

**Figure III.12 :** Distribution granulométrique de l'oxyde de  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

**Figure III.13 :** Distribution granulométrique de l'oxyde de  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ .

**Figure III.14 :** Distribution granulométrique de l'oxyde de  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

**Figure III.15 :** Morphologie par MEB des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  (a) :  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ , (b) :  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , (c) :  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , (d) :  $\text{BaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$

**Figure III.16 :** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le milieu  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ .

**Figure III.17 :** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le milieu  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ .

**Figure III.18 :** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le milieu  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ .

**Figure III.19 :** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le milieu  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$ .

**Figure III.20:** Voltammogrammes relatifs à l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le milieu  $\text{KOH}$  (1M) et  $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

**Figure III.21:** Voltammogrammes relatifs à l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le milieu  $\text{KOH}$  (1M) et  $V = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

**Figure III.22:** Voltammogrammes relatifs à l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le milieu  $\text{KOH}$  (1M) et  $V = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

**Figure III.23:** Voltammogrammes relatifs à l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le milieu  $\text{KOH}$  (1M) et  $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$

**Figure III.24:** Voltammogrammes relatifs à l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le milieu  $\text{KOH}$  (1M) et  $V = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

**Figure III.25:** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  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 cyclique de l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

**Figure III.27:** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

**Figure III.28:** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

**Figure III.29:** Voltammogrammes cyclique des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ , et  $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

**Figure III.30:** Voltammogrammes cyclique des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ , et  $V = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

**Figure III.31:** Voltammogrammes cyclique des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ , et  $V = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

**Figure III.32:** Voltammogrammes cyclique des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ , et  $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$

**Figure III.33:** Voltammogrammes cyclique des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ , et  $V = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

**Figure III.34:** 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.35:** Courbe de polarisation anodique des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

**Figure III.36 :** Evolution de la conductivité des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  en fonction de la température.

**Figure III.37 :** Evolution de  $\text{Ln}(\sigma)$  en fonction de l'inverse de la température  $1000/T$ .

## Liste des tableaux

### Chapitre I

**Tableau I.1 :** Des exemples de structure pérovskite

**Tableau I.2.** Les différents types de pile à combustible

### Chapitre III

**Tableau III.1 :** Les paramètres de la maille des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

**Tableau III .2 :** Taille moyenne des échantillons  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

**Tableau III.3:** Taille moyenne des échantillons  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  a différentes températures.

**Tableau III.4:** Analyse des répartitions de taille des oxydes de départ

**Tableau III.5 :** Surface spécifique des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  calcinée à 850 °C

**Tableau III.6:** Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.

**Tableau III.7:** Paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde pour la vitesse de balayage ( $V = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ ) dans le mélange de KOH (1M) et  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1M).

# **Introduction générale**

### **Introduction générale**

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de développer des propriétés Physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes simples et mixtes [1]. La catalyse par ces matériaux est un domaine important pour le développement de catalyseurs hétérogènes utilisés dans diverses applications. Les oxydes de métaux de transition et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel [2,3].

La méthode de préparation des oxydes est un paramètre clef pour la structure finale de ces matériaux. Il existe plusieurs méthodes pour les préparer à savoir la méthode sol-gel, la méthode de précipitation (coprécipitation), la méthode d'imprégnation et la méthode hydrothermale. En général, les oxydes sont préparés le plus souvent par des réactions de précipitation en phase aqueuse. Ces procédés sont peu coûteux en terme de réactifs et de techniques utilisées, mais ne permettent pas un contrôle fin des cinétiques réactionnelles et donc du matériau obtenu. Le procédé sol-gel est parmi les méthodes les plus utilisées à cause de la bonne dispersion et de l'excellente homogénéité des produits obtenus [4].

La préparation des oxydes mixtes peut être contrôlée en agissant sur différents paramètres : nature des réactifs utilisés (le plus souvent de type alcoolates) et du solvant (alcool, eau, ...), ajout de réactifs structurants ("template"), contrôle des paramètres intensifs (pH, température, fractions molaires, ...) et extensifs (en particulier, importance du rapport surface / volume). L'étude de la structure, la composition, la connaissance de la taille des particules, leur morphologie, leur porosité, ... ont une influence directe sur la compréhension et la prédiction du comportement de ces solides sous diverses conditions, voire élargir leur domaine d'utilisation [5,6]. Associées à la filière hydrogène, les piles à combustible sont considérées comme des technologies prometteuses dans une perspective de développement durable. Ces systèmes, qui permettent de convertir l'énergie chimique en énergie électrique, connaissent actuellement un développement important afin de les amener à un niveau de performance et de coût acceptable[4]. Parmi les différents types de piles à combustible, les piles à oxyde électrolyte solide (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC), de par leur rendement global élevé et leur capacité à fonctionner avec différents combustibles, sont principalement envisagées pour la production décentralisée d'électricité et la cogénération à usage domestique. Les SOFC fonctionnent classiquement à hautes températures (900°C-1000°C) afin d'obtenir une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte communément utilisé, la zircone



yttriée. Ces hautes températures impliquent l'utilisation de matériaux d'interconnexion coûteux et un vieillissement prématuré de la pile et sont ainsi un frein à la commercialisation de ces systèmes. C'est pourquoi, un axe de recherche actuel vise à diminuer la température de fonctionnement vers 700°C, afin de permettre l'utilisation d'aciers inoxydables moins coûteux pour les matériaux d'interconnexion et les composants auxiliaires de la pile, et de limiter la dégradation des matériaux céramiques. Pour cela, deux solutions sont envisagées : la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte ( $\leq 15\mu\text{m}$ ) ou la recherche d'un électrolyte de nouvelle génération ayant une conductivité suffisante à 700°C [7, 8,9].

Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite,  $\text{ABO}_3$ , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [10-13]. Généralement, les ions du site A sont catalytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.) [14-18]

Les oxydes type pérovskite  $\text{ABO}_3$  ont fait l'objet d'un nombre important d'investigations s'intéressant à la combustion catalytique du méthane [15].

Ces oxydes mixtes offrent les avantages d'une activité catalytique comparable à celle des catalyseurs à base de métaux nobles, d'un prix de revient plus faible, d'une utilisation à haute température et d'une résistance à la désactivation. Parmi les matériaux prometteurs, la ferrite de barium est dotée de plusieurs de ces caractéristiques. Les recherches entreprises ont révélé que l'activité catalytique de ces solides est une fonction de plusieurs caractéristiques physico-chimiques, notamment :

- ❖ Les défauts de structure et l'écart à la stœchiométrie qui déterminent la mobilité de l'oxygène.
- ❖ La valence du fer dont le changement influence les propriétés catalytiques du solide.
- ❖ La surface spécifique qui détermine la concentration des sites actifs superficiels [19].

Notre présent travail est divisé en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives aux oxydes mixtes 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 synthèse des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) par voie sol-gel et à la caractérisation essentielle menée par analyse thermique (ATG / ATD), analyse structurale par des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge, surface spécifique (BET), puis analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).  
Ensuite une mesure électrique a l'intervalle de température entre 25 °C et 500°C.

Enfin on a étudié le comportement électrochimique des oxydes synthétisés par voltammétrie cyclique dans un domaine de potentiel est choisi entre -1.5 V et 1.5V dans les deux milieux :

- ❖ Dans la solution d'hydroxyde de potassium KOH (1M).
- ❖ Dans le mélange équimolaire comporte la solution d'hydroxyde (1M) et la solution de méthanol.

### **Bibliographie**

- [1] R.T. Baker, I.S. Metcalfe, Appl. Catal. A 126 (1995) 297.
- [2] M-F.M. Zwinkels, O. Hanssner, P-G. Menon, S-G. Jaras, Catal. Today 47 (1999) 73.
- [3] K. Huang, J. Wan, J.B. Goodenough. J. Mater. Sci. 36 (2001) 1093.
- [4] A.-L. Sauvet, J. Fouletier, J. Power. Sourc. 101 (2001) 259.
- [5] J.Sfeir, P.A.Buffet, P.Möckli, N.Xanthopoulos, J.Van herle, J. Catal. A 202(2001) 229.
- [6] P. Vernoux, E. Djurado, M. Guillodo, J. Am. Ceram. Soc. 10 (2001) 2289.
- [7] J.W. Fergus, Solid State Ionics 171 (2004) 1.
- [8] S.P. Jiang, J.P. Zhang, X.G. Zheng. J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 36.
- [9] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B 24 (2000) 193.
- [10] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, Appl. Catal. B28 (2000) 55.
- [11] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, J. Catal. B 229 (2005)459.
- [12] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.
- [13] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, Appl. Catal. B 8 (1996) 229.
- [14] K.Hilpert, R.W.Steinbrech, F.Borromand, O.Teller, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 3009.
- [15] F-C. Buciuman, F. Patcs, J.C. Menezos, T. Hahn, H-G. Lintz, Appl. Catal. B 35(2002)175.
- [16] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, Appl. Catal. A 245 (2003) 231.
- [17] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, Catal. Today 47 (1999) 155.
- [18] H. Taguchi, S.-I. Matsuura, M. Nagao, H. Kido, Physica B 270 (1999) 325.
- [19] F. Borroomand, E. Wessel, H. Bausinger, K. Hippert, Solid State Ionics 129 (2000) 251.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographie**

### I. Oxydes mixtes multifonctionnels de type pérovskite

#### I.1. Introduction

Le terme « pérovskite » a été donné par Gustav Rose en 1839 en l'honneur du minéralogiste russe Lev. A. von Perovski. Le premier minéral, correspondant à la structure spécifique des pérovskites, est l'oxyde mixte de titane et de calcium de formule  $\text{CaTiO}_3$ .

Ces oxydes possèdent une formule générale  $\text{ABX}_3$ , où A et B sont des cations et X un anion. L'élément X le plus courant est l'oxygène. Cependant, on peut également trouver à cette position un hydrure, un atome d'azote ou un halogène [1]. Sans modifier la structure pérovskite. Ainsi, dans la suite de cette thèse, nous nous concentrerons sur les pérovskites ayant une formule générale de type  $\text{ABO}_3$ . Tout en respectant certains principes développés ultérieurement, leur composition peut être très variable avec la possibilité d'incorporer des cations de tailles différentes mais aussi d'introduire au sein de la structure des lacunes cationiques et anioniques [2]. Ce panel d'éléments possibles entrant dans la structure des pérovskites permet de synthétiser ces catalyseurs en substituant partiellement les cations A et/ou B afin d'obtenir une formule générale  $(\text{A}_{1-x} \text{A}_x') (\text{B}_{1-x} \text{B}_x') \text{O}_3$ . De plus, il est possible que les cations choisis soient présents avec des degrés d'oxydation différents ou avec un état d'oxydation non-conventionnel (ex : présence de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{3+}$  dans l'oxyde mixte La-Ba-Cu [3]). Ainsi, la grande variété de composition de ces oxydes mixtes leur confère une grande diversité de propriétés physico-chimiques, lesquelles seront développées plus loin dans ce manuscrit.

#### I.2. Symétrie et propriétés

Les propriétés ferroélectriques des cristaux sont directement liées à leur symétrie et plus exactement à leur groupe ponctuel (symétrie macroscopique). La figure I.1 résume les relations entre les différentes propriétés et les symétries macroscopiques des cristaux.

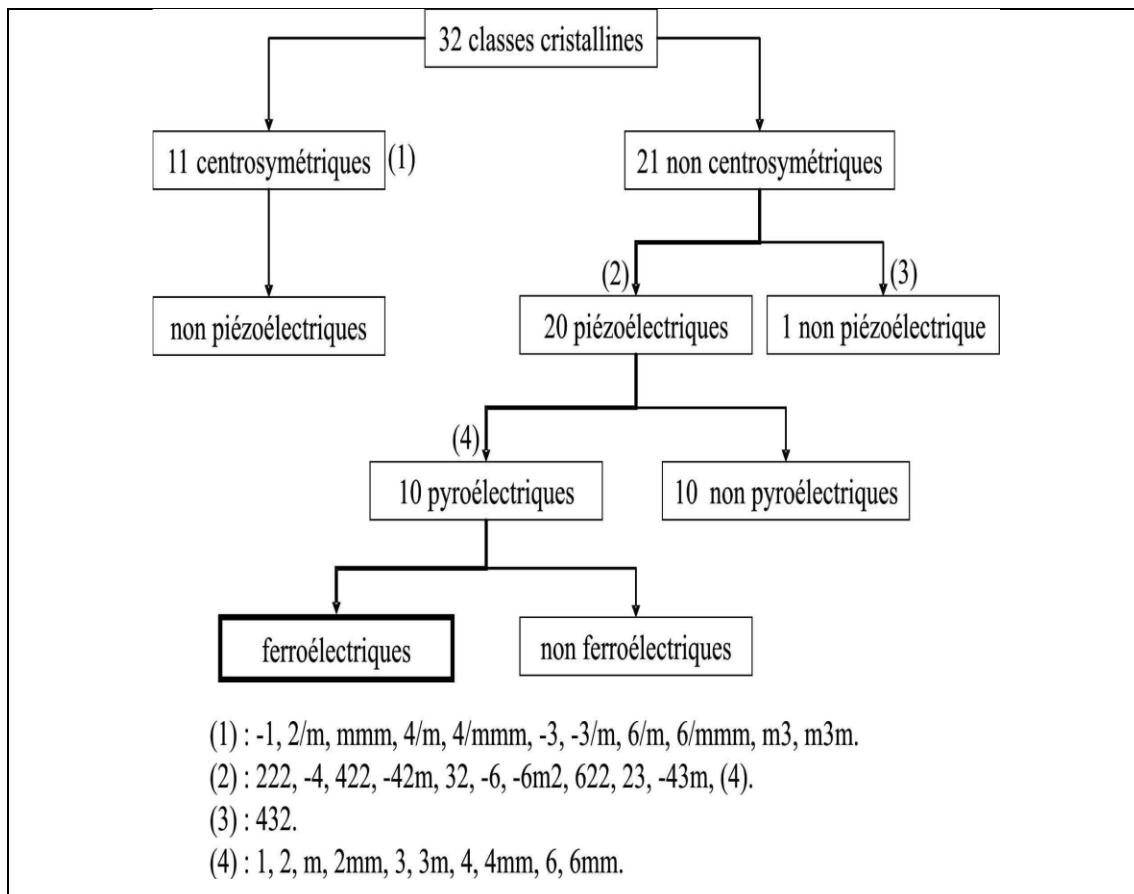


Figure I.1. Classes cristallines et propriétés électriques.

Parmi les 32 groupes ponctuels, 11 sont centrosymétriques c'est-à-dire qu'ils possèdent un centre d'inversion. Les 21 groupes restants ne possèdent pas de centre d'inversion (noncentrosymétrie) et présentent un ou plusieurs axes de symétrie particuliers. L'application d'une contrainte mécanique entraîne l'apparition de charges aux surfaces de ces cristaux (exception faite du groupe 432 pour des raisons de combinaison d'éléments de symétrie). Ce phénomène est nommé effet piézoélectrique direct. A l'inverse, l'application d'un champ électrique sur le cristal engendre une déformation de celui-ci, c'est l'effet piézoélectrique inverse.

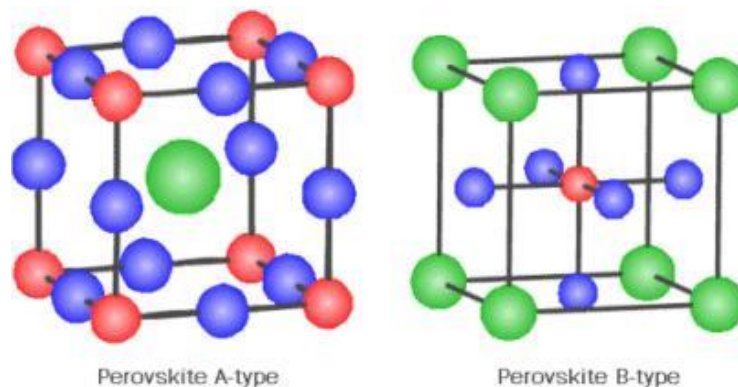
Par ailleurs, 10 de ces 20 groupes ponctuels possèdent un axe polaire unique suivant lequel il existe une polarisation spontanée PS (les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus). Celle-ci peut être exprimée soit sous la forme d'un moment dipolaire par unité de volume, soit sous la forme d'une charge par unité de surface. Par ailleurs, la polarisation spontanée dépend de la température : lors d'une variation de température, une variation des charges aux surfaces du cristal est observée. Ce phénomène se nomme effet pyroélectrique. On le caractérise par le coefficient pyroélectrique  $p = -dP_s/dT$ .

Parmi les cristaux pyroélectriques, certains peuvent voir leur polarisation spontanée s'inverser sous l'action d'un champ électrique extérieur appliqué dans le sens opposé à la polarisation spontanée du cristal. De tels cristaux sont nommés cristaux ferroélectriques.

### I.3. Structure des pérovskites

#### I.3.1. Symétrie idéale cubique

La structure d'un oxyde mixte de type pérovskite possède une symétrie idéale cubique. La maille élémentaire peut être représentée en localisant soit le cation A soit le cation B au centre de celle-ci, comme l'illustre la figure I.2. Le cation B, avec le rayon ionique le plus petit, se situe au centre d'un octaèdre  $BO_6$ , dont les sommets sont les atomes d'oxygène. Ces polyèdres sont reliés les uns aux autres par les sommets, formant ainsi des ponts B-O-B et un réseau tridimensionnel. Ce réseau 3D crée des espaces vides, des cavités où l'on retrouve le cation A. Celui-ci est donc localisé dans un espace dodécaédrique par rapport aux atomes d'oxygène. Lorsque le cation B est placé au centre de la maille élémentaire (figure I.2b), le cation A est positionné aux coins du cube de la maille élémentaire [4].



**Figure I.2.** Représentation cristallographique de pérovskite ; a) cation A au centre de la maille ; b) cation B au centre de la maille (• A, • B et • O).

Chaque atome de la structure pérovskite est en contact avec l'atome voisin. Donc, si on détermine le paramètre « a » comme longueur de la maille élémentaire, la distance entre le cation B et un oxygène est de  $a/2$ , et entre le cation A et un oxygène est de  $a/\sqrt{2}$ .

Malgré la diversité due à une formule générale très libre, les pérovskites obéissent à certaines lois qui conditionnent leur cristallisation. En 1926, Goldsmith et coll [5]. Ont défini le facteur de tolérance, qui est la première condition à remplir pour synthétiser ces oxydes mixtes. Ce facteur met en relation les rayons ioniques des deux cations et de l'oxygène, D'un point de vue thermodynamique, la stabilité de la structure dépend de deux facteurs:

- La polarisabilité ou covalence des liaisons chimiques

- Le facteur de tolérance "t" introduit par V. M. Goldschmidt [6].

Ce facteur de tolérance se traduit par la relation:

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

Où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont les rayons ioniques de A, B et O. Pour que la structure obtenue soit stable, il faut que le facteur «t» soit compris entre 0,88 et 1,09. Le facteur « t » vaut 1,058 pour BaTiO<sub>3</sub> (avec les rayons ioniques de Shannon et Prewitt).

Ce facteur exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O et renseigne sur la distorsion que subit la structure telle que la déformation, la rotation, le basculement des octaèdres ou bien la déformation du polyèdre de coordination de A liés aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons.

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

- $t > 1$  : distorsion hexagonale (ex : BaTiO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>)
- $0.95 < t < 1$  : structure cubique (ex : BaZrO<sub>3</sub>)
- $0.9 < t < 0.95$  : distorsion rhomboédrique (ex : RbTaO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>)
- $0.8 < t < 0.9$  : distorsion orthorhombique (ex : PbTiO<sub>3</sub>, GdFeO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>)

**Tableau I.1** : des exemples de structure pérovskite

Cubique	SrTiO <sub>3</sub> , BaMnO <sub>3</sub> , La <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.6</sub> CoO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> (>120°C)
Tetragonal	BaTiO <sub>3</sub> (à l'ambiante), BiAlO <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub>
Rhombohedral (trigonal)	LaAlO <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub> , LaCoO <sub>3</sub> , BaFeO <sub>3</sub>
Orthorhombique	GdFeO <sub>3</sub> , CaTiO <sub>3</sub> , LaRhO <sub>3</sub>
Monoclinique	PbSnO <sub>3</sub> , BiCrO <sub>3</sub>
Triclinique	BiMnO <sub>3</sub>

Le second paramètre à respecter pour l'obtention d'une structure cristalline de type pérovskite est l'électro-neutralité *i* (*e.* la somme des charges des cations A et B doit être contrebalancé par celle des atomes d'oxygène). L'oxygène possédant une charge -II, la somme des charges de A et de B doit être égale à +VI. Dans ces conditions, il n'existe que trois possibilités :



$A^{3+}B^{3+}$ ,  $A^{2+}B^{4+}$ , et  $A^{+}B^{5+}$ . Sur l'ensemble des travaux réalisés sur les pérovskites, les terres rares (La, Pr, Nd, Ce, Sm...) et les alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba...) sont les plus couramment employés à la place du cation A. Ce sont les métaux de transitions (Fe, Cu, Ni, Mn, Cr...) qui se localisent le plus souvent en position B. Téjuca et coll. ont établi un tableau périodique des éléments (figure I.3), où est spécifié la position dans laquelle peut se trouver un élément dans la structure cristalline de la pérovskite. Cela a mis en évidence que de nombreux éléments pouvaient se positionner, à la fois à la place du cation A et du cation B [7].

A X H																			A X H	He				
A B	Li Be																		X B	X C	X N	X O	X F	Ne
A B	Na Mg																		Al	Si	P	X S	X Cl	A
A B	K Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	X Se	X Br	Kr							
A B	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	X I	Xe						
A B	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
	Fr	Ra	Ac																					
				A B	A B	A B		A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
				A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw							
				A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B

**Figure I.3 :** Tableau périodique des éléments connus pour être stables dans les positions A, B (cation) et/ou X (anion) dans la structure pérovskite.

### I.3.2. Symétrie déformée

Peu d'études menées sur les pérovskites montrent une symétrie idéale cubique, hormis les cas où le matériau est traité à très haute température [8]. Ainsi, il est démontré que la symétrie de ces oxydes est, en majorité, orthorhombique ou rhomboédrique, et, dans des cas plus rares, tétragonale ou monoclinique [9]. La symétrie idéale cubique subit des distorsions (élongation, déformation) à cause de divers paramètres (figure I.4).

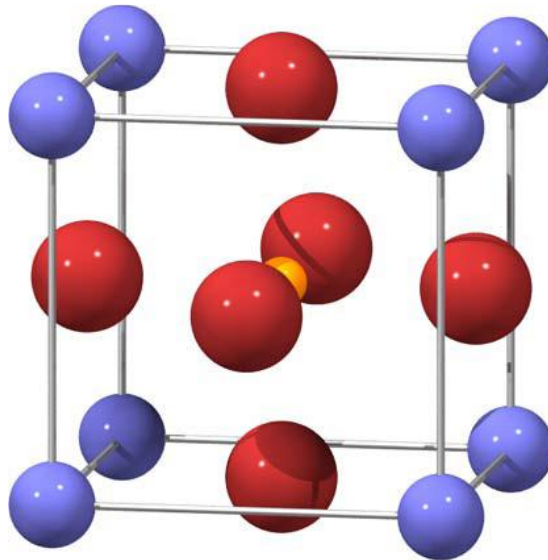


Figure I.4: structure cubique (• B, • O et • A)

Tout d'abord, le choix des cations influence la symétrie dans laquelle la pérovskite cristallise. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le fait que les rayons cationiques diffèrent, engendre des différences de valeurs du facteur de tolérance. Les valeurs prises par ce facteur donnent des informations sur la structure de l'oxyde. Si le facteur de tolérance est compris entre 0,75 et 0,9, les octaèdres  $BO_6$  s'inclinent, sans direction préférentielle, sous l'effet d'une distorsion Jahn-Teller : cela donne lieu à un système orthorhombique (figure I.5) [10].

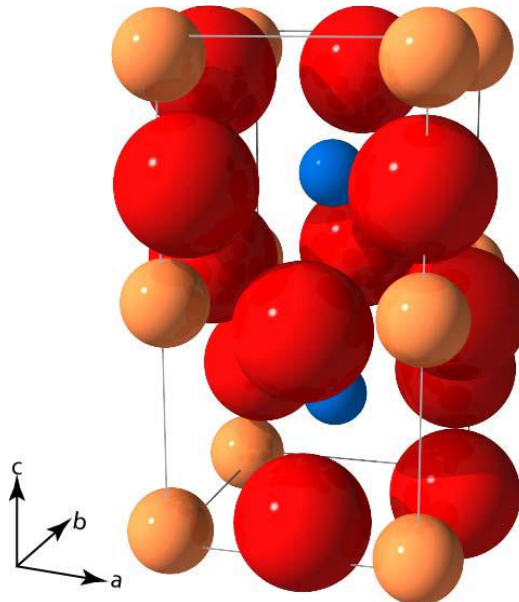


Figure I.5: Pnma, structure orthorhombique. (• B, • O et • A)

Par contre, si le facteur de tolérance est compris entre 0,9 et 1, des phénomènes d'élongation ou de contraction ont lieu. Ceci donne lieu à l'obtention d'un nouveau système géométrique rhomboédrique (figure I.6). La conséquence de ces déformations est un déplacement des anions, qui nécessitent de ce fait une maille élémentaire plus grande.

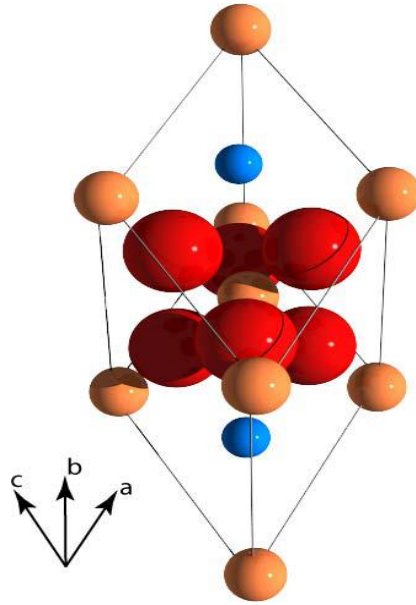


Figure I.6: R3c, structure rhomboédrique. (• B, • O et • A)

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale (figure I.7) est probablement la forme du BaTiO<sub>3</sub> ferroélectrique à température ambiante, avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$ . Dans l'isotope PbTiO<sub>3</sub>, les polyèdres TiO<sub>6</sub> sont plus tordus que dans BaTiO<sub>3</sub>, 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 [11].

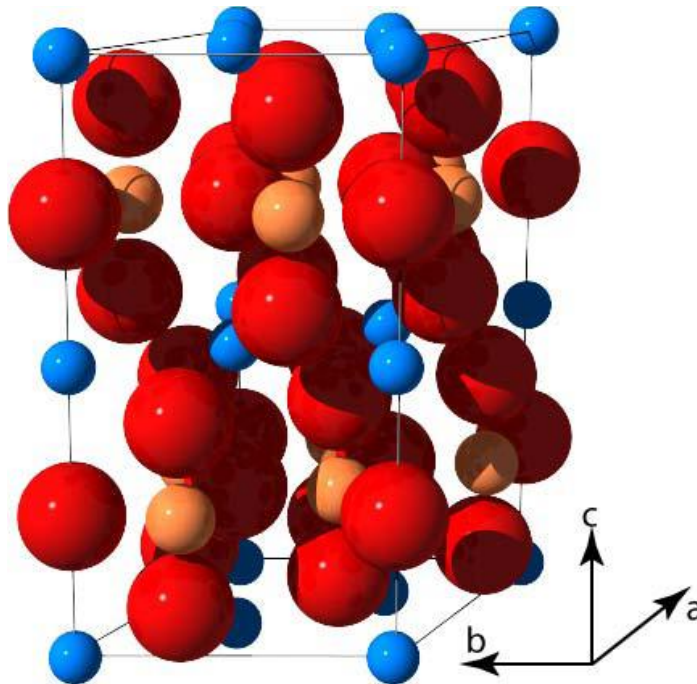


Figure I.7. P63cm structure hexagonal (• B, • O et • A).

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

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

Rhomboédrique  $\leftrightarrow$  orthorhombique  $\leftrightarrow$  tétragonale  $\leftrightarrow$  cubique

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

La température peut également jouer un rôle sur la structure des pérovskites car elle influe sur les vibrations des atomes et sur les distances avec leurs voisins. L'exemple type est le besoin de porter à très haute température un échantillon pour atteindre une symétrie idéale cubique, accessible dans la plupart des cas.

Un même cation possédant deux degrés d'oxydation différents au sein de la structure peut aussi être responsable de la déformation de la structure. Dans leurs travaux sur la manganite  $\text{LaMnO}_3$ , Porta et coll [12]. Ont prouvé l'existence de structures différentes orthorhombique et rhomboédrique selon le rapport  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ . L'excès de  $\text{Mn}^{4+}$  mène à la cristallisation de la pérovskite dans le système rhomboédrique.

Il existe des structures type pérovskite possédant un déficit ou un excès en oxygène générant également une déformation de la structure. Cet aspect va être abordé plus spécifiquement dans la partie suivante.

### I.3.3. Pérovskite non-stœchiométrique

Il existe trois phénomènes pouvant être responsable de la non-stœchiométrie dans les pérovskites : des lacunes de cations et/ou l'excès d'anions et des lacunes de l'anion, plus précisément de l'oxygène.

#### I.3.3.1. Lacune et/ou excès de l'oxygène

On parle de non-stœchiométrie des pérovskites due à l'oxygène lorsque celui-ci ne compense pas ou surcompense les charges apportées par les cations. La sous-stœchiométrie de l'oxygène dans la structure, créée par la présence de lacunes d'oxygène, est le type de pérovskite non-

stœchiométrique le plus répandu. Celles-ci ont une formule générale de type  $ABO_{3-\delta}$ . Ce type de lacune est principalement obtenu lorsqu'il y a incorporation dans la structure cristalline, par substitution d'un des cations, d'un élément possédant un degré d'oxydation inférieur à celui qu'il substitue, par exemple le  $La^{3+}$  est substitué par du  $Sr^{2+}$  ou le  $Fe^{3+}$  par du  $Cu^{2+}$ . Cette différence de charges positives forme des sites vacants en position A et/ou B. Afin de préserver l'électroneutralité de la structure, des lacunes d'oxygène vont être créées. Ce type de défaut dans la structure est responsable de certaines propriétés des pérovskites, telles que le transport ionique, électronique, et une activité catalytique élevée.

De nombreux travaux se sont portés sur les pérovskites de type manganites en raison de leurs propriétés catalytiques. Dans les travaux de Mc Carthy et coll., une série d'oxydes à base de manganèse et de terres rares, ayant une formule générale  $AMnO_3$ , où A = Nd à Lu, a été préparée [13]. Les auteurs ont conclu que le manganèse était présent sous deux degrés d'oxydation différents,  $Mn^{+3}$  et  $Mn^{+2}$ . Quelle que soit la teneur en  $Mn^{2+}$  présent dans la structure, cette espèce est la cause de l'apparition de lacunes en oxygène.

Les pérovskites non-stœchiométriques présentant un excès d'oxygène sont moins répandues que les pérovskites sous-stœchiométriques discutées préalablement. Ces matériaux ne sont pas communs car l'introduction d'oxygène interstitiel dans la structure pérovskite est thermodynamiquement défavorable.

L'exemple le plus représentatif de ce type de composés est étrangement composé des mêmes atomes que pour les pérovskites avec des lacunes anioniques, c'est-à-dire le  $LaMnO_{3+\delta}$ . Grâce à la diffraction de neutrons, Todfield et coll [14]. Ont pu déterminer la valeur de  $\delta$  pour une pérovskite préparée par calcination de  $LaO$  et  $MnO_2$  à  $1200^\circ C$ , qui est de 0,12. Cette valeur a également été retrouvée par Voorhoeve et coll. [15], Vogle et coll. [16] et, plus récemment, par Pactas et coll. [17]

Levasseur, [18] Royer, [19] et Najjar. [20] ont aussi travaillé sur des manganites et ont trouvé une valeur comprise entre 0,15 et 0,17 par titration Redox, [21] donnant ainsi une formule générale  $LaMnO_{3,15}$  ou  $LaMnO_{3,17}$ . La sur-stœchiométrie est le résultat de la présence d'ions  $Mn^{4+}$  au sein de la structure pérovskite ; l'hypothèse étant que l'espèce  $Mn^{4+}$  soit créée lors de la calcination sous air. Todfield a donc pu déterminer les défauts structuraux et donner une formule normalisée sur l'oxygène :  $La_{0,94}\square_{0,06} Mn^{3+}_{0,745}Mn^{4+}_{0,235}\square_{0,02} O_3$ , où  $\square$  représente une lacune cationique. Les défauts de cation ainsi créés sont plutôt localisés sur le cation A car les octaèdres  $BO_6$  contribuent fortement à la stabilité de la structure. Ceci explique un pourcentage de lacunes du cation A d'environ 6% et un pourcentage de lacunes du cation B d'environ 2%. L'excès d'oxygène est donc lié à des lacunes des cations A et B.

### **I.3.3.2. Lacunes cationiques**

Les lacunes cationiques sont principalement attribuées à des lacunes du cation A en raison de l'importante contribution des octaèdres  $\text{BO}_6$  à la stabilité de la structure pérovskite. Ainsi, les lacunes de cation B sont très rares, mais, en position A, la structure pérovskite peut être parfaitement cristallisée. [22] Magneli et coll. [23] ont préparé des pérovskites  $\text{NaW}_x\text{O}_3$  plus communément appelées oxydes tungstène bronze avec des valeurs de  $x$  pouvant atteindre 0,33.

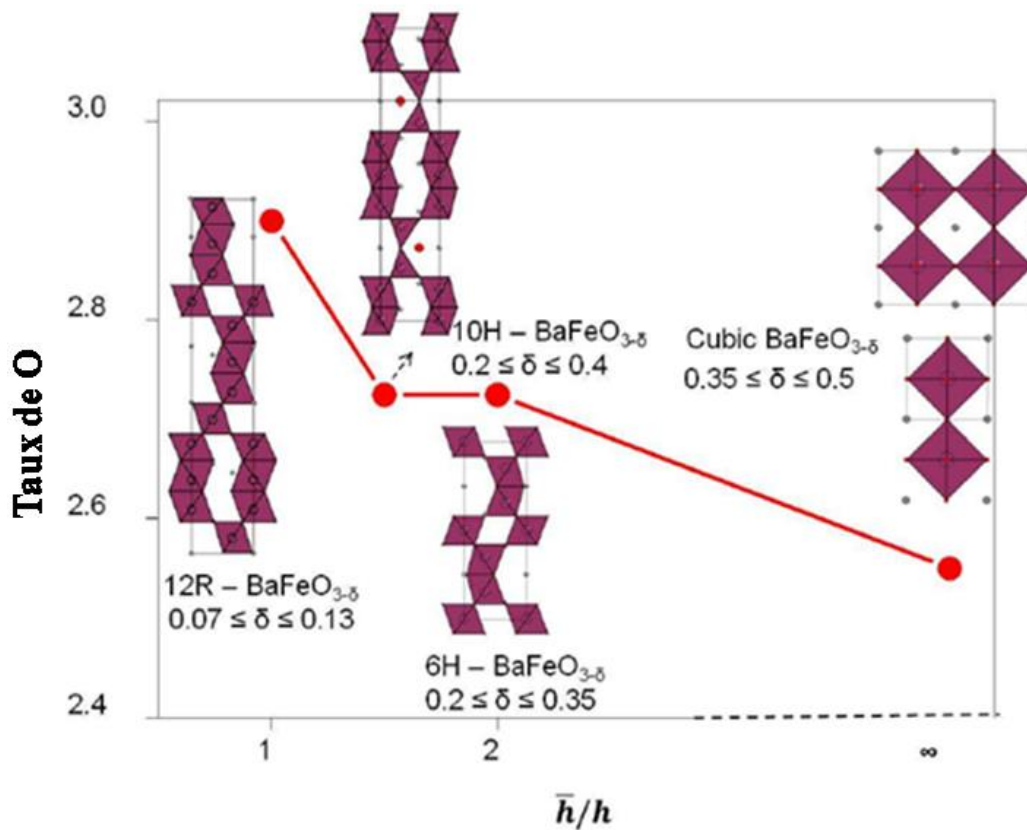
### **I.3.3.3. Mélange de phases**

Il existe également des travaux sur la synthèse de pérovskite ne respectant pas les facteurs stœchiométrique lors de la synthèse. Par exemple, Wu et coll. [24] ont synthétisé par voie citrate un solide avec des facteurs stœchiométrique de 1 et  $1-y$ , avec  $y = 0,2$  et  $0,4$ , pour les précurseurs de lanthane et de cobalt respectivement. La conséquence directe de la synthèse en sous-stœchiométrie du cobalt est la formation de la phase pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  et d'un oxyde simple de lanthane présent en excès. Cela permet d'apporter une propriété supplémentaire au catalyseur par la présence de l'oxyde simple du cation en excès. La nomenclature couramment utilisée pour ces solides biphasiques est du type  $\text{LaCo}_{1-y}\text{O}_3$ , avec  $y = 0,2$  et  $0,4$ . La synthèse d'oxydes mixtes de type  $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$  ( $0 < x < 0,35$ ) entraîne ainsi la formation de la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  et de l'oxyde simple de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [25].

## **1.4. Ferrite de barium $\text{BaFeO}_3$**

Malgré le comportement chimique similaire de cations Fe et Co, la chimie cristalline d'oxydes de Ba-Fe est différente, probablement en raison des différences importantes dans le rayon ionique entre haut spin (HS) ou bas spin (LS) conformations qui agissent en tant extra-paramètres. En tant que symptôme, aucune structure de type  $2\text{H-BaTiO}_{3-\delta}$  a été rapporté [26]. En général, dans ce système, les défauts d'oxygène montrent une plus grande tendance à la commande, considérant la transition progressive du  $6\text{H-BiFeO}_{3-\delta}$  (petites valeurs  $\delta$ ) à la distorsion monoclinique [27]. Des phases déficientes cubiques intermédiaires ont été rapportées pour  $0,44 \leq \delta \leq 0,5$ , mais leur stabilisation comprend la synthèse méticuleuse, utilisant fortement (réactifs) précurseurs et un contrôle sévère des cycles de chauffage / refroidissement sous atmosphères particulières de travail. Dans une gamme de  $\delta$  entre 0.2-0.4. La 6H hexagonal polytype existe. Tandis qu'après chauffage sous oxygène, pour  $0,07 \leq \delta \leq 0,13$ , un 12H polytype est prédominant [28,29].





**Figure I.8.** Diagramme de phase pour le système BaFeO<sub>3-δ</sub>: le teneur en oxygène en fonction du rapport  $\bar{h} / h$  dans le système BaFeO<sub>3-δ</sub>

## I.5. Défauts

### I.5.1. Définition

Un défaut dans un solide est un phénomène perturbant la répétition 3D et triplement périodique de tous ses constituants selon les translations du réseau, tous en respectant l'électronéutralité de façon absolue. [30]

### I.5.2. Défauts ponctuels

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

Les défauts ponctuels (Figure 8) sont les impuretés chimiques, les sites vacants du réseau (lacune) et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (atome interstitiel).

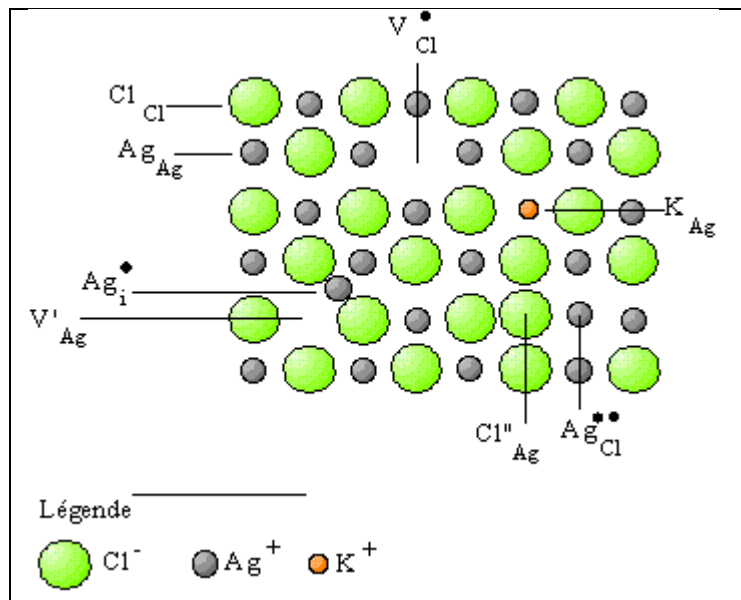


Figure I.9. Schéma des défauts ponctuels

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

On distingue les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques.

#### I.5.3.1. Les défauts intrinsèques (défaut naturel)

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

On peut avoir deux types de défauts intrinsèques associés, soit que la création d'un défaut entraîne l'autre, par exemple, un atome se met en auto substitution et laisse une lacune, soit que les défauts s'attirent et s'associent car ils sont plus stables. [31]

Thermodynamiquement nécessaire à l'existence d'une phase non stœchiométrique, peuvent s'accompagner ou non de non stœchiométrie dans un solide ionocovalent.

#### I.5.3.2. Défaut de Fränkel

Défaut naturel ponctuel, caractérisé par la formation d'une lacune dans un sous-réseau par départ d'un atome et localisation de ce dernier en position interstitielle.

Le défaut naturel de Fränkel (figure I.9) correspond à une concentration différente des lacunes et des ions interstitiels relatif à chaque sous réseau.



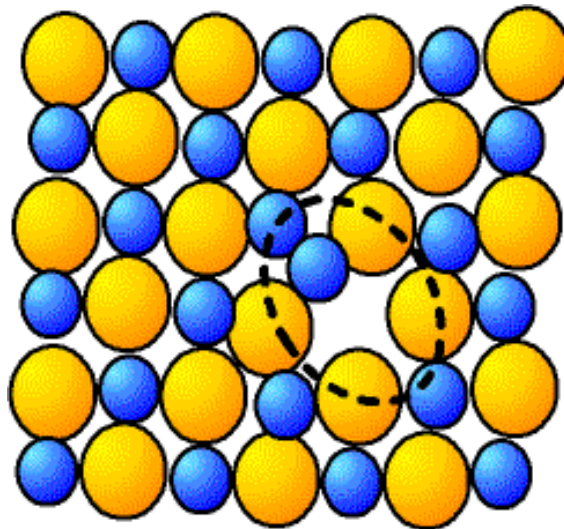


Figure I.10. Schéma présente le défaut de Fränkel dans un cristal ionique

### I.5.3.3. Défaut de Schottky

Défaut naturel ponctuel, entrainant la création simultanée de lacune dans les deux sous réseaux d'une phase ionocovalente en accord avec la formule chimique du composé.

Le défaut naturel de Schottky (figure I.10) pour un composé MX correspond à une concentration identique des lacunes cationique et anioniques.

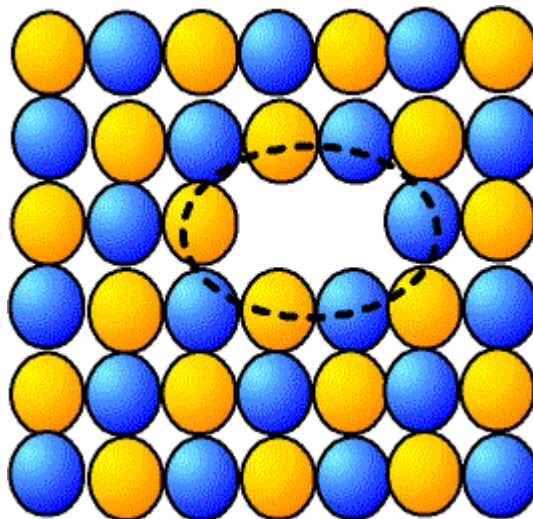


Figure I.11. Schéma présente de défaut de Schottky dans un cristal ionique.

**I.5.3.4. Défaut extrinsèque** (défaut provoqué, induit par l'expérimentateur, n'est pas thermodynamiquement nécessaire).

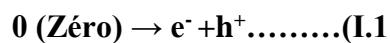
Un défaut extrinsèque n'entraîne pas d'écart à la stœchiométrie dans un métal pur ou une solution solide métallique. [32]

On peut introduire des lacunes dans un cristal par dopage avec une impureté choisie, par exemple si on ajoute du  $\text{CaCl}_2$  dans un cristal de  $\text{NaCl}$ , chaque ion  $\text{Ca}^{+2}$  remplace deux ions  $\text{Na}^+$  afin de conserver la neutralité électrique et il se forme une lacune cationique. Les lacunes ainsi créées sont des lacunes extrinsèques. Un exemple important que l'on rencontrera plus loin est celui de la zircone,  $\text{ZrO}_2$  cette structure peut être stabilisée par dopage avec  $\text{CaO}$ , les ions  $\text{Ca}^{+2}$  remplaçant les ions  $\text{Zr}$ , (IV) dans le réseau. La compensation de charge est effectuée par la création de lacunes anioniques dans la sous- réseau de l'oxygène. [33]

### I.5.3.5. Défauts électrique

Comment les électrons peuvent, ils être considérés comme des défauts?

La bande de valence était totalement pleine et la bande de conduction totalement vide, mais ceci n'est valable qu'à zéro absolu, comme dans le cas des atomes, l'agitation thermique excite les électrons pour leur permettre d'atteindre des états énergétiques, plus élevés situés dans la B.C. Là, un grand nombre d'états vides peuvent accueillir ces électrons qui, soumis à un champ électrique, participent à la conduction. Les états de la B.V vides de leurs électrons participent à la conduction. Entant que trous (représentés par «h » = hole). La réaction de formation de ces paires électrons – trous, par agitation thermique ou à partir d'une excitation optique  $h\nu > E_g$  s'écrit : [34]



### I.6. Applications des pérovskites

Les pérovskites présentent un grand intérêt scientifique comme le souligne le nombre de publications associées à cette famille de matériaux depuis une dizaine d'années (supérieur à 2000/an sur les cinq dernières années). La formule générale très versatile des pérovskites leur conférant des propriétés très variées et les voies de synthèse étant nombreuses, les domaines d'applications de ces matériaux sont très multiples.

Elles présentent notamment une excellente propriété de conductivité, qui en font des matériaux prometteurs dans les piles à combustible [35-40] (à haute et basse température). Dans ce domaine, les pérovskites peuvent être utilisées à la fois comme électrodes ou électrolytes. L'oxyde mixte  $\text{SrTiO}_3$  a fait l'objet d'un important effort de recherche concernant son application dans les réactions de photo-catalyse, telles que la photo-oxydation du CO ou la photo-décomposition de l'eau en  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ . [41, 42] De plus, les pérovskites, et plus précisément les  $\text{LnBO}_3$ , sont stables sous atmosphère thermiques et chimiques et leurs propriétés semi-conductrices font de ces oxydes d'excellents détecteurs de gaz (CO [43],  $\text{CH}_3\text{OH}$  [44], éthanol [45]).

Néanmoins, les pérovskites sont majoritairement utilisées comme catalyseurs hétérogènes appliqués à diverses réactions chimiques.

### I.6.1. Les piles à combustible P.A.Cs

Le principe de la pile à combustible est ancien puisque c'est en 1839 que Sir William Grove construisit pour la première fois une cellule électrochimique fonctionnant avec de l'hydrogène. La pile à combustible convertit directement et en continu l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique, chaleur et eau.

L'utilisation des piles à combustible représente à l'heure actuelle une solution séduisante afin de remplacer les énergies d'origine fossile. En effet, celles-ci permettent de transformer directement l'énergie chimique provenant de la réaction entre un combustible ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,...) et un oxydant ( $O_2$ ), en énergie électrique, sans passer par l'énergie thermique et sans émission de polluants [46].

Dans un premier temps, nous présenterons les aspects fondamentaux des piles à combustible et plus particulièrement des S.O.F.Cs.

### I.6.2. Aspects fondamentaux et perspectives

Les piles à combustible sont des générateurs électrochimiques d'énergie, permettant de transformer directement l'énergie chimique provenant de la réaction (issue de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta G$ ,  $J.mole^{-1}$ ) entre un combustible ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,...) et un oxydant ( $O_2$ ), en énergie électrique sans passer par l'énergie thermique, et calorifique. La réaction électrochimique peut s'écrire [46-52]:

$$\Delta G + n.F.E_{eq} = 0 \quad (I.2)$$

Où  $\Delta G < 0$  et  $E_{eq}$  est la force électromotrice en volts de la pile à l'équilibre (c'est-à-dire à intensité de courant nulle),  $n$  est le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires (réaction de demi-pile),  $F$  est le nombre de Faraday égal à 96 500 C (quantité d'électricité associée à une mole d'électrons).

Le concept des piles à combustible date du début du 19<sup>ème</sup> siècle et fut décrit par Sir Humphrey Davy. Cependant, la paternité de ce procédé revient à Sir William Grove, avocat anglais et chercheur amateur en électrochimie, qui montra la faisabilité de ce concept en 1839, en réalisant avec succès une pile hydrogène-oxygène [53]. Ce type de convertisseur d'énergie présente le principal avantage de posséder un très bon rendement énergétique, du fait de la conversion directe de l'enthalpie libre en énergie électrique. Contrairement aux dispositifs actuels, les pertes, qui sont généralement dues aux différentes conversions nécessaires à la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, sont évitées (conversion du combustible en chaleur, de la chaleur en énergie mécanique et de l'énergie mécanique en énergie électrique).

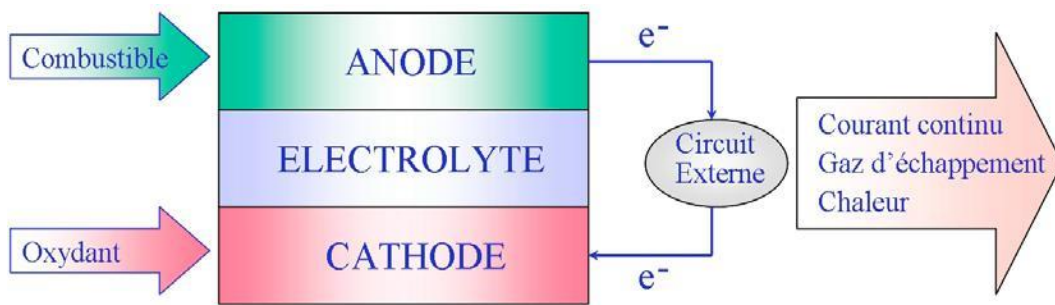


Figure. I.12. Représentation schématique d'une pile à combustible

Les éléments de base classique d'une pile à combustible sont représentés sur la (figure I.11) et consistent en un électrolyte en contact intime avec une anode (électrode négative) et une cathode (électrode positive) à structures poreuses. Le combustible (hydrogène, éthanol, méthanol, ou autre gaz fossile tel que le gaz naturel) est oxydé à l'anode, tandis que l'oxydant (oxygène ou air) est réduit à la cathode. Les réactions électrochimiques se déroulent aux points triples constitués par le gaz, l'électrolyte et les interfaces des électrodes. Les électrons circulent dans un circuit externe de l'anode vers la cathode, tandis que l'électrolyte conduit les ions de la cathode vers l'anode [46].

La pile construite par Grove était composée d'un électrolyte en acide sulfurique dilué et fonctionnait à température ambiante. La réaction entre l'hydrogène et l'oxygène produisait de l'eau et générait un courant continu. Il déclarait : « Une décharge est émise qui peut être ressentie par cinq personnes se tenant par la main, et qui, reçue par une seule personne, est douloureuse » [46].

Il existe plusieurs types de piles, présentées dans le (Tableau I.2), qui sont généralement classées en fonction de la nature de leur électrolyte. Celui-ci détermine, entre autres, leur température de fonctionnement optimale, leur principe de fonctionnement étant sensiblement le même [47, 48,49].

On peut distinguer :

- les piles à basse température ( $< 200^\circ\text{C}$ ) : avec les piles alcalines (A.F.C.), à membrane polymère (P.E.M.F.C.), à acide phosphorique (P.A.F.C.) ou à méthanol direct (D.M.F.C.).
- les piles hautes température ( $> 500^\circ\text{C}$ ) : avec les piles à carbonate fondu (M.C.F.C.) ou à oxyde solide (S.O.F.C.).

L'utilisation des P.A.Cs est déterminée par leurs types. Il est pratique de comparer d'une part les S.O.F.Cs ou les M.C.F.Cs avec les générateurs traditionnels, et d'autre part les P.A.Cs

miniaturisées, développées pour des applications telles que les ordinateurs ou les téléphones portables, avec les piles classiques.

Cette dernière décennie, de nombreuses études ont été menées afin d'améliorer les performances et de diminuer le coût de fabrication de ces différentes piles. De ce fait, la plupart des piles présentées dans le (Tableau I.2) sont en voie de commercialisation. Les piles à combustible à oxyde solide (S.O.F.Cs) sont les P.A.Cs les plus prometteuses du fait de leur rendement pouvant atteindre 80% ainsi que de par leurs applications. Cependant, si leurs utilisations au niveau industriel deviennent une réalité, leur coût de fabrication pour usage domestique est relativement élevé et leurs performances ainsi que leur durée de vie ne sont pas optimisées. Par la suite, nous nous intéresserons donc plus particulièrement aux S.O.F.Cs.

**Tableau I.2.** Les différents types de pile à combustible [48]

<b>TYPE</b>	<b>NOM</b>	<b>ELECTROLYTE</b>	<b>TEMPERATURE DE FONCTIONNEMENT</b>	<b>APPLICATIONS</b>
<b>A.F.C.</b>	Pile à combustible alcalin (Alkaline Fuel Cell).	Liquide, KOH.	≈ 80°C	Espace-transport 1-100 kW
<b>D.M.F.C.</b>	Pile à combustible au méthanol direct (Direct Methanol Fuel Cell).	Solide, polymère conducteur protonique	≈ 60-90°C	Portable-transport-Stationnaire 1W-10MW
<b>P.E.M.F.C.</b>	Pile à combustible à membrane (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).	Solide, polymère conducteur protonique	≈ 90°C	Portable-transport-Stationnaire 1W-10MW stade commercial
<b>P.A.F.C.</b>	(Phosphoric Acid Fuel Cell).	Liquide, acide phosphorique (H3PO4)	≈ 200°C	Stationnaire-Transport 200kW-100MW
<b>M.C.F.C.</b>	(Molten Carbonate Fuel Cell).	Liquide, (Li2CO3+K2CO3)	≈ 650°C	Stationnaire 500kW-10MW stade commercial
<b>S.O.F.C.</b>	(Solid Oxide Fuel Cell).	Solide, céramique de type fluorite (YSZ..)	≈ 700-1000°C	Stationnaire-Transport 100kW-10MW

### I.6.3. Les piles à combustible à oxyde solide (S.O.F.Cs)

Au sein de la grande famille des piles à combustible, la technologie à oxyde solide semble recueillir une certaine unanimité tant pour ses potentialités techniques, que pour ses applications. Ceci est principalement dû à leur mode de fonctionnement qui permet d'atteindre des rendements électriques de l'ordre de 70% et des puissances pouvant aller de 10 kilowatts à quelques mégawatts.

Pour produire un courant électrique, les S.O.F.Cs doivent être soumises à des températures comprises entre 600°C et 1000°C. Cette gamme de températures permet de faire du reformage interne, c'est-à-dire de libérer de l'hydrogène à partir d'un matériau qui en contient. Des hydrocarbures, comme le gaz naturel, peuvent donc être directement utilisés en guise de combustible. Par ailleurs, la chaleur résiduelle contenue dans la vapeur d'eau est à son tour exploitable, soit directement pour le chauffage, soit pour produire de l'électricité par le biais d'une turbine à gaz par exemple. Dans ce cas, le rendement global peut atteindre 80%. Ceci en fait des mini centrales de proximité qui pourraient produire simultanément électricité et chaleur pour alimenter maisons individuelles, immeubles collectifs et industries... le tout proprement et en silence.

#### I.6.3.1. Description générale

La pile à combustible à oxyde solide peut être définie comme un système électrochimique multicouche de céramiques fonctionnelles, utilisant un carburant et un comburant gazeux, et fonctionnant au voisinage de 1000°C. La cellule élémentaire (figure I.12), également appelée batterie (stack), est constituée d'un électrolyte solide positionné entre une électrode à oxygène (cathode), et une électrode à combustible (anode).

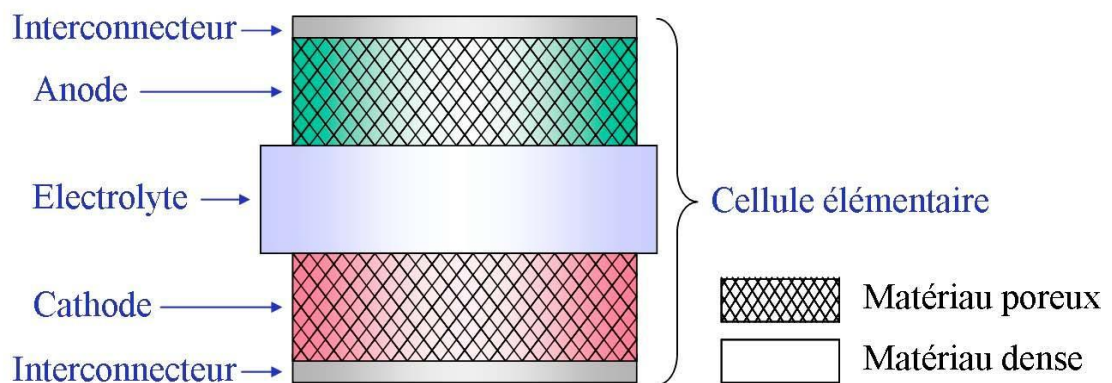
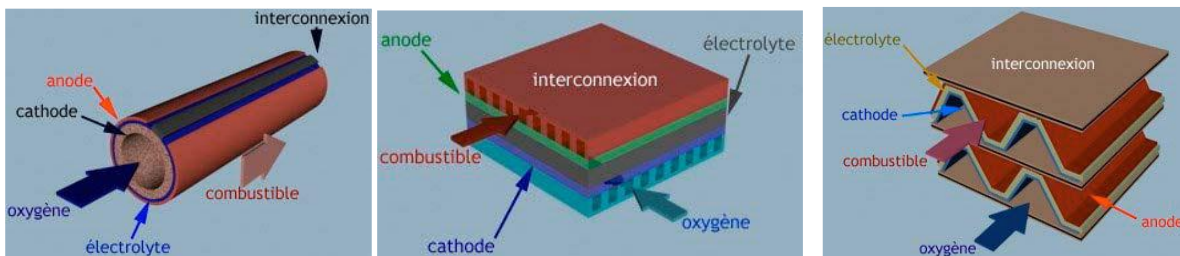


Figure I.13. Cellule élémentaire d'une S.O.F.C.



L'oxydant est réduit à la cathode et le combustible est oxydé à l'anode [46]. L'électrolyte, quant à lui, conduit ioniquement un des éléments présents dans le combustible (ions hydrogène) ou dans l'oxydant (ions oxygène).

Le composant appelé interconnecteur (ou séparateur bipolaire) permet de connecter l'anode d'une pile à la cathode de la suivante. En effet, la tension produite par une pile à combustible étant inférieure à 1 Volt, il est nécessaire, pour générer une puissance élevée, de relier les piles en série par l'intermédiaire de ces séparateurs bipolaires métalliques. Les batteries de S.O.F.Cs peuvent être configurées en série, en parallèle ou comme des unités simples selon leurs applications [54]. Il existe trois principales technologies de conception et d'assemblage des S.O.F.Cs : tubulaire, planaire et monolithique (figure I.13).



**Figure I.14:** Représentation des trois principales technologies de conception et d'assemblage des S.O.F.Cs : a) architecture tubulaire, b) architecture planaire et c) architecture monolithique.

En théorie, tous les gaz qui sont capable de s'oxyder et de se réduire peuvent être utilisés respectivement comme des combustibles et des oxydants dans une pile à combustible.

Cependant, l'hydrogène est le combustible le plus couramment utilisé, car sa réactivité électrochimique est très élevée et il peut être obtenu à partir de combustibles communs tels que les hydrocarbures, les alcools ou le charbon par reformage interne. L'oxygène est l'oxydant le plus courant et le plus économique, car il est contenu dans l'air.

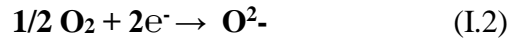
Par ailleurs, une S.O.F.C. conductrice des ions oxygène peut être considérée comme une pile de concentration d'oxygène et une S.O.F.C. conductrice de protons hydrogène comme une pile de concentration d'hydrogène. La grande différence, entre les deux types de S.O.F.Cs, est l'endroit où l'eau est produite (côté combustible dans les S.O.F.Cs conductrices d'ions oxygène et côté oxydant pour celles conductrices d'ions hydrogène). Certains gaz comme le CO, ne peuvent être utilisés comme combustible que dans le cas de piles conductrices d'ions oxygène.

Actuellement, presque tous les travaux de développement des S.O.F.Cs sont dirigés vers les piles à électrolyte en  $ZrO_2$  conducteur des ions oxygène. Les travaux sur les S.O.F.Cs conductrices de protons sont limités à l'étude des matériaux, à la clarification des mécanismes de conduction et aux essais de piles au niveau des laboratoires.

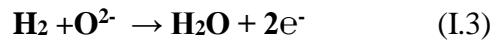
I.6.3.2. Principe de fonctionnement

Les piles à combustible SOFC fonctionnent selon le principe présenté en (Figure 14). Un électrolyte céramique dense sépare deux compartiments.

De l'air est acheminé à la cathode où l'oxygène est dissocié pour donner des anions  $O^{2-}$  selon la réaction de réduction suivante :



Les ions  $O^{2-}$  migrent ensuite à travers l'électrolyte pour venir oxyder les atomes d'hydrogène qui sont amenés à l'anode par le combustible (hydrogène ou hydrocarbure) :



Il y a alors production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur.

Cela conduit à la réaction globale suivante :

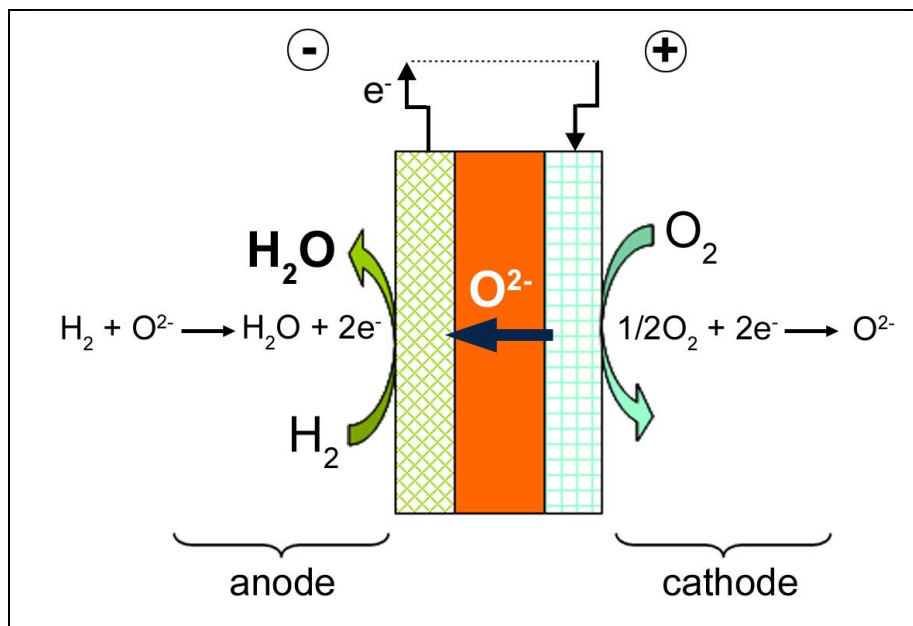
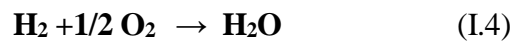


Figure I.15. Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC [8]

Le potentiel théorique aux bornes de la pile est donné par l'équation de Nernst :

$$E = E^{o_{ox/red}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (I.3)$$



Toutefois, à cause de la résistance de l'électrolyte et des réactions aux électrodes, le potentiel réel aux bornes de la pile est abaissé et s'exprime comme suit :

$$E = E_{th} - R I - \eta_a + \eta_c \quad (I.4)$$

Afin de minimiser la résistance de l'électrolyte ( $R$ ) et les surtensions aux électrodes ( $\eta_a$  et  $\eta_c$ ), les matériaux constitutifs de la pile doivent être optimisés.

### I.6.4. Propriétés requises et matériaux classiquement utilisés

L'électrolyte est une céramique dense dans laquelle les ions oxyde sont mobiles. Il doit présenter une résistance la plus faible possible. A l'inverse, les matériaux d'électrode doivent être les plus divisés possibles et présenter une porosité optimale pour permettre l'arrivée des gaz et augmenter la densité surfacique des sites réactionnels.

#### I.6.4.1. L'électrolyte

Les propriétés requises pour l'électrolyte sont principalement :

- une résistance totale de l'électrolyte, ASR (area-specific resistivity), inférieure à  $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  [55] à la température de fonctionnement. Ainsi à  $700^\circ\text{C}$ , la conductivité ionique doit être supérieure à  $10^{-1} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour un électrolyte d'une épaisseur de  $150 \mu\text{m}$  et à  $10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour une épaisseur de  $15 \mu\text{m}$ .
- une conductivité ionique pure, le nombre de transport électronique devant typiquement être inférieur ou égal à 0,1.
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis des matériaux et des gaz d'électrodes (air et combustible) dans une large gamme de pressions partielles en oxygène (de  $10^{-20}$  à  $0,2 \text{atm}$ ),
- une bonne résistance mécanique à la rupture ( $\geq 300 \text{MPa}$ ).
- un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants de la pile.
- une densité relative supérieure à 95% afin d'assurer la séparation entre le gaz combustible et l'air.

La zircone yttrée est aujourd'hui le matériau de référence pour les électrolytes solides. Elle est caractérisée par une bonne stabilité chimique et mécanique [56] et une conductivité purement ionique dans une large gamme de pression partielle en oxygène (de  $10^{-20}$  à  $10^2 \text{atm}$ ) [57]. Pour 8YSZ,  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ , les valeurs de conductivité généralement admises se situent entre  $1$  et  $2 \cdot 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  [58].

### I.6.4.2. L'anode

L'anode doit permettre à la fois l'acheminement du combustible à l'interface électrolyte-anode et l'évacuation de l'eau formée sous forme de vapeur d'eau. Plusieurs contraintes régissent le choix du matériau d'anode : une porosité élevée (20-40%), une conductivité électronique élevée (10 à 100 S.cm<sup>-1</sup> à 900°C), une bonne stabilité chimique jusqu'à des pressions partielles en oxygène de l'ordre de 10-20 atm, une bonne activité catalytique pour l'oxydation du combustible ainsi qu'un coefficient de dilatation proche de celui des autres composants de la pile (électrolyte et interconnecteur). Actuellement, le matériau le plus couramment utilisé est un cermet Ni/YSZ [59-60]. Sa composition, proche de celle de l'électrolyte (zircone yttrée), permet d'ajuster le coefficient de dilatation de l'anode avec celui de l'électrolyte et également de délocaliser la réaction électrochimique d'oxydation de l'hydrogène dans tout le volume du matériau d'anode, aux points triples O<sup>2</sup>/e-/combustible.

### I.6.4.3. La cathode

La cathode doit être :

- poreuse afin de permettre la diffusion de l'oxygène gazeux,
- conductrice électronique (10 à 100 S.cm<sup>-1</sup> à 900°C) pour assurer la collection des électrons,
- stable sous air,
- compatible mécaniquement et chimiquement avec les autres composants de la pile.

A l'heure actuelle les matériaux les plus couramment utilisés sont les manganites de lanthane substitués au strontium (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ou LSM) [60-62].

### I.6.4.4. Les interconnecteurs

Les matériaux d'interconnexions servent à réaliser le contact électrique entre les cellules élémentaires (anode/électrolyte/cathode) pour la fabrication de batteries. De par cette fonction, ils sont en contact avec les milieux oxydants et réducteurs de la cathode et de l'anode. Ceci implique une grande stabilité chimique des matériaux utilisés, une parfaite étanchéité (imperméabilité aux gaz) et une conductivité électrique élevée (pour supporter les flux d'électrons aux conditions d'utilisation) et tout ceci à haute température (1000°C).

Aujourd'hui, les matériaux satisfaisant aux mieux les conditions requises sont des solutions solides à base LaCrO<sub>3</sub>. Cependant, il reste un problème majeur à résoudre lié à la densification de ces matériaux. Une densité voisine de la densité théorique est obtenue en atmosphère réductrice à une température relativement élevée (1775 °C), mais cette condition est totalement inadaptée pour un cofrittage, notamment avec les matériaux des cathodes. Le frittage sous air donne des matériaux

inutilisables avec une porosité ouverte importante. Pour résoudre ce problème, il a été fait appel à des fondants ou à la substitution partielle de Cr par Ni et/ou Co. Ainsi, le système :  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  avec  $x > 0,1$  et  $y > 0,1$  donne des matériaux denses après frittage sous air à 1400 °C. Par ailleurs, l'existence d'une conduction mixte dans les chromites de lanthane, les rend sujet à une semi-perméabilité électrochimique dont il faut tenir compte dans le bilan énergétique.

Les matériaux d'interconnexions métalliques ont été développés plus particulièrement dans les S.O.F.Cs à configuration plane. En plus des qualités requises énoncées précédemment, ils ont l'avantage de présenter une conductivité thermique élevée, qui permet de minimiser les effets des points chauds et d'homogénéiser rapidement la température des cellules. Comme exemple de système, on peut citer  $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$  réalisé par ODS (Oxide Dispersion Strengthened) [54] et l'alliage  $\text{NiCr}_{25}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{Y}$  étudié par Siemens. Les matériaux d'interconnexions métalliques peuvent également être utilisés sous forme de cermets. Un exemple est fourni par le cermet formé de 60% en volume de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 40% d'Inconel 600 qui aurait les mêmes performances que les alliages métalliques [55].

La forme des plaques bipolaires est complexe, car les plateaux doivent être munis de canaux pour l'introduction des gaz. Un usinage (mécanique ou électrochimique) ou l'utilisation de moules spéciaux est donc nécessaires après ou avant le frittage. A l'heure actuelle, leur coût de production est donc élevé et les matériaux onéreux. Néanmoins, l'utilisation d'électrolytes de seconde génération fonctionnant à plus basse température (600-800 °C), permettrait d'employer des matériaux métalliques moins coûteux tel que le Ni.

### I.6.4.5. Avantages et limitations des S.O.F.Cs

Non soumises aux limitations du cycle de Carnot, le rendement énergétique des S.O.F.Cs peut atteindre en théorie 1. Ce rendement est défini comme étant le rapport de l'enthalpie libre de formation de l'eau  $\Delta G^0$  sur l'énergie thermique  $\Delta H^0$  délivrée par la réaction :

$$\Gamma_{\max} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad (\text{I.5})$$

En réalité, ce rendement est de 83% lors de la formation de l'eau liquide ( $\Delta H^0 = -283 \text{ kJ/mol}$ ) à 25 °C. A des températures plus élevées (1000 °C), celui-ci descend à 74 %. Il s'agit d'un rendement maximal ne tenant pas compte de l'abaissement de la tension délivrée par la pile en circuit fermé. En fonctionnement, les rendements observés sont de 70%. Cependant, la fabrication de l'eau générée par la réaction étant exothermique, celui-ci peut-être amélioré d'environ 10% par cogénération. La vapeur d'eau produite est alors valorisée, soit en chauffant un bâtiment, soit en faisant fonctionner une turbine électrique pour produire encore plus d'électricité.

De plus, les S.O.F.Cs possèdent une bonne compatibilité environnementale, puisqu'elles ne produisent pas ou peu de pollution, contrairement aux techniques de combustion, qui génèrent des gaz polluants et à effet de serre (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, oxydes de soufre, et hydroxydes non brûlés). Le seul rejet obtenu, lors du fonctionnement d'une pile à combustible fonctionnant avec H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> comme combustible, est de la vapeur d'eau. Dans le cas où CH<sub>4</sub> serait utilisé comme combustible, du CO<sub>2</sub> serait également émis. Une pile à combustible peut théoriquement produire de l'énergie électrique tant que du combustible et du comburant sont introduits dans les électrodes poreuses. Toutefois, la dégradation ou le mauvais fonctionnement de l'un de ses composants, limite souvent sa durée de vie pratique [57].

Les piles à oxydes solides présentent également une grande modularité, c'est à dire qu'elles peuvent être fabriquées dans une large gamme de taille, le rendement électrique étant relativement indépendant de celle-ci. Du fait de cette modularité, elles peuvent être utilisées dans une grande gamme d'applications, avec peu de contraintes sur le choix de l'emplacement. Comme elles sont dénuées de pièces mobiles, leur fonctionnement est silencieux. Par conséquent, elles peuvent être placées à proximité de leur lieu d'utilisation, comme au sein d'un milieu urbain par exemple.

Malheureusement, ces piles possèdent également des inconvénients, qui jusqu'alors ont limité leur présence sur le marché énergétique [57]. Ces inconvénients sont principalement liés à des problèmes matériels en relation avec les coûts de production et de fonctionnement. En effet, ces derniers restent élevée et la durée de vie des S.O.F.Cs n'est pas encore optimisée et ne permet pas encore de remplacer les chaudières classiques pouvant être utilisées une quinzaine d'années en moyenne.

Les coûts de fabrication sont également liés au type d'architecture des piles : tubulaire, planaire ou monolithique (figure I.13). Par exemple, en ce qui concerne l'architecture tubulaire, les problèmes matériels sont faibles, mais les coûts de fabrication élevés, tandis que c'est l'inverse pour l'architecture planaire (coûts de fabrication moindres, mais problèmes matériels).

Un autre inconvénient majeur est lié aux hautes températures de fonctionnement des électrolytes solides (900-1000°C), entraînant un vieillissement prématuré des matériaux utilisés actuellement pour les différents composants. Il est donc nécessaire d'employer, dans l'élaboration des S.O.F.Cs, des matériaux complexes et coûteux pouvant fonctionner à ces hautes températures. De plus, ceux-ci doivent répondre aux critères de qualités décrits ci-après [58,60-61]. Les électrodes doivent être poreuses, alors que l'électrolyte doit être dense pour permettre une bonne étanchéité de l'assemblage. Un mélange des gaz provoquerait un court-circuit gazeux dans la pile et pourrait être très dangereux

(risque d'explosion). Il faut donc que les composants aient une bonne stabilité chimique et physique au cours du temps, ce qui implique un assemblage « parfait » et stable à haute température. Une bonne compatibilité des coefficients de dilatation des composants (stabilité dimensionnelle) est également nécessaire pour supporter les arrêts et mises en fonctionnement.

Leur introduction à l'heure actuelle sur le marché énergétique impliquerait un fort coût financier par rapport aux avantages apportés. Afin de permettre une large diffusion des S.O.F.Cs et les rendre économiquement viables, leurs coûts de production doivent être abaissés. Pour cela l'intégralité du système anode-électrolyte-cathode doit être réalisée par une technologie unique, de plus il faut augmenter leur rendement et diminuer leurs températures de fonctionnement.

La diminution de la température de fonctionnement des S.O.F.Cs, actuellement comprise entre 950 et 1050°C, peut permettre d'une part d'augmenter leur durée de vie, en diminuant les réactions de dégradation aux interfaces, et d'autre part d'utiliser des matériaux moins coûteux, faisant fortement baisser leur prix. Ceci les rendrait économiquement viable. Un fonctionnement à des températures de 600 à 800°C permettrait de conserver les principaux attraits des S.O.F.Cs, comme la rapidité des réactions électrochimiques, la possibilité de faire du reformage direct et l'absence de catalyseurs coûteux à base de métaux nobles. Cette température de fonctionnement étant fixée par la chute ohmique dans l'électrolyte, il serait intéressant de fabriquer des électrolytes ayant des performances équivalentes pouvant fonctionner à des températures plus faibles.

Deux possibilités existent : d'une part diminuer l'épaisseur de l'électrolyte, habituellement réalisé en zircone yttrée (Yttrium Stabilized Zirconia : YSZ), et d'autre part utiliser un autre électrolyte plus conducteur à température réduite. C'est sur la première méthode que nous avons choisi de travailler dans la suite de ces travaux de recherche.

La diminution de l'épaisseur de l'électrolyte jusqu'à 5 micromètres, contre 100 à 200  $\mu\text{m}$  dans les systèmes classiques, permet un fonctionnement correct à des températures de l'ordre de 850°C. Cependant, cette réduction d'épaisseur s'accompagne de difficultés technologiques : la fabrication d'un électrolyte dense et donc imperméable aux gaz, la compatibilité des coefficients de dilatation des différentes couches de la cellule et l'intégrité de la structure (problèmes mécaniques). L'électrolyte doit également conserver une conductivité ionique aussi élevée que possible et une conductivité électrique aussi faible que possible pour éviter tout court-circuit [55-62].

**Bibliographies**

- [1] N.L. Allan, M.J. Dayer, D.T. Kulp, W.C. Mackrodt, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 1035-1039.
- [2] [http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/UC\\_Davis/UCD\\_Chem\\_124A%3A\\_Kauzlarich/ChemWiki\\_Module\\_Topics/Structure%3A\\_Perovskite\\_%28CaTiO3%29](http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/UC_Davis/UCD_Chem_124A%3A_Kauzlarich/ChemWiki_Module_Topics/Structure%3A_Perovskite_%28CaTiO3%29)
- [3] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 757.
- [4] <http://www.chemexplore.net/ReO3-NiO.htm>
- [5] V.M. Goldsmith, T. Barth, G. Lunde, W. Zachariasen, *Skr. Nor. Videnk.-Akad, Oslo, K1. 1: Mat-Nat.* 2 ((1926) 8.
- [6] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, *Advances in catalysis.* 36 (1989) 237–328.
- [7] S. Gellar, P.M. Raccah, *Phys. Rev. B.* 2 (1970) 1167.
- [8] C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1205.
- [9] R.I. Hines, “Atomistic simulation and ab-initio studies of polar solids”, Thèse, Bristol, 1997.
- [10] P. Porta, *J. Solid. State. Chem.* 146 (1999) 291.
- [11] G.J. McCarthy, P.V. Gallagher, C. Sipe, *Mater. Res. Bull.* 8 (1973) 1277.
- [12] B.C. Todfield, W.R. Scott, *J. Solid. Stae. Chem.* 10 (1974) 183-194.
- [13] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, A.S. Cooper, F.J. Disalvo, P.K. Gallagher, *J. Solid. State. Chem.* 14 (1975) 395-406.
- [14] E.M. Vogel, D.W. Johnson Jr, P.K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1977) 31-33.
- [15] F. Pactas, F.C. Buciuman, J. Zsako, *Thermochem. Acta.* 360 (2000) 71-76.
- [16] B. Levasseur, S. Kaliaguine, *J. Solid. State. Chem.* 181 (2008) 2953-2963.
- [17] S. Royer, H. Alamdari, D. Duprez, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B.* 58 (2005) 273-288.
- [18] H. Najjar, H. Batis, *Appl. Catal. A.* 383 (2010) 192-201.
- [19] K.S. Chan, J. Ma, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *Appl. Catal. A.* 107 (1994) 201-227.
- [20] P.G. Dickens, M.S. Whittingham, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 22 (1968) 30-44.
- [21] A. Magneli, *Acta. Chem. Scand.* 7 (1953) 315-324.
- [22] Y. Wu, X. Ni, A. Beaurain, C. Dujardin, P. Granger, *Appl. Catal. B.* 125 (2012) 149-157.
- [23] C. Belessi, P.N. Trikalitis, A.K. Lavados, T.V. Bakas, P.J. Pomonis, *Appl. Catal. A.* 177 (1999) 53- 68.
- [24] M. Erchak, J.I. Fankuchen, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 2085 (1946).
- [25] J. B. Mac Chesney, J. F. Potter, R.C. Sherwood, H.G. Williams, *G. Chem. Phys.* 43, 3317 (1965).
- [26] K. Mori, T. Kamiyama, H. Kobayashi, K. Oikawa, T. Otomo, S. Ikeda, *Phy. Soc. Gpn.* 72, 2024 (2003).
- [27] Gleitzer, M. Zanne, *C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. C* 267, 1601 (1968).
- [28] C.S. Tedmon Jr, H.S. Spacil, S.P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1170-1175.

- [29] T. Takahashi, H. Iwahara, *Energy. Convers.* 11 (1971) 105-111.
- [30] J.O.M. Bockris, J. McHardy, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 61.
- [31] H. Obayashi, T. Kudo, *Mater. Res. Bull.* 13 (1978) 1409-1413.
- [32] J.M. Bockris, T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 290-302.
- [33] D.B. Meadowcroft, *Nature.* 226 (1970) 847-848.
- [34] M.S. Wrighton, A.B. Ellis, P.T. Wolczanski, D.L. Morse, H.B. Abrahamson, D.S. Ginley, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2774-2779.
- [35] H. Van Damme, W.K. Hall, *J. Catal.* 69 (1981) 371-383.
- [36] L. Malavasi, C. Tealdi, G. Flor, G. Chiodelli, V. Cervetto, A. Montenero, M. Borellan, *Sens. Actuators. B.* 105 (2005) 407-411.
- [37] T. Arakawa, S. Tsuchi-ya, J. Shiokawa, *J. Mater, Res. Bull.* 16 (1981) 97-103.
- [38] P. Song, H. Qin, L. Zhang, K. An, Z. Lin, J. Hu, M. Jiang, *Sens. Actuators B.* 104 (2005) 312-317.
- [39] B. De Boer, "Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes", (9 Octobre 1998).
- [40] Nguyen Q. Minh, "Ceramic fuel Cells", *Journal of American Ceramic Society*, 76 (3), (1993), 563-588.
- [41] P.Stevens, F.Novel-Cattin,, A Hammou, C.Lamy, M.Cassir, "Piles à combustibles" techniques de l'ingénieur, (1995).
- [42] R.S.Gordon, "Ion conducting ceramic electrolytes: a century of progress", *Electrochemical Society Proceedings*, 07, (2003), 141-152.
- [43] Kittel, *Physique de L'état Solide*, 5ième édition, Dunod Université, Paris, (1993).
- [44] Y.Quéré, *Physique des matériaux*, édition Ellipses, Paris, France, (1988).
- [45] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Monographie de physique, Les Editions de physique, Paris, France, (1985).
- [46] R. Grove, *Philos. Mag*, 14, (1839), 127. [47] M. Dokiya, M. Morita, T. Saki, N. Kawada, H. Yokokawa, B.A. Van Hassel, C.S. Montross, "Fuel cells", in *Proceedings of the Jacobsen, E. Skou et M. J. L. Ostergard Eds, Riso International Laboratory, Danemark* (1993), 33-40.
- [48] M. Cherry, M. S. Islam, J. D. Gale, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14614.
- [50] Steele B.C.H. and Heinzl A., "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, 414, 345- 352, (2001)
- [51] Ivers-Tiffée E., Weber A. and Herbstritt D, "Materials and technologies for SOFC-components", *Journal of European Ceramic Society*, 21, 1805-1811, (2001).
- [52] Kharton V. V., Marques F. M. B. and Atkinson A., "Transport properties of solid oxide " *Solid*



State Ionics, 174, 135-149, (2004).

[53] Journal of Powder Sources, 162, 30-40, (2006)

[54] Journal of Powder Sources, (2007).

[55] Mogensen M. and Skaarup S., "Kinetic and geometric aspect of solid oxide fuel cell electrodes" *Solid State Ionics*, 86-88, 1151-1160, (1996).

[56] Chen K., Lü Z., Chen X., Ai N., Huang X., Du X. and Su W., "Development of LSM- based cathodes for solid oxide fuel cells based YSnZ films", *Journal of Powder Sources*, (2007).

[57] M.R. De Guire, S.E. Dorris, R.B. Poeppel, S. Morissette, U. Balachandran, *J. Mater. Res.*, 8, (1993), 2327-2335.

[58] S. Seto, T. Miyata, A. Tsunoda, T. Yoshida, S. Sakurada, in *Proceedings the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, May 16-21, (1993), Honolulu, HI, (Ed.) S.C. Singhal and H. Iwahara, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1993), 395.

[59] B. De Boer, "Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes", (9 Octobre 1998).

[60] Nguyen Q. Minh, "Ceramic fuel Cells", *Journal of American Ceramic Society*, 76 (3), (1993), 563-588.

[61] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, "Piles à combustibles", *techniques de l'ingénieur*, (1995).

[62] R.S. Gordon, "Ion conducting ceramic electrolytes: a century of progress", *Electrochemical Society Proceedings*, 07, (2003), 141-152.



## **Chapitre II**

# **Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations**

### **II. Introduction**

Généralement l'étude de la caractérisation, des propriétés physico-chimiques et du pouvoir catalytique des oxydes mixtes a été le sujet de plusieurs travaux [1-7].

Parmi les propriétés des oxydes mixtes, on trouve que leur surface spécifique est, généralement, supérieure à celle des oxydes simples [5]. D'autre part, les oxydes mixtes présentent une acidité de Brönsted plus forte que celle des oxydes simples par exemple l'acidité de la silice-alumine est plus forte que celle de l'alumine et de la silice à part [8].

Les oxydes mixtes sont préparés le plus souvent par des réactions de précipitation en phase aqueuse. Ces procédés sont peu coûteux en terme de réactifs et de techniques utilisées, mais ne permettent pas un contrôle fin des cinétiques réactionnelles et donc du matériau obtenu. D'autres méthodes sont aussi utilisées pour préparer ces oxydes mixtes : technique sol-gel, coprécipitation, imprégnation et synthèse hydrothermale. Les matériaux préparés par les méthodes sol-gel et imprégnation, présentent une meilleure dispersion et une meilleure homogénéité par comparaison avec les matériaux obtenus à partir des autres méthodes. Néanmoins, la problématique reste la même: comment synthétiser ces oxydes de manière reproductible et avec les mêmes caractéristiques voulues (activité, stabilité...)? La préparation des oxydes mixtes peut être contrôlée en agissant sur différents paramètres : nature des réactifs utilisés (le plus souvent de type alcoolates) et du solvant (alcool, eau, ...), ajout de réactifs structurants ("template"), contrôle des paramètres intensifs (pH, température, fractions molaires, ...) et extensifs (en particulier, importance du rapport surface/ volume). Une fois le gel mouillé obtenu, le séchage conduit soit à un xérogel (séchage classique à l'étuve en conditions subcritiques) avec le plus souvent une perte importante de la macroporosité, soit à un aérogel (séchage en conditions supercritiques, par exemple avec CO<sub>2</sub>) qui conserve la porosité initiale et présente donc une très faible masse volumique apparente. La composition de l'oxyde mixte permettra également de contrôler les propriétés acido-basiques de surface du matériau obtenu, propriétés très importantes pour la sélectivité des réactions catalytiques.

Ils ont également mis en évidence une relation forte entre la morphologie de l'échantillon et les conditions de synthèses (nature de la synthèse, cycle thermique, atmosphère de recuit. . .). [9,10] Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes techniques de caractérisation utilisées tout au long de ce travail, ainsi que les différentes étapes menant au produit final, que sont les céramiques denses. Nous aborderons donc, dans une première partie de ce chapitre sera consacrée aux voies de synthèses ainsi qu'à la préparation des échantillons. Les

différentes structures, microstructures ainsi que les propriétés électriques. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée les diverses techniques d'analyses utilisées pour caractériser les structures et les propriétés de tous les échantillons évoqués dans ce manuscrit. Diverses étapes indispensables à l'obtention d'échantillons analysables seront ensuite évoquées.

### **II.1. Méthodes de synthèse des pérovskites**

Les pérovskites étant connues depuis plusieurs dizaines d'années, leurs techniques de synthèse se sont diversifiées avec le temps. Désormais il existe des méthodes par voie solide – solide, par voie liquide – solide, ainsi que de plus récentes par dépôt en phase vapeur.

#### **II.1.1. Voies solide – solide**

Les voies de synthèse solide – solide sont des méthodes rapides et aisées à mettre en place.

##### **II.1.1.1. Méthode céramique**

Cette voie de synthèse est une technique simple à réaliser, avec un coût énergétique et économique acceptable. En effet, le principe est une succession d'étapes de mélange des réactifs, de broyage et de calcination pour la cristallisation de la structure pérovskite. Les réactifs choisis, en fonction de la pérovskite désirée, peuvent être de nature variée, tels que les acétates, les nitrates, les oxydes simples, les carbonates... Ceux-ci sont mélangés puis broyés afin d'homogénéiser le mélange des précurseurs, et finalement calcinés à très haute température (supérieure à 1000°C). [11, 12] Cette étape de calcination permet l'obtention de la structure cristalline pérovskite, mais les hautes températures appliquées engendrent des oxydes mixtes à très faible surface spécifique (SSA) ( $< 5\text{m}^2/\text{g}$ ).

L'emploi de températures très élevées est le point de la synthèse à améliorer, d'un point de vue énergétique. Li et coll.[13] se sont appliqués à diminuer la température de cristallisation des pérovskites en modifiant différents paramètres lors de la synthèse (nature des précurseurs, présence de base alcaline...). Ils ont réussi à préparer du  $\text{LaFeO}_3$  en calcinant des précurseurs hydroxydes ou nitrates à une température de 800°C, alors qu'habituellement la synthèse de ce composé nécessite une température de calcination comprise entre 1000 et 1050°C. [11]

##### **I.1.1.2. Broyage réactif**

Le broyage réactif est une méthode utilisant l'énergie du broyage mécanique pour cristalliser la structure pérovskite, a contrario de la méthode céramique qui, elle, emploie l'énergie thermique. La synthèse est réalisée au sein d'un creuset en acier inoxydable hermétiquement

fermé.[14-16] Les précurseurs y sont insérés avec une dizaine de billes d'acier inoxydable. Ces précurseurs, qui sont généralement des oxydes simples de cation A et B, sont broyés par la rotation des billes à 1040 rpm. A l'issue de ce premier broyage, la pérovskite est cristallisée mais avec une surface spécifique relativement faible ( $< 30 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Shu et Kaliaguine[17] ont eu l'idée d'ajouter à ce mélange dans une seconde étape de broyage, du ZnO en rapport pérovskite/ZnO = 1. Suite à ce second broyage, la poudre est lavée avec du  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  pour éliminer le ZnO. La poudre est ensuite calcinée à basse température ( $200^\circ\text{C}$ ) et la pérovskite obtenue possède une surface spécifique plus importante, supérieure à  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  [18]. Xue et coll. [19] ont démontré la possibilité d'employer des précurseurs amorphes pour la préparation de pérovskites  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$

### II.1.1.3. Micro-ondes

La synthèse par micro-ondes utilise l'énergie induite des micro-ondes pour la cristallisation de la structure pérovskite [20-22]. Il s'agit d'une méthode simple à mettre en place et les précurseurs métalliques sont très variés (nitrates, oxydes). Une fois le mélange des poudres effectué, les micro-ondes irradient le mélange solide à 2,45 GHz pendant 5 à 10 minutes. Sous l'effet des irradiations, la température atteinte durant la synthèse est de l'ordre de 1000 à  $1300^\circ\text{C}$ . Grâce à l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), l'obtention de la structure pérovskite est confirmée. Kulkarni et coll. [20] ont étudié l'activité du  $\text{LaSr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  préparé par micro-ondes et par co-précipitation sur l'hydrogénation du nitrobenzène. Aucune différence de réactivité n'a été observée en comparaison de celle des solides préparés par voie plus conventionnelle.

### II.1.2. Voies Liquide – solide

#### II.1.2.1. Evaporation à sec

La méthode de préparation par évaporation à sec est la méthode la plus aisée de l'ensemble des procédés de synthèse de pérovskite. Elle est proche de la préparation par voie céramique. L'unique divergence réside dans le choix de la nature des précurseurs et de leurs traitements avant l'étape de calcination. Les précurseurs nécessaires à la synthèse de la pérovskite sont des sels (nitrate, acétate...) mis en solution. Le solvant est ensuite évaporé par un chauffage à basse température. Une fois l'évaporation du solvant achevée, un solide composé des éléments constitutifs de la future pérovskite est obtenu. La calcination à haute température ( $> 800^\circ\text{C}$ ) cristallise la structure pérovskite. C'est de cette manière que Arai et coll. [23] ont synthétisé une série d'oxyde mixte de type  $\text{LaBO}_3$  (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu) avec des

sels de type nitrate et acétate. Comme pour la méthode céramique, l'utilisation de hautes températures induit une faible surface spécifique, Arai et coll. obtenant une SSA variant de 1 à 5 m<sup>2</sup>/g et une homogénéité faible de l'oxyde mixte, semblable à celle de la préparation par voie céramique. L'homogénéité de la pérovskite est très dépendante de l'élimination complète du solvant.

### **II.1.2.2. Séchage à froid**

Le séchage à froid, ou plus communément appelé « Freeze Drying », s'apparente à la lyophilisation. Les sels métalliques précurseurs sont dissous dans le solvant approprié (souvent l'eau), puis congelés rapidement afin de préserver l'homogénéité chimique du mélange. Finalement, le solvant est éliminé du solide par sublimation sous vide poussé et la décomposition des sels, sous atmosphère oxydante, conduit la formation de l'oxyde désiré. Cette faible pression permet d'évaporer le solvant sans que celui-ci ne passe par l'état liquide. A l'instar de Nikolic et coll. [24] et de Gonzales et coll., [25] l'utilisation d'un atomiseur est régulièrement citée pour distribuer la solution dans l'azote liquide, lors de la congélation. Cela mène à la production de particules plus petites et d'une augmentation de la surface spécifique ( $\approx 12 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

### **II.1.2.3. Séchage par atomisation**

Le séchage par atomisation, ou nébulisation, est basé sur la vitesse d'évaporation du solvant utilisé pour dissoudre les sels métalliques précurseurs. Pour cela, la solution est pulvérisée dans un four à travers une buse. Johnson et coll. [26] ont ainsi pu synthétiser des oxydes de type LaMnO<sub>3</sub> où le lanthane est partiellement substitué par du strontium et obtenir des matériaux possédant une surface spécifique comprises entre 9 et 17 m<sup>2</sup>/g. Ils ont également démontré que le séchage par atomisation offre une surface accessible plus importante par rapport au séchage à froid. En utilisant un système à trois niveaux de températures, Imai et coll. [27] ont synthétisé du LaCoO<sub>3</sub> par nébulisation. L'ajout d'additif, tel que le NH<sub>4</sub>Cl, dans la solution de précurseurs permet d'augmenter la SSA jusqu'à environ 50 m<sup>2</sup>/g.

### **II.1.2.4. Co-précipitation**

La co-précipitation est une technique de préparation d'oxydes mixtes très largement employée dans la synthèse de catalyseur. Elle existe sous deux variantes déjà étudiées pour la formation de pérovskites.

Dans le premier cas, la méthode peut se rapprocher de la cristallisation de complexes. Cette

méthode se réalise à partir d'une phase liquide pour la préparation d'oxyde mixte offrant une grande homogénéité de la phase pérovskite du solide. Toutefois, Courty et Marcellly. [28] ont rapporté des difficultés à préparer les complexes contenant le rapport stœchiométrique souhaité dans les catalyseurs. Gabal et coll. [29] ont synthétisé la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  à partir de complexes

$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ratio 1 : 2). Grâce à l'analyse Mössbauer et à la thermogravimétrie, ils ont défini les différentes étapes de décomposition de ces complexes sous air. Ils ont ainsi démontré que la structure cristalline  $\text{LaFeO}_3$  ne pouvait être obtenue que lorsque la température atteignait environ  $1100^\circ\text{C}$  avec ce complexe comme précurseur. Comme pour la méthode céramique, l'utilisation de températures élevées diminue la surface accessible du matériau. Néanmoins, Nag et coll. [30,31] sont parvenus à synthétiser des pérovskites de type  $\text{LaBO}_3$  ( $\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) à partir du complexe  $\text{La}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Les températures nécessaires à la cristallisation des deux pérovskites sont de  $640^\circ\text{C}$  avec le cobalt et de  $800^\circ\text{C}$  avec le fer. Gallagher.<sup>143</sup> a réalisé le même type de synthèse mais à partir d'un complexe cyanure. Celle-ci commence par la précipitation de complexes bimétalliques dans la solution et, dans cet exemple, le complexe est la terre rare ferrocyanide  $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Cette dernière est calcinée à une température relativement basse (*i.e.*  $450^\circ\text{C}$  pour le  $\text{LaCoO}_3$ ,  $330^\circ\text{C}$  pour le  $\text{LaFeO}_3$ ). [33] La décomposition thermique du complexe se réalise alors en trois étapes : déshydratation, oxydation du cyanure anhydre et cristallisation de la phase pérovskite. La surface spécifique ainsi obtenue est de l'ordre de 10 à  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  selon l'oxyde souhaité. [34]

La seconde possibilité est plus traditionnelle et est basée sur les travaux de Voorhoeve et coll. Des précurseurs de diverses natures (hydroxyde, nitrate, etc...) des cations A et B sont dissous et à cette solution est ajoutée rapidement une base, ce qui induit la précipitation d'un solide. Il est ensuite lavé, séché et calciné afin d'obtenir la structure pérovskite désirée. La base utilisée dans cette méthode est une base forte telle que KOH, [35] NaOH, [36]  $\text{NH}_4\text{OH}$ , [37] ou l'hydroxyde Tétréthyl Ammonium (TEA) [38] en quantité sur-stœchiométrique.

Ces bases peuvent également être appelées agents précipitant. Lorsque les précurseurs sont des carbonates, la base employée peut être du  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . [39] ou du  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . [40]

### II.1.2.5. Hydrolyse par flamme

Giacommuzi et coll. [41-43] ont récemment mis en évidence la préparation de pérovskite *via* l'hydrolyse par flamme. Le principe de la synthèse est proche du séchage par atomisation. C'est-à-dire qu'une solution de sels précurseurs (nitrates ou acétates préférentiellement) est

pulvérisée dans une flamme afin de cristalliser la structure désirée. Beaucoup de paramètres de synthèse, à savoir la température de la flamme, le débit de la solution, l'ajout d'additif ( $\text{HNO}_3$  et/ou acide citrique) dans la solution influent sur les propriétés physico-chimiques des oxydes. Une température élevée de flamme favorise une meilleure cristallinité, tandis que l'ajout d'additif diminue la SSA (de  $\approx 40 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $\approx 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ) mais augmente de manière significative l'uniformité de la distribution de la taille des particules. Par ce procédé, on obtient des pérovskites de haute pureté possédant en outre une stabilité thermique élevée.

### II.1.2.6. Méthodes par auto-combustion

Ce procédé permet d'obtenir des oxydes de type pérovskite avec de la verrerie très simple et dans un laps de temps relativement court (*i.e.* quelques heures). Le principe est d'utiliser des composés qui possèdent une forte enthalpie de décomposition lors de leur combustion. Ces produits carbonés sont nommés complexants ou carburants dans cette synthèse et sont placés dans une solution de sels de précurseurs, selon un certain rapport. Divers composés peuvent remplir ce rôle, tels que la glycine, l'alanine ou le glycérol étudié par Specchia et coll. [44] Civera et coll. [45] ont également employé cette méthode mais en utilisant de l'urée comme carburant pour la réaction. Wachowski et coll. [46] ont couplé la méthode d'auto-combustion, en utilisant la propriété explosive du nitrate d'ammonium, avec l'évaporation à sec afin de produire des pérovskites de type  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}$ ). Cette méthode a permis d'obtenir des matériaux possédant une SSA de 21 à 35  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### II.1.2.7. Complexation par l'acide citrique (sol-gel)

Ce procédé de synthèse de pérovskite utilise les propriétés complexantes d'hydroxy-acides, et plus précisément de l'acide citrique [47,48]. Lorsque celui-ci est ajouté à une solution aqueuse contenant les sels de précurseurs dissous, un composé amorphe est alors produit. Il s'en suit une étape de séchage et une étape de calcination. Pechinni a déposé un brevet basé sur cette méthode [49] en rajoutant lors de la dissolution de l'éthylène-glycol qui polymérise avec l'acide. Popa et coll. [50] ont synthétisé l'oxyde mixte  $\text{LaFeO}_3$  par ce procédé et ont appliqué une température de calcination relativement faible, de l'ordre de  $550^\circ\text{C}$  pour cristalliser la pérovskite.

le procédé sol-gel occupe une place très importante. Ce procédé est défini comme étant une voie colloïdale de synthèse de céramiques avec présence des étapes intermédiaires comportant un sol ou un gel [51].

Un sol représente une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide, le terme colloïdal indique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm. On peut dire que les sols se situent entre les solutions et les suspensions.

La structure des particules solides peut être de nature polymérique ou "particulate" (moins étendues dans l'espace et plus compacts) ; elle dépend de la nature du cation ainsi que des conditions de synthèse [51].

A un moment donné (en fonction de la concentration du sol, de son pH, de la température), les interactions entre les particules deviennent suffisamment fortes et conduisent à une rigidité globale de l'ensemble des particules solides dispersées dans le solvant. On a donc l'apparence d'un corps solide, en dépit de la grande quantité de liquide qui est encore présente ; ce type de matériau est appelé gel et la transition de l'état de sol (liquide visqueux) à l'état de gel (solide élastique) porte le nom de point de gélification [51].

Un gel peut se définir comme un réseau solide tridimensionnel développé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si la partie solide (qui occupe une petite fraction de l'espace) est constituée de particules colloïdales, le gel est appelé colloïdal, s'il s'agit des macromolécules, le gel sera appelé polymérique.

Les forces qui assurent la cohésion de la phase solide peuvent être soit de nature physique (type de Van der Waals ou électrostatiques), soit des liaisons hydrogènes ou même des vrais liaisons covalentes (surtout dans le cas des gels polymériques). Par conséquent, les gels correspondants peuvent être classés comme des "gels physiques" et respectivement des "gels chimiques".

Dans le procédé sol-gel, deux voies sont généralement utilisées suivant la nature du précurseur moléculaire :

- ❖ La voie organo-métallique : les précurseurs utilisés sont les alkoxydes moléculaires  $M(OR)_x$ .
- ❖ La voie inorganique : les précurseurs utilisés sont des sels métalliques en solutions aqueuses (nitrates, chlorures, ...).

Les alkoxydes métalliques ont été largement utilisés parce qu'ils sont disponibles avec une grande pureté et aussi grâce à leur réactivité, due à l'électronégativité importante du groupement OR [52]. Les préparations peuvent être soit en milieu aqueux soit dans un solvant organique [53].



La méthode sol-gel avec les alcoxydes métalliques peut être décrite en deux types de réactions:

- ❖ Hydrolyse  $-M-OR + H_2O \rightarrow -M-OH + ROH$
- ❖ Condensation  $-M-OH + XO-M \rightarrow -M-O-M + XOH$

Les étapes clés de la préparation sol-gel sont les suivantes :

- ❖ La première étape consiste à hydrolyser et condenser le précurseur ce qui conduit à un sol.
- ❖ Le gel est ensuite formé à partir du sol par le processus de vieillissement (gélification).
- ❖ Le traitement thermique vient après pour donner soit un xerogel soit un aérogel.

Les principaux paramètres qui influent sur le procédé sol-gel sont les vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation [54]. Deux autres paramètres importants sont la température et le solvant. Le vieillissement représente le temps entre la formation du gel et le retrait du solvant. Selon le mode de séchage ou le traitement thermique on obtient soit un xerogel, soit un aérogel. Dans le cas des xerogels le gel est laissé à l'air libre et le séchage se fait dans des conditions douces (étuve entre 60 et 120 °C). Par contre dans le cas des aérogels, le retrait du solvant se fait par séchage supercritique. Ce dernier consiste à porter le gel à la température et à la pression critiques du solvant qu'il contient.

Dans notre travail tous les échantillons ont été séchés dans des conditions douces, conduisant uniquement à des xerogels.

### II.1.2.7.1. Les avantages du procédé sol-gel

Ce procédé présente plusieurs avantages, citons par exemple :

- ❖ la facilité de contrôler la structure et la composition par le contrôle de la cinétique des processus.
- ❖ la possibilité de préparation des phases métastables.
- ❖ la haute pureté et homogénéité des produits finaux

## II.2. Caractérisation des pérovskites

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

Les matériaux préparés sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse à savoir l'analyse quantitative, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrie et analyse thermique différentielle (ATG-ATD), l'analyse spectroscopique d'infrarouge (IR),

microscopie électronique à balliage (MEB) et détermination de la surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).

### **II.2.1- Analyse thermique (ATG-ATD)**

Grâce à cette analyse on peut déterminer l'évolution thermique d'un composé ainsi que les différentes transformations liées aux phénomènes chimiques qui ont lieu lors du traitement.

L'analyse thermogravimétrique (ATG), donne la variation de la masse en fonction du temps et de la température.

L'analyse thermique différentielle (ATD), apparue en 1887, à la suite des travaux de H. Le Chatelier, consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une substance de référence, soumise à la même loi d'échauffement. Cette technique d'analyse permet de suivre les phénomènes exo et endothermiques qui ont lieu lorsque les échantillons sont traités thermiquement.

Les échantillons préparés ont été analysés par analyse thermique (ATG/ATD) à l'aide de l'appareil de type TGA-DTG Shimadzu (figure II.1). L'échantillon, de masse 20 à 30 mg environ, est introduit dans un creuset en platine, lequel est supporté par le fléau d'une balance située dans le four. L'analyse se fait sous air avec une rampe en température de 10 °C / min dans l'intervalle de 25 à 1000 °C.

Ce type d'analyse permet de déterminer l'évolution thermique d'un matériau ; on peut suivre les transformations qui ont lieu aux différentes températures et essayer de déterminer les phénomènes chimiques qui sont responsables des effets observés. Cette méthode permet aussi de donner une idée sur la stabilité thermique de nos échantillons par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température et par la détermination de la température maximale de chauffage.



**Figure II.1 :** Appareil d'analyse thermique «Schimadzu».

### **II.2.2. Spectrométrie Infra-Rouge (IR)**

L'expérimentation par spectrométrie Infra-Rouge (IR) en transmission permet de mettre en évidence les types de liaisons chimiques présents au sein de l'échantillon analysé grâce aux bandes caractéristiques de ceux-ci. Des pastilles ont été préparées dans un premier temps par broyage d'un mélange de catalyseur et de bromure de potassium (KBr) sec (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des pastes). Ensuite, des pastilles sont formées à l'aide d'une presse et placées dans le porte échantillon du spectromètre IR. Une moyenne est enregistrée entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  à température ambiante et sous vide, par l'intermédiaire d'un Spectromètre IR à transformé de Fourier FTIR-Shimadgu 8400s (figure II.2).

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

**A- Qualitatives :** Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

**B- Quantitatives :** l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.



**Figure II.2:** spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S

### **II.2.3. Diffraction des Rayons X (DRX)**

#### **II.2.3.1. 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.2.3.2. 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. 3, on voit une famille de plans réticulaires (hkl) séparés par l'équidistance  $d_{hkl}$ , exposés à un faisceau monochromatique de rayons X, ces plans agiront comme des surfaces réfléchissantes. On aura interférence constructive si la différence de chemin (marche) optique des rayons réfléchis provenant des différents plans, est un multiple entier de la longueur d'onde  $\lambda$  de rayons X. Pour  $\lambda$  fixe, cette condition est liée à l'espacement  $d_{hkl}$  et l'angle de diffraction  $\theta$  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.

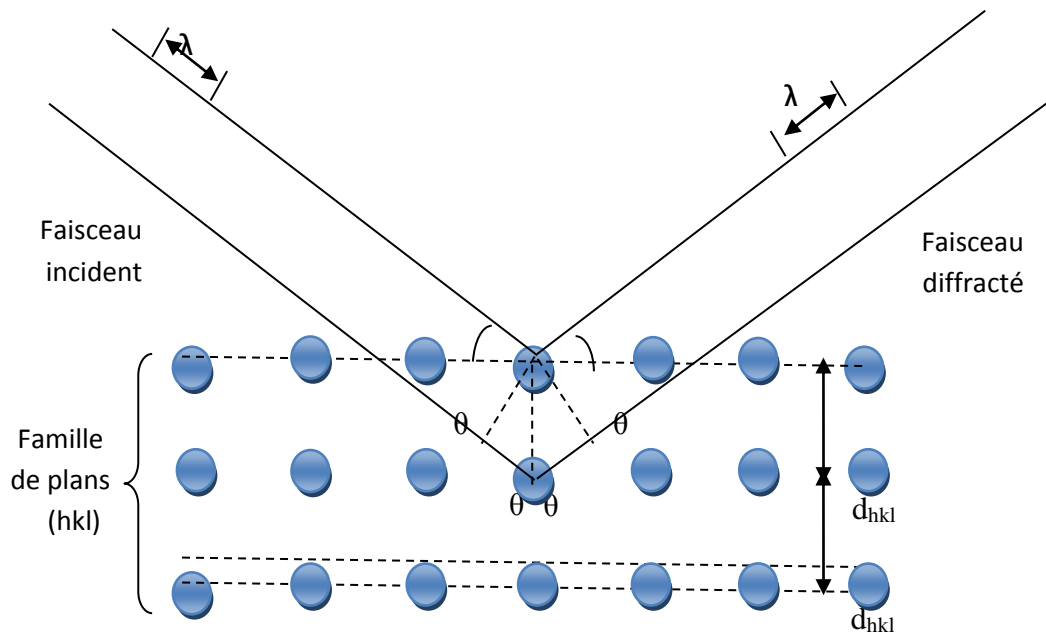


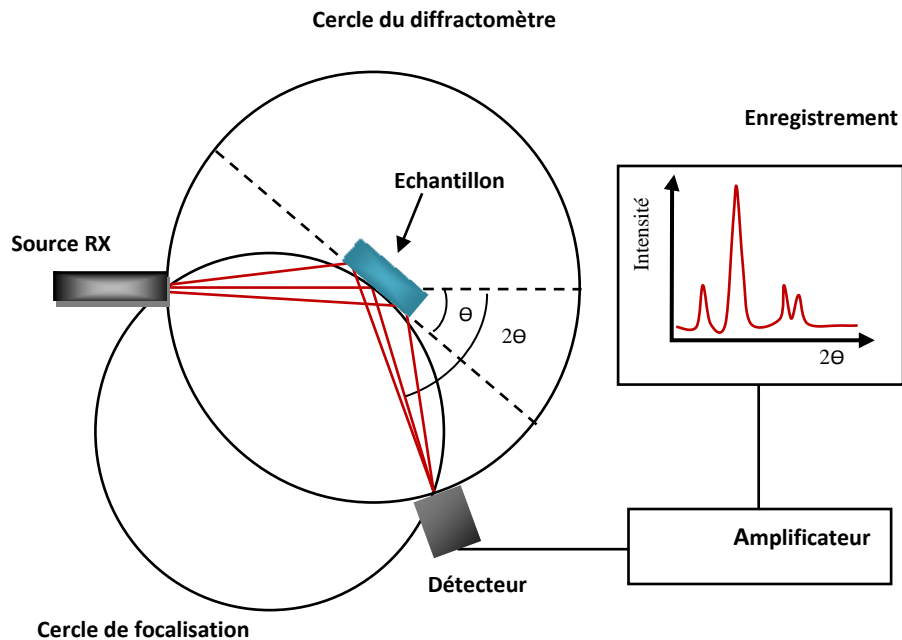
Figure II.3: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)

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.4, 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  $(2\theta)$ . Le chariot et l'échantillon sont mécaniquement couplés de telle sorte qu'une rotation de  $(\theta)$  de l'échantillon s'accompagne d'une rotation de  $(2\theta)$  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 ( $2\theta$ ).



**Figure II. 4:** 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  $K_{\beta}$  de l'anticathode de



cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie  $K_{\alpha}$  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.5:** diffractomètre de type BRUKER D8

### II.2.3.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites

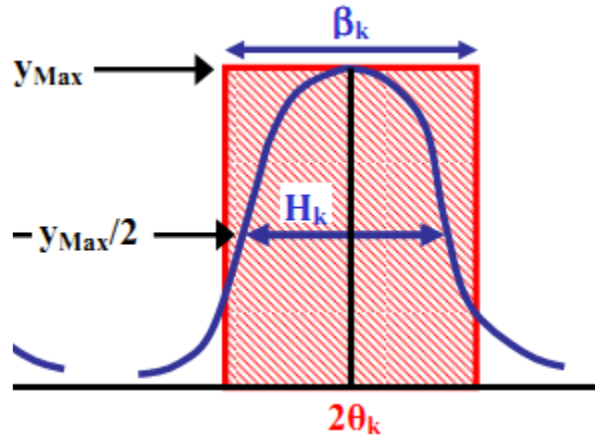
L'étude des diagrammes des diffractions des rayons x des poudres permet d'estimer les informations suivantes :

- ❖ 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.6) 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. 6:** 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** [55]:

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

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

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement en Å

**H<sub>K</sub>** : Largeur angulaire à mi-hauteur H<sub>k</sub> ou FWHM (Full Width at Half Maximum), en radian

**D<sub>hkl</sub>** : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å

#### **II.2.4. Mesure de surface spécifique par la méthode BET**

Brunauer, Emmet et Teller [56] ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont ainsi montré qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, et la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \frac{C-1}{V_m C} \right] \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.3})$$

**P** : Pression d'équilibre

**P<sub>0</sub>** : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure

**V** : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P

**V<sub>m</sub>** : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat

**C** : Constante caractéristique du système gaz - solide étudié

Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller est le plus utilisé. Cependant cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour un domaine de pression relative P/P<sub>0</sub> compris entre 0,05 et 0,35. En dehors de ce domaine, le caractère hétérogène de la surface aux faibles pressions relatives, ainsi que l'apparition d'interactions entre les molécules d'adsorbat lorsque la pression relative atteint une valeur élevée, sont totalement contraires aux hypothèses émises par Brunauer, Emmet et Teller et ne peuvent plus être négligés si l'on désire obtenir une valeur significative de la surface spécifique du matériau.

La surface spécifique S<sub>BET</sub> s'obtient alors par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$S_{BET} = (\sigma V_m N) / V_m \quad (\text{II.4})$$

**σ** : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : 1,62 nm<sup>2</sup> à 77°K pour l'azote

**N** : Nombre d'Avogadro

**V<sub>m</sub>** : Volume occupé par une mole de gaz : 22414 cm<sup>3</sup>/mol



**Figure II.7:** Appareil d'analyse BET Quantachrome

### **II.2.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Par l'analyse microstructurale d'un échantillon, on comprend la nature des phases en présence, leurs morphologies, la nature, la densité, la taille des grains et les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines. Notre caractérisation microstructurale a été réalisée par le microscope électronique à balayage ESEM-FEI Quanta 600 FEG:

#### **II.2.5.1. Appareillage**

Le microscope électronique à balayage (ESEM-FEI Quanta 600 FEG) utilise un faisceau électronique très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène et accéléré par un système de lentilles de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire  $E_p$  variant entre 0 et 100 keV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif). Avant de parvenir à la surface de l'échantillon sous forme d'une sonde électronique de taille  $\Phi$  très

réduite, le paramètre  $\Phi$  est très important dans la mesure où il permet la définition de la résolution spatiale du microscope. Dans des conditions optimales de fonctionnement de l'appareil il peut atteindre quelques nanomètres.

### **II.2.5.2. Contrastes**

Le microscope électronique à balayage (ESEM-FEI Quanta 600 FEG) est adapté à l'observation de la topographie des surfaces (contraste topographique) par détection d'électrons secondaires (le contraste topographique d'un échantillon provient des irrégularités de la surface d'origines très diverses), il permet également la distinction d'éléments ou phases présents en surface (contraste chimique, ou contraste du numéro atomique  $Z$ ) par détection d'électrons rétrodiffusés. Par ailleurs, les détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés peuvent être utilisés simultanément pour l'acquisition d'images mixtes des surfaces observées.



**Figure II.8 :** Microscope électronique à balayage ESEM-FEI Quanta 600 FEG

### II.2.6. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées

#### II.2.6.1. 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.2.6.1. 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.2.6.1. 2. Les électrodes

##### • l'électrode de travail

C'est l'oxyde mixte ( $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$   $0 \leq x \leq 0.3$ ) 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  $100^\circ\text{C}$  pendant 6 heures pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

##### • l'électrode de référence

Le deuxième composant clé de toute cellule voltammétrique .C'est une électrode de mercure oxyde de mercure (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 pas de contrôler que la différence de potentiel imposée entre deux électrodes.

- **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.2.6.1.3. la solution électrolyte

La solution contient le solvant (eau). Un électrolyte inerte en grande concentration (par ex : 0.1M KOH, 1M CH<sub>3</sub>OH) pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le composé à analyser. Avant d'effectuer une mesure voltamétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N<sub>2</sub>, Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

L'instrument de travail utilisé dans notre étude est un appareil de marque volta lab 40 PGZ 301 (figure II.9) ci-dessous.



**Figure II.9 :** Voltalab 40 PGZ 301

### II.2.7. 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.2.7.1. 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.10).

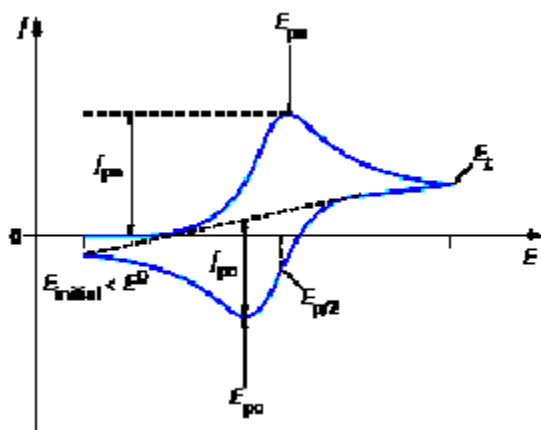


Figure II.10: allure générale d'un voltampérogramme

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 6). [57]

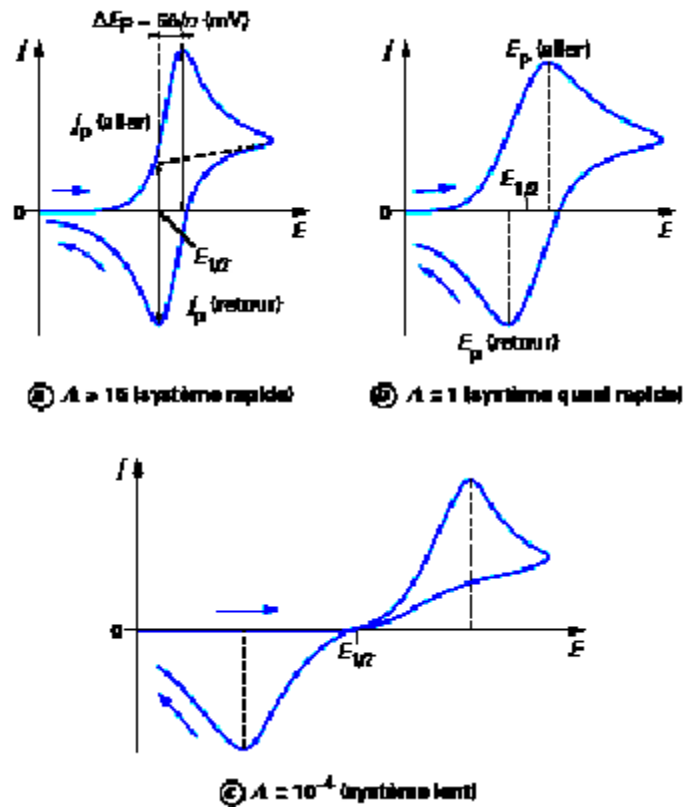


Figure II.11: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système

### II.2.7.2. 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 ou la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie que une réaction chimique est associée au Transfert de charge. [58]



### **II.2.8. Analyse Granulométrique**

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différentes 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 [59,60].

L'appareil utilisé est une granulométrie 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.12 :** granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

### **II.2.9. Mesure de conductivité électrique**

#### **II.2.9.1. 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  $\sigma$  est la somme des conductivités partielles  $\sigma_j$  associées à chaque espèce de porteurs de charge susceptibles de se déplacer à l'intérieur du solide.

$$\sigma = \sum_j \sigma_j = \sum_j c_j q_j \mu_j \quad (\text{II.5})$$

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

$c_j$  : la concentration,

$q_j$  : la charge,

$\mu_j$  : la mobilité.

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  $t_j$  :

$$t_j = \frac{\sigma_j}{\sigma} \quad (\text{II.6})$$

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.

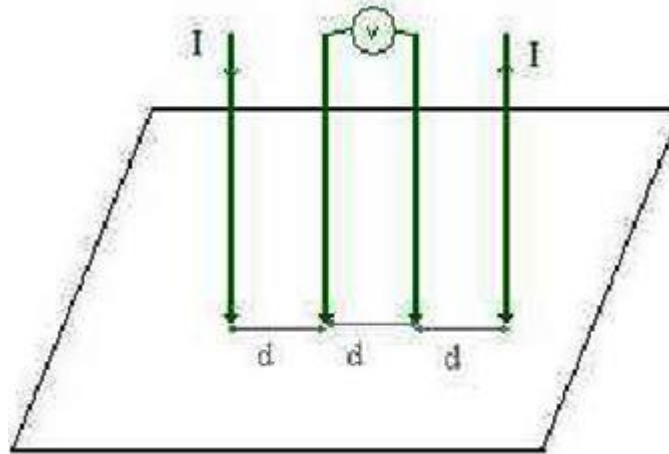
En désignant par  $\sigma_i$  la conductivité ionique, et par  $\sigma_e$  la conductivité électronique, l'équation peut être écrite :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_i = (t_e + t_i)\sigma \quad (\text{II.7})$$

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 [61].

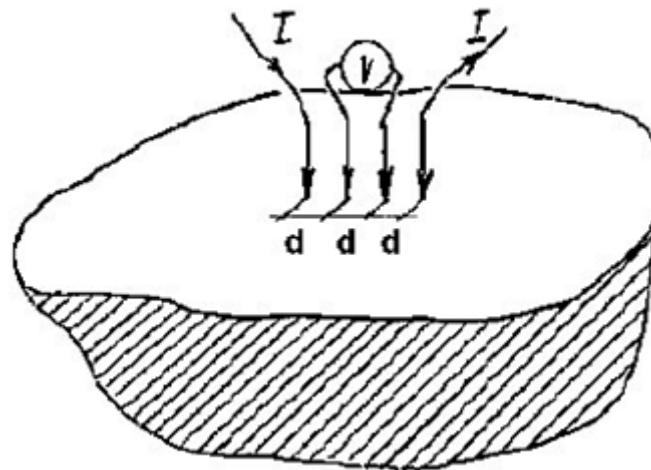
#### **II.2.9.2. Méthode de mesure**

Généralement, lorsqu'on veut déterminer la conductivité d'un échantillon, il suffit de connecter un ohm-mètre à l'échantillon via deux pinces-crocodile [62-63] pour mesurer la résistance et en déduire la conductivité (figure II.9). 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.13 :** Description schématique de la méthode des 4 points

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. 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.14.a) ce qui est notre cas, que lorsqu'on a affaire à un échantillon très fin ( $e \ll d$ ) (figure. II.14.b).



**Figure II.14. (a) :** Cas de l'échantillon épaisse :  $e \gg d$

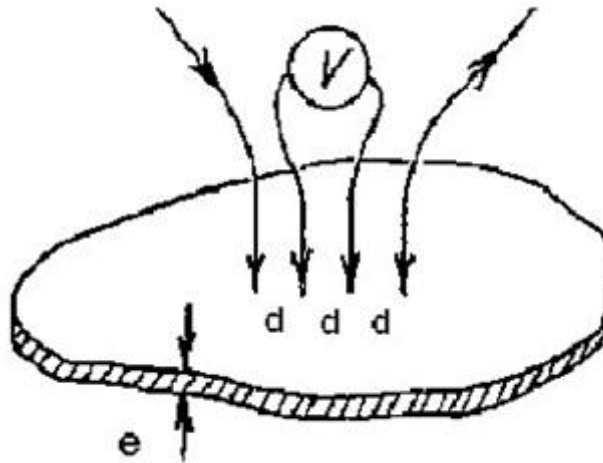


Figure II.14 (b) : Cas de la couche mince :  $e \ll d$

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  $\sigma$  est l'inverse de la résistivité)

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} * \frac{V}{I} * t * k \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$\rho$  = résistivité ( $\Omega\text{-cm}$ )

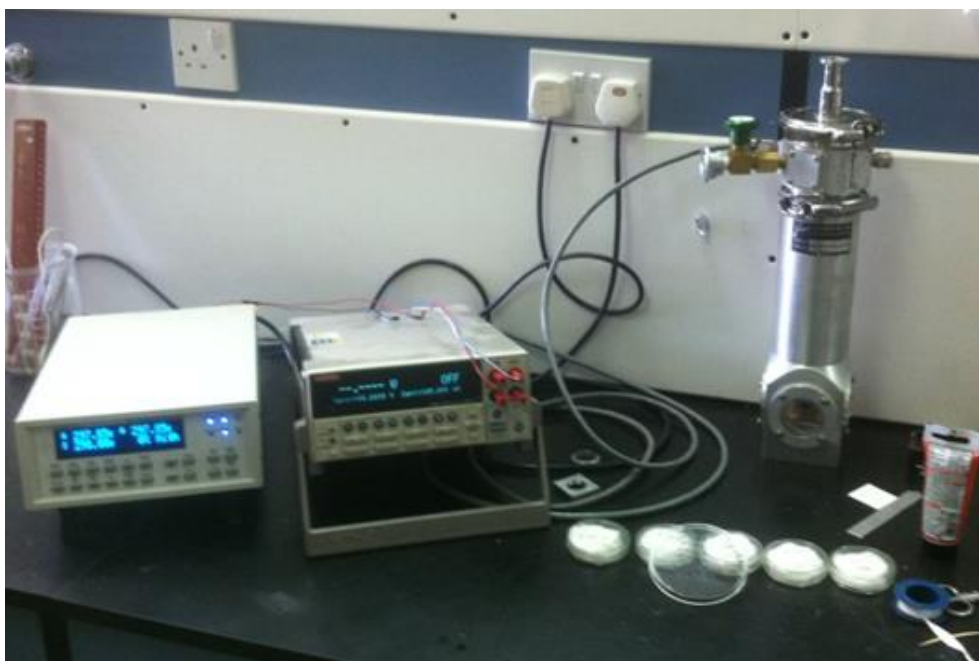
$V$  = le voltage mesurée (volts)

$I$  = 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

La conductivité électrique a été mesurée par la méthode à quatre sondes en utilisant la courante continue normale. L'échantillon a été chauffé à l'aide d'un cryostat (Janis Inc.). La tension a été mesurée en utilisant un (V-I) Source sensibles (Keithley 2182) avec une précision supérieure à 10 mV. Dans toutes les mesures, la température a été élevée lentement à la température requise au cours de laquelle les caractéristiques V-I ont été mesurés (figure. II.15).



**Figure II.15 :** Système de mesure de la conductivité

**Bibliographique**

- [1]. K. Zakrzewska, *Thin Solid Films* 2001. 391: (2), 229-238.
- [2]. C. F. Song; M. K. Lu, et al., *Thin Solid Films* 2002. 413, 155-159.
- [3]. C. H. Kwon; J. H. Kim, et al., *Ceramics International* 2003. 29, 851-856.
- [4]. T. L. Perez; F.Rojas, et al., *Journal of Solid State Chemistry* 2004. 177, 1873-1885.
- [5]. K. Y. Jung; S. B. Park, *Materials Letters* 2004. 58, 2897-2900.
- [6]. M.Gartner; R.Scurtu, et al., *Thin Solid Films* 2004. 455 –456, 417–421.
- [7]. S. Pavasupree; Y. Suzuki, et al., *Journal of Solid State Chemistry* 2005. 178: (1), 128-134.
- [8]. C. Lahousse, Thèse de doctorat 1994.
- [9] Duk-keun Yoo and Sang-Im Yoo. Microstructures and Dielectric Properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Polycrystalline Ceramics. *Solid State Phenomena*, 124-126 :143–146, 2007.
- [10] Ni Wei-qing, Yu Jian-Chang, Zheng Xing-Hua, and Liang Bing-Liang. Effet of sintering process on dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Electronic Components & Materials*, 25(10) :26–29, 2006.
- [11] C. Belessi, P.N. Trikalitis, A.K. Lavados, T.V. Bakas, P.J. Pomonis, *Appl. Catal. A*. 177 (1999) 53- 68.
- [12] R. Doshi, C.B. Alcock, J.J. Carberry, *Catal. Lett.* 18 (1993) 337-343.
- [13] F. Li H. Zheng, D. Jia, X. Xin, Z. Xue, *Mater. Lett.* 53 (2002) 282-286.
- [14] T. Ito, Q. Zhang, F. Saito, *Powder. Technol.* 143-144 (2004) 170-173.
- [15] R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *J. Mol. Catal.* 258 (2006) 22-34.
- [16] L. Shu, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B*. 16 (1998) L303.
- [17] US Patent 6,017,504, S. Kaliaguine, A. Van Neste, 2000.
- [18] J. Xue, J. Wang, T. Weiseng, *J. Alloy. Compd.* 308 (2000) 139-143.
- [19] A.S. Kulkarni, R.V. Jayaram, *J. Mol. Catal. A*. 223 (2004) 107-110.
- [20] M. Panneerselvam, K.J. Rao, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 596-601.
- [21] N. Yi, Y. Cao, Y. Su, W.L. Dai, H.Y. He, K.N. Fan, *J. Catal.* 230 (2005) 249-253.
- [22] H. Arai, T. Yamada, K. Egushi, T. Seiyama, *Appl. Catal.* 26 (1986) 265-276.
- [23] N. Nikolic, La.Mancic, Z. Marinkovic, O. Milosevic, M.M. Ristic, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 26 (2001) 35- 41.
- [24] Gonzales, E. Martinez Tamayoa, A. Beltran Portera, . V. Cortes, *Corberan, Catal. Today.* 33 (1997) 361-369.

- [25] D.W. Johnson, P.K. Gallagher, F. Shrey, W.W. Rhodes, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 55 (1975) 520-523.
- [26] H. Imai, K. Takami, M. Naito, *Mat. Res. Bull.* 19 (1984) 1293-1300.
- [27] P. Courty, C. Marcilly, dans "Preparation of catalysts" I, B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet eds 119, Elsevier, Amsterdam (1976).
- [28] M.A. Gabal, S.S. Ata-Allah, A.O. Al-Youbi, S.N. Basahel, S.A. Al-Thabaiti, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 7597-7603.
- [29] K. Nag, A. Roy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 1983-1987.
- [30] K. Nag, A. Roy, *Thermochim. Acta.* 17 (1976) 247-251.
- [31] P.K. Gallagher, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 225-238.
- [32] Y. Sadaoka, H. Aono, E. Traversa, M. Sakamoto, *J. Alloy. Compd.* 278 (1998) 135-141.
- [33] J.M.D. Tascon, S. Mendioroz, I.g Tejuca, *Z. Phys. Chem.* 124 (1981) 109-127.
- [34] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, D.H. Johnson, *Sci.* **177**, 353 (1972); 180, 62 (1973).
- [35] P.K. Gallagher, D.W. Johnson Jr, F. Shrey, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 1345-1352.
- [36] A.D. Jadhav, A.G. Gaikwad, V. Samuel, V. Ravi, *Mat. Letters.* 61 (2007) 2030-2032.
- [37] S. Nakayama, *J. Mat. Sci.* 36 (2001) 5643-5648.
- [38] M. Crepin, W.K. Hall, *J. Catal.* 69 (1981) 359-370.
- [39] M. Daturi, G. Busca, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2115-2126.
- [40] R.A.M. Giacomuzzi, M. Portinari, I. Rossetti, L. Forni, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130A (2000) 197-202.
- [41] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Olivia, L. Forni, *Appl. Catal. B.* 28 (2000) 55-,64.
- [42] I. Rossetti, L. Forni, *Appl. Catal. B.* 33 (2001) 345-352.
- [43] S. Specchia, A. Civera, G. Sarracco, *Chem. Eng. Sci.* 59(2004) 5091-5098.
- [44] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today.* 83 (2003) 199-211.
- [45] L. Wachowski, *Surf. Coat. Technol.* 29 (1986) 303-311.
- [46] S. Patent, P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly, A. Sugier, 1972.
- [47] P. Courty, H. Ajot, C. Marcilly, *Powder. Technol.* 7 (1973) 21-38.
- [48] P. Patent, M.P. Pecchini, 1967.
- [49] M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, *Solid. State. Ionics.* 154-155 (2002) 435-445.
- [50] A. F. Popa, Thèse de doctorat 2002.
- [51] D. C. Bradley; R.C.Mehrotra, et al., Academic Press, New York 1978.
- [52] J.Livage; M.Henry, et al., *Progr.Solid State Chem* 1998. 18, 259.

- [53] M. Nguéfacq, Thèse 1999.
- [54]. R. Ouhes, *Eléments de Radiocristallographie* (1984)
- [55] R. Ran, X. Wu, D. Weng, *J. Alloys Compd.*,414 (2006) 169.
- [56] Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938)
- [57] Rosa Brito, V. A. Rodríguez, Janet Figueroa and Carlos R. Cabrera “Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 520 ,Issues 1-2, Février 2002, Pages 47-52
- [58] R .Nicholson. I. Schain; *J.Anal.chem.*36 (1964)706.
- [59] H. H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard.; Marcel Dekker New York - ed., 1989
- [60] J.L. Chermant « caractérisation des poudres et des ceramiques» *forceram* . Hermès (1992).264.
- [61] M. Filal, *conductivité ionique de la zircone yttrée: rôle de la microstructure et effet composite*, Thèse de l’Université de Picardie (1994).
- [62] Valdes, L. *Resistivity Measurements on Germanium for Transistors*. *Proceedings of the IRE*, 42(2):420{427, 1954.
- [63] 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.



# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

### III.1. Introduction :

La première phase de type pérovskite cubique déficitaire en oxygène mise en évidence dans le système Ba-Fe-O,  $\text{Ba}_8\text{Fe}_8\text{O}_{21}$ , soit  $\text{BaFeO}_{2.62}$  avec  $a = 8.05\text{\AA}$  a été signalée par M. Erchak et al. En 1946 [1]. Depuis lors, les phases formulées  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.5$ ) ont fait l'objet de nombreux travaux, en particulier en raison de l'existence, lorsque  $\delta$  varie, de diverses structures de symétrie hexagonale et de la présence de valences mixtes du fer ( $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{4+}$ ).

Ainsi en 1954 Malinofsky et Kedesdy [2] en étudiant ce système, ont isolé deux phases différentes de composition non déterminée : une phase isotype de  $\text{BaTiO}_3$  hexagonale obtenue par recuit sous oxygène à  $900^\circ\text{C}$  et une autre de type  $\text{BaTiO}_3$  quadratique obtenue par recuit sous oxygène à  $1275^\circ\text{C}$  suivi d'un refroidissement lent.

Par la suite les recherches successives de Mac Chesney et al. [3], Mori [4,5], Gleitzer et Zanne [6,7] eurent essentiellement comme objet de préciser les domaines d'existence de différentes phases  $\text{BaFe}^{3+}_{1-t}\text{Fe}^{4+}_t\text{O}_{3-\delta}$  en fonction du taux de non-stœchiométrie en oxygène ( $\delta$ ), lui-même directement lié au taux de  $\text{Fe}^{4+}$  ( $t = 1 - 2\delta$ ). Il apparaît difficile de comparer leurs résultats car les méthodes de synthèse varient d'un autre. Cependant dans tous les cas, il a été observé un large domaine d'existence ( $0 \leq \delta \leq 0.40$ ) d'une phase hexagonale de type  $6H\text{-BaTiO}_3$  et d'une phase de composition quasi ponctuelle  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  ( $\delta = 0.50$ ) dans laquelle le fer est exclusivement trivalent.

Jusqu'ici les études avaient été essentiellement menées par diffraction de rayons X et un seul travail avec de la microscopie électronique à haute résolution avait été mené pour la composition  $\text{BaFeO}_{2.79}$  par Hutchison et Jacobson [8].

De plus, aucun modèle structural relatif à l'ordre des lacunes lorsque  $\delta$  augmente, comparable à ceux existant déjà pour les phases de type  $(\text{Ca},\text{La})\text{FeO}_{3-\delta}$  [9] ou  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  [10] n'avait été proposé.

Mais en 1989 un travail de J.C. Grenier et al. [11] présente les conditions thermodynamiques permettant de reproduire le taux de non-stœchiométrie en oxygène. Celui-ci détermine le taux de non-stœchiométrie à partir de l'analyse chimique de  $\text{Fe}^{+4}$ , avec pour but de préciser le domaine d'existence des phases  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  pour ( $0 \leq \delta \leq 0.5$ ). Ce travail est complété par d'autres études par microscopie électronique (HRTEM) et par spectroscopie Mössbauer rapportées ailleurs [12-14].

D'après ces études du système  $\text{BaFe}^{+4}\text{O}_3\text{-BaFe}^{+3}\text{O}_{2.50}$ , la structure et l'ordre des lacunes des phases  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  dépendent du taux de lacunes ( $\delta$ ) et corrélativement du rapport ( $\text{Fe}^{+4} / \text{Fe}^{+3} = t / (1-t)$ ) directement lié aux conditions de synthèse ( $p\text{O}_2$ , T). Pour  $\delta < 0.35$ , l'empilement est un mélange des types "hexagonal compact" et "cubique compact" conduisant

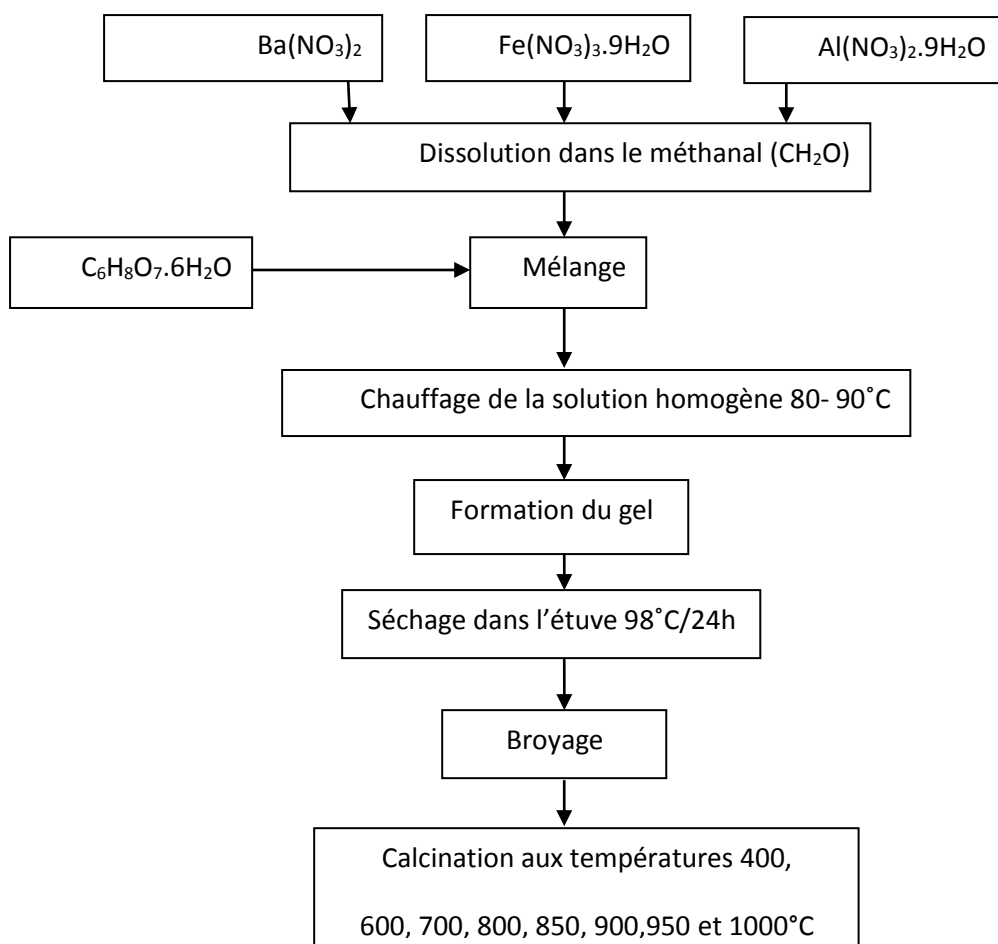
à des structures de type pérovskite hexagonale 6H ou 12H lacunaires en oxygène, alors que pour des valeurs de  $\delta$  plus élevées ( $\delta > 0.35$ ) l'empilement est "cubique compact". Dans ce domaine de composition, la non-stœchiométrie est accommodée grâce à la formation de structures en micro-domaines soit d'une phase monoclinique ( $\text{BaFeO}_{2.5}$ ) soit d'une phase orthorhombique de composition voisine de  $\text{BaFeO}_{2.55}$ . En revanche pour  $0.25 < \delta < 0.37$  on observe des phénomènes d'inter croissances entre une phase de type 6H et une phase dérivée de la pérovskite cubique. Pour  $\delta \leq 0.25$ , aucun ordre des lacunes à longue distance n'apparaît [15].

Différentes poudres précurseurs citrates de ferrite de barium dopés au l'aluminium ont été préparées par chimie douce et calcinés à différentes températures. Ces précurseurs conduisent aux oxydes mixtes à structure pérovskite  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  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 ATG et microscope électronique à balayage (MEB).

#### III.2. Préparation de l'oxyde $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) par voie sol-gel

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) en plusieurs étapes, comme le montre la figure III.1. Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent de complexations qui 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, en respectant la condition  $n_{\text{acide citrique}} = n_{\text{Ba}+2} + n_{\text{Fe}+3} + n_{\text{Al}+3}$ , et le volume du solvant correspondant à  $n_{\text{solvant}} = 2 \cdot n_{\text{Acide citrique}}$ . Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les proportions stœchiométriques de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (pureté 99%), et  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (pureté 98.5%) et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (pureté 99%) avec l'acide citrique, sont dissoutes dans le méthanal ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) comme solvant. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à 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 le solvant résiduel, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 98°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à différentes températures de calcination : 400, 600, 700, 800, 850, 900, 950 et 1000°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.



**Figure III.1** : Les différentes étapes de synthèse des échantillons par voie sol-gel

### III.3. Caractérisations physico-chimique des oxydes $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$

#### III.3.1. Analyse thermique (A.T.G)

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, le précurseur de  $BaFe_{0.9}Al_{0.1}O_{3-\delta}$  a été analysé par thermogravimétrie (ATG), 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  $1000^{\circ}C$  avec une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}C/min$ . Le résultat obtenu pour le composé précurseur est représenté sur la Figure III.2.

La courbe (ATG-DTG) du précurseur  $BaFe_{0.9}Al_{0.1}O_{3-\delta}$  pendant le processus de perte de poids peut être partagée en quatre étapes, dans les gammes de température de (1)  $25-180^{\circ}C$ , (2)  $180-350^{\circ}C$ , (3)  $350-640^{\circ}C$ , and (4)  $640-930^{\circ}C$ .

- Une première partie (I) comprise entre  $25$  et  $180^{\circ}C$ , représente une perte de masse relativement petite de  $5.87\%$  environ, avec une inflexion à la température de  $90^{\circ}C$ . Celle-ci

peut être attribuée à l'élimination de l'eau du précurseur [16], et une décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique.

-La seconde étape de perte de poids dans la plage de température de 180 et 350°C, représente une perte de masse importante de (27.04 %) environ, accompagné par deux signaux (DTG) à 185 et 205°C. peut être attribuée à l'élimination de l'eau résiduelle et au mécanisme de la décomposition de citrate et des petites quantités de nitrate.

La troisième partie de perte progressive de poids de 350 à 640°C, représente une perte de masse de (17,54%), qui correspond à une large bande (DTG) environ 380°C correspond probablement à la combustion de molécules organique [17], et deux faibles pics environ 470, 570 °C peut être attribué a la formation du carbonate [18, 19].

- Une quatrième partie (IV) représente une perte de masse (14.31%) entre 640 et 930°C, est corrélée avec deux petites bandes située à 690 et 750°C. correspond probablement à la décomposition de carbonates et le deuxième pic de la formation du cristal  $BaFe_{0.9}Al_{0.1}O_{3-\delta}$ .

Une perte de poids très faible ( $T > 930$  °C) a été détectée. Il est accompagné d'un petit pic à 950°C. Ce processus correspond très probablement à une perte de l'oxygène ayant pour résultat le produit final de la pérovskite rombohedrale, cette transformation de phase due a la formation de lacune d'oxygène a haut température. En accord avec les résultats FTIR et DRX qui seront discutés après.

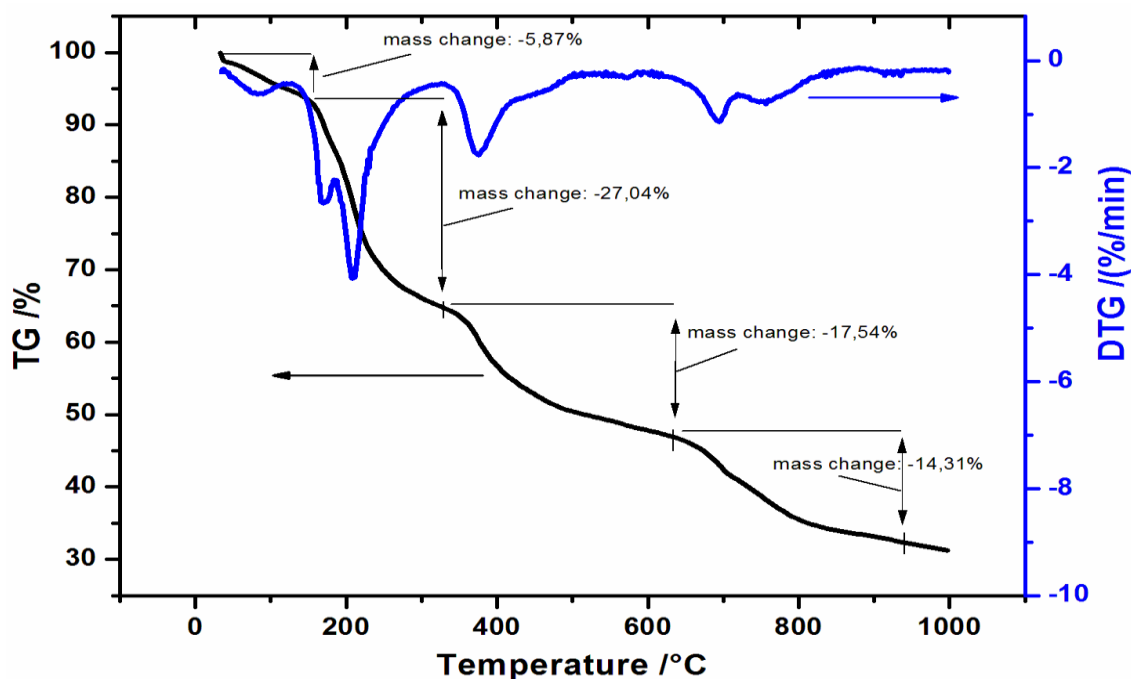


Figure III.2: courbe thermogravimétrie de l'oxyde  $BaFe_{0.9}Al_{0.1}O_{3-\delta}$

### III.3.2. Analyses par diffraction des rayons X

#### III.3.2.1. Détermination des paramètres de maille

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) a été effectuée sur un diffractomètre en poudre du type **D8-Advance de Bruker-AXS** en utilisant le rayonnement  $\text{K}\alpha$  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  $0.02^\circ$  pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre  $10$ - $80^\circ$  ( $2\theta$ ). 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.

Les différents spectres présentés sur la figure III.3 permettent d'identifier la structure des oxydes élaborés par voie sol-gel de formule  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ).

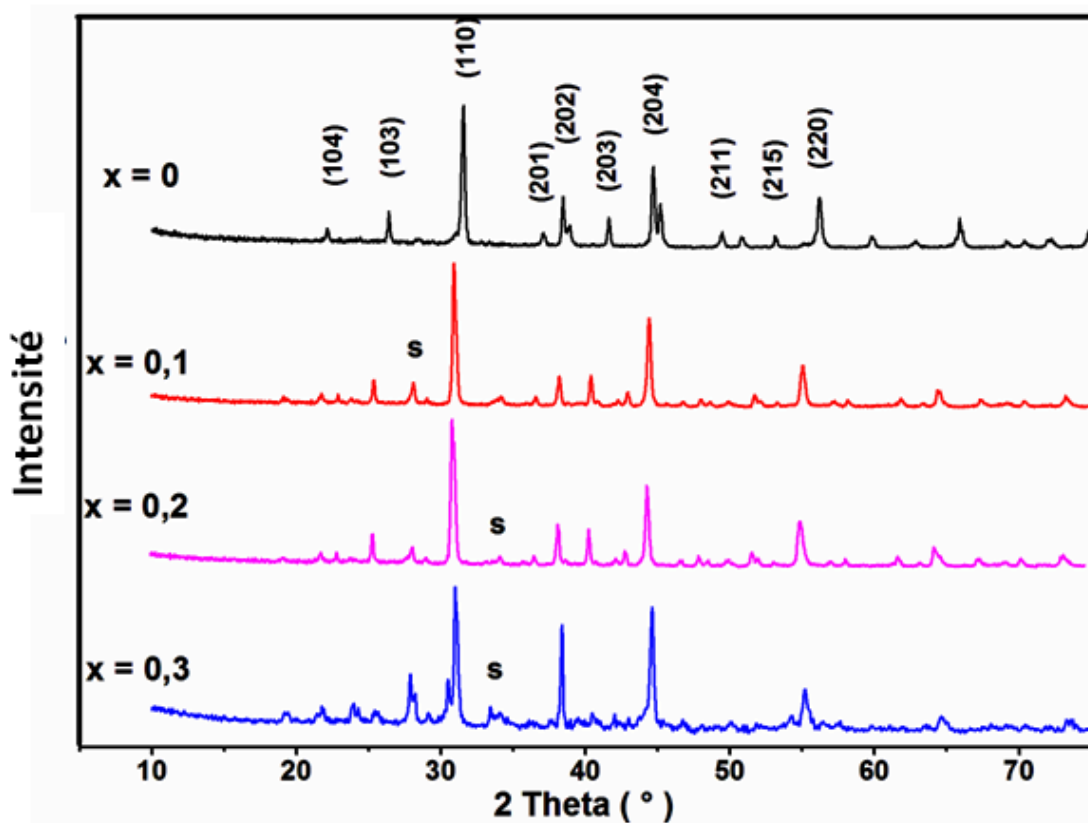


Figure III.3 : Spectres de diffraction au rayon X des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

On voit bien que tous les spectres de diffraction X cristallisent dans une phase pérovskite de structure hexagonale, (PDF : 01-070-0034) [20]. Aucun changement de phase détectable quel que soit le degré de la substitution du aluminium. Pour les composés substitués ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ), une deuxième phase secondaire est apparemment formée. Les raies supplémentaires (figure III .3) ont été typiquement attribuées à la formation de  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  spinelle (PDF [46-0113]). En outre, en raison de l'instabilité de  $\text{Fe}^{4+}$  dans l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ , sous la calcination à l'air dans lequel l'oxygène est insuffisant, nous pouvons voir que aussi micro quantité de phases  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  contenant  $\text{Fe}^{3+}$ , des observations similaire sont trouve pour les systèmes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $M= \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Co}$ ) [21,22]

L'unité dimensions de la cellule «a» et «c», estimées en supposant que  $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ , étaient très proches de ceux rapportés pour les  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  ( $a = 5,6768 \text{ \AA}$  et  $c = 13,956 \text{ \AA}$ ). Les paramètres de maille des composés  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  sont calculés dans la plage  $2\theta$  étudiés, par l'utilisation du logiciel CELREF.

En outre, le déplacement progressif vers les petits angles observés sur le diagramme de diffraction des rayons X des pics avec une concentration croissante d'aluminium (Figure III.4), est dû à l'incorporation d'ions Al avec un rayon ionique ( $0.605 \text{ \AA}$ ) par comparaison avec le Fe ( $0.585 \text{ \AA}$ ) [23].

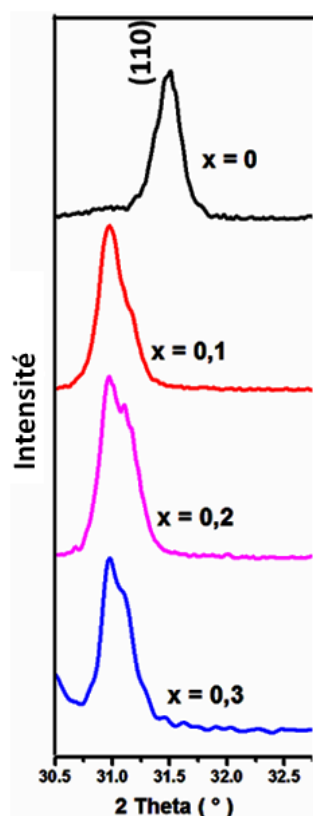


Figure III.4: Evolution de position de pics 110

Les paramètres de maille sont représentés dans Le tableau III.1.

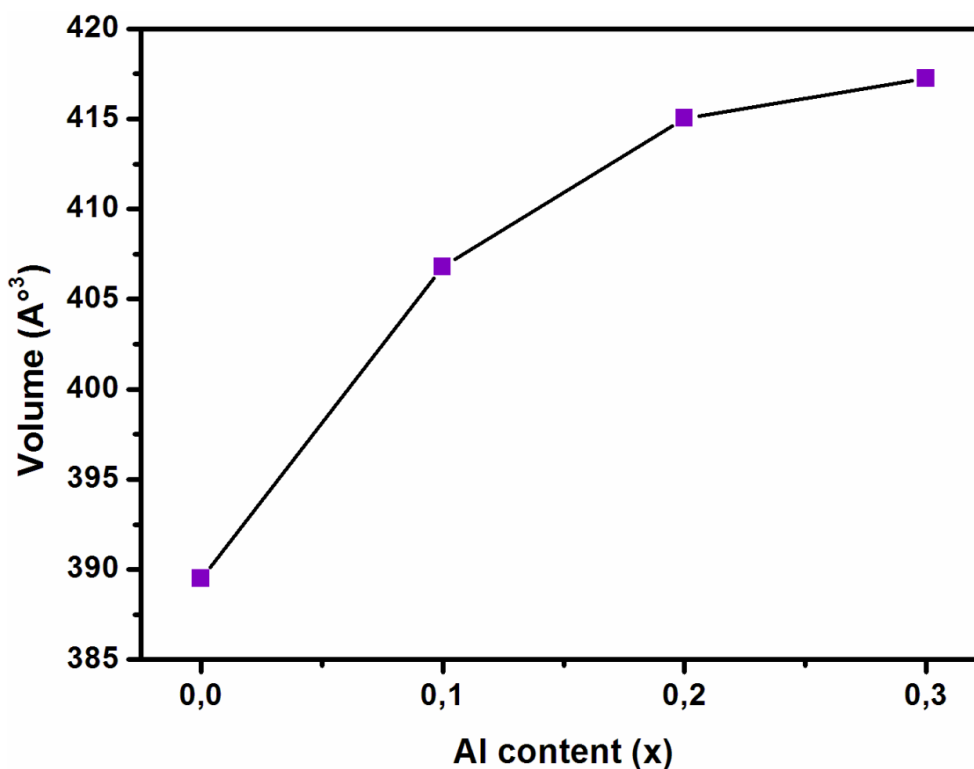
**Tableau III.1** : les paramètres de la maille des oxydes  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

Echantillon	Paramètres de mailles		Volume unitaire ( $\text{\AA}^3$ )
	a=b ( $\text{\AA}$ )	c( $\text{\AA}$ )	
BaFeO <sub>3-δ</sub>	5.6768	13.9560	389.49
BaFe <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	5.7792	14.0639	406.79
BaFe <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	5.7612	14.4386	415.04
BaFe <sub>0.7</sub> Al <sub>0.3</sub> O <sub>3-δ</sub>	5.7715	14.4401	417.23

En effet, l'augmentation des paramètres de maille des poudres dopés à l'aluminium (tableau III.1) par rapport à celle de BaFeO<sub>3-δ</sub> pur, s'engage avec la déclaration suivante.

La variation de volume ne suit pas la loi de Vegard (figure III.5). Ce désaccord suggère une structure plus complexe qu'une simple solution solide.

Ce résultat implique également l'existence de deux régimes, l'un pour  $x = 0, 0.1$  et  $0.2$  où une dépendance linéaire du volume en fonction de la teneur en aluminium est observée. et un autre pour  $x = 0.3$  avec une faible augmentation de volume probablement due a l'intensité de pic de la phase spinel BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans le spectre de diffraction au rayon X (voire figure III.3)



**Figure III.5:** Evolution du volume en fonction du taux d'aluminium.



### III.3.2.2. Détermination de la taille des cristallites

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

$$d_{hkl} = K\lambda / (b \cos\theta) \quad (1)$$

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

$K$  : Constante égale à 0,9

$b$  : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian

$\theta$  : Angle de Bragg

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement en Å

**Tableau III .2** : Taille moyenne des échantillons  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

Echantillon	Position de la raie la plus intense $2\theta$ (°)	Largeur a mi hauteur B (rad)	Taille moyenne des cristallites D (nm)
$BaFeO_{3-\delta}$	31.4887	0.1283	64.33
$BaFe_{0.9}Al_{0.1}O_{3-\delta}$	30.9501	0.1302	63.31
$BaFe_{0.8}Al_{0.2}O_{3-\delta}$	30,971	0,1321	62.40
$BaFe_{0.7}Al_{0.3}O_{3-\delta}$	30,982	0,1328	62.07

On constate une variation de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction entre les différents échantillons, et aussi la figure III.6 montre que la taille des cristallites diminuées avec l'augmentation du taux de l'aluminium.

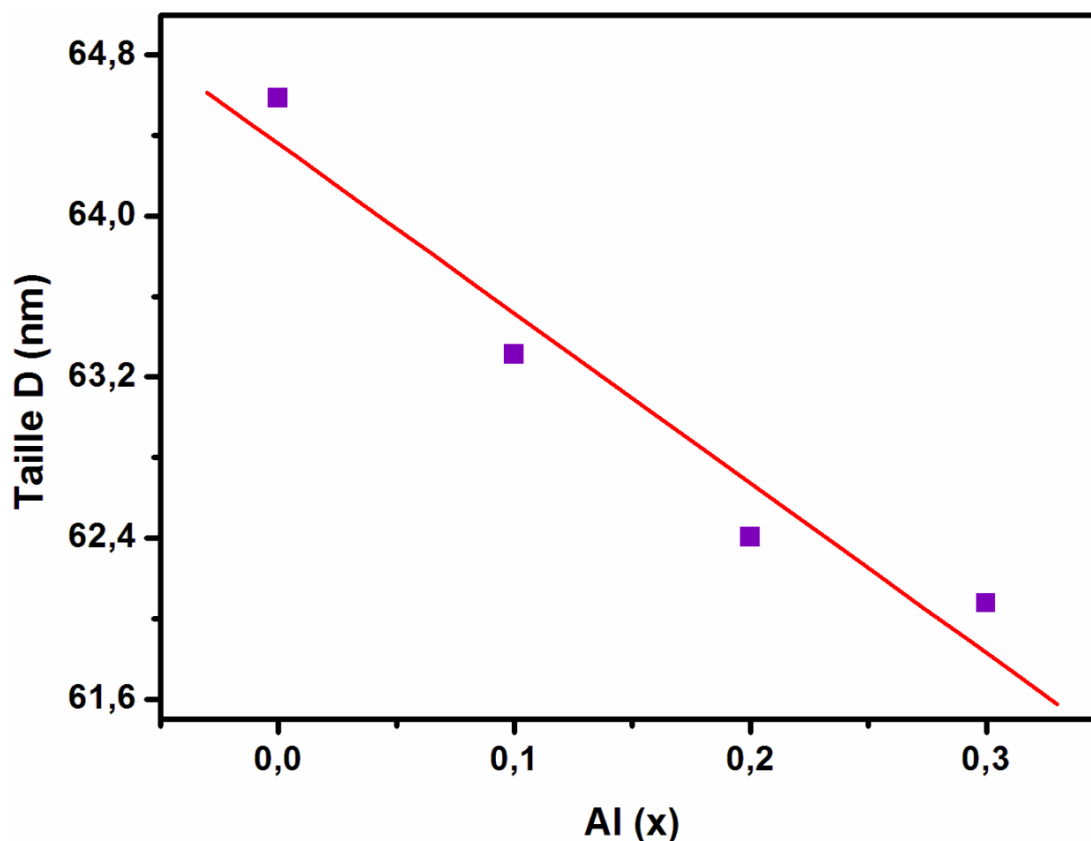
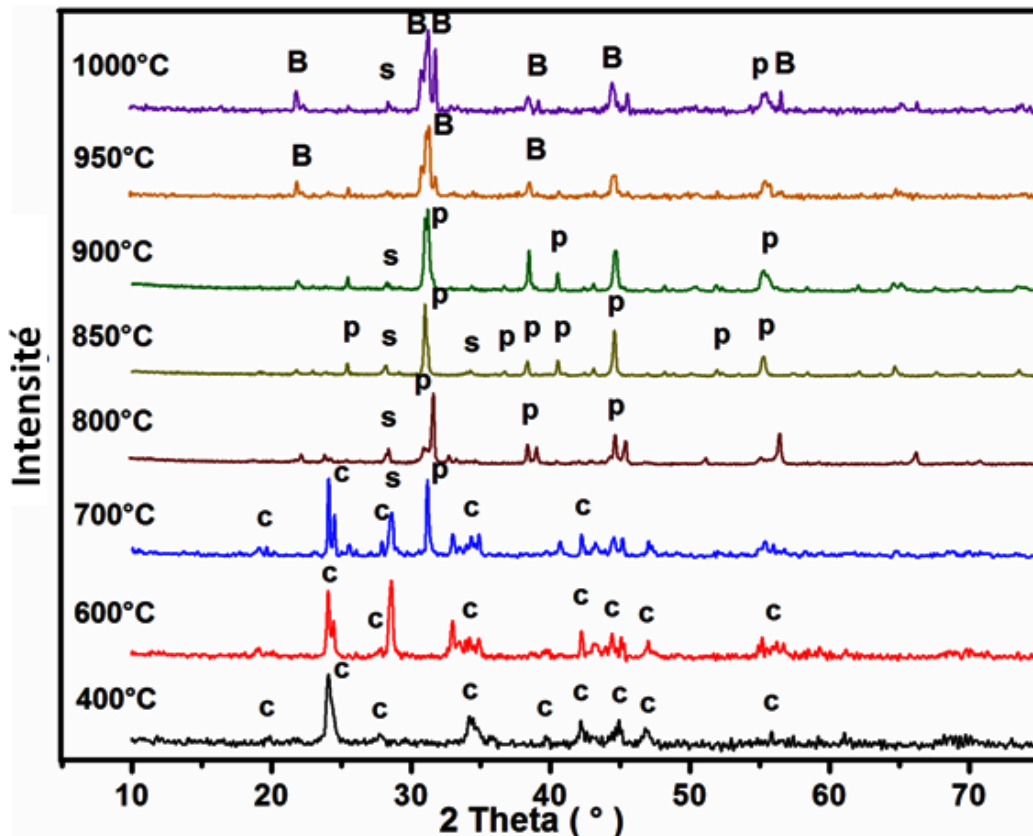


Figure III.6: Evolution de la taille des cristallites des poudres en fonction du taux de l'Aluminium

### III.3.2.3. Analyse par diffraction X en fonction de la température de calcination

La température de décomposition joue un rôle déterminant sur la granulométrie des poudres. La taille moyenne des cristallites augmente en principe au fur et à mesure que la température augmente. La figure III.7 présente l'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X pour l'échantillon  $\text{BaFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  aux températures de calcination (400, 600, 700, 800, 850, 900, 950 et 1000°C).

La figure III.7 représente l'analyse de la structure cristalline de l'échantillon  $\text{BaFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  calcinés entre 400°C à 1000°C pendant 6h par diffraction X.



**Figure III.7:** Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.8}$  calciné à différentes températures (c)  $\text{BaCO}_3$ , (s)  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , (p) phase hexagonale, (B) phase rhombohedrale.

Des différences principales d'ordre qualitatif sont observées lors de la comparaison des diffractogrammes des échantillons calcinés entre 400°C et 1000°C. Après avoir été chauffé à 600 ° C en de l'air, la poudre est pratiquement amorphe et le pic caractéristique de la phase pérovskite apparaît avec une intensité faible, ce qui indique un début de transformation de la phase amorphe à la phase cristalline. A faible température entre 400 et 600°C, on observe deux phases  $\text{BaCO}_3$  (PDF : 05-0378) et  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  spinelle (PDF : 46-0113). pour l'échantillon calciné à 700 et 800°C, les même deux phase avec la présence d'une phase hexagonale (PDF : 01-070-0034). A 850°C, on remarque que la phase hexagonale est plus intense que la phase spinelle avec une disparition totale de  $\text{BaCO}_3$ . avec l'augmentation de la température de calcination (  $T > 850^\circ\text{C}$ ) le pic le plus intense a  $31^\circ$  divise en deux pic entre  $30.9$  et  $32.4^\circ$  qui indique le changement dans la structure cristalline qui résulte la transformation de hexagonale a la phase rhombohedrale ( PDF :00-020-0130). Ce changement dû a la perte de l'oxygène et la formation des lacunes d'oxygène [16, 24, 25,26]. A 1000°C, Le degré de cristallinité de la phase rhombohedrale est intensif avec un peu de phase spinelle  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ .

les résultats des diagrammes de diffraction de rayons X montre que l'augmentation de la température conduit à la diminution de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction ce qui traduit une augmentation de la taille moyenne des cristallites calculées selon le modèle de Scherrer.

Le tableau III .3 rassemble les résultats liés aux élargissements des raies de diffraction pour  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  traités à différentes températures.

**Tableau III.3:** Taille moyenne des échantillons  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  à différentes températures.

Température (°C)	Position de la raie la plus intense $2\theta$ (°)	Largeur a mi hauteur B (rad)	Taille moyenne des cristallites D (nm)
<b>T = 700</b>	31.0026	0.1574	52.37
<b>T = 800</b>	31.1203	0.1396	59.07
<b>T = 850</b>	30.9501	0.1302	63.31
<b>T = 900</b>	31.4955	0.1181	69.89

La figure.III.8 représente l'évolution de la taille moyenne des cristallites de  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  calcinée à différentes températures pendant une durée fixée à 6 heures. D représente la taille moyenne des cristallites déterminées à partir des diagrammes de diffraction de rayons X en utilisant la formule de Scherrer, et T représente la température de calcination en (°C).

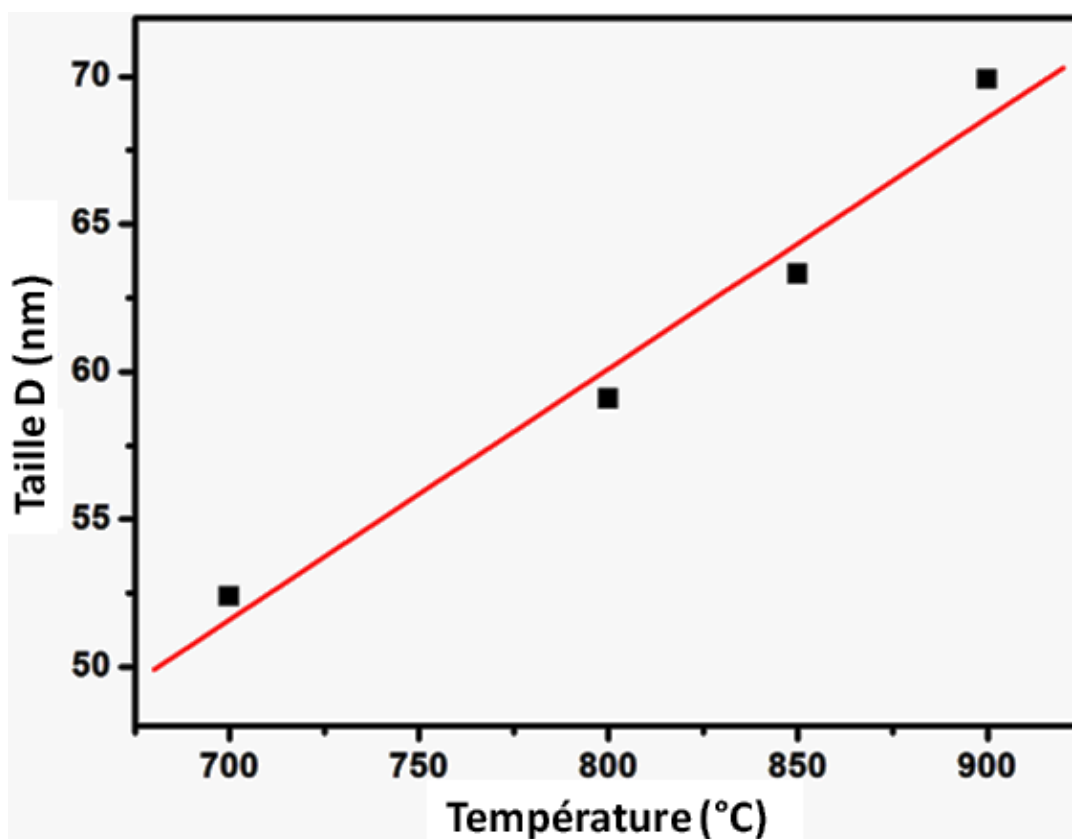


Figure III.8 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température pour l'échantillon  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

La figure. III.9 représentent l'évolution de la taille moyenne des cristallites de  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  en fonction de l'inverse de la température de calcination.

Cette évolution peut être interprétée en terme de loi d'Arrhenius :  $D = D_0 \exp (-E_a/k_b T)$ , où  $E_a$  est l'énergie d'activation de cristallisation,  $k_b$  la constante de Boltzmann et  $D_0$  le facteur pré- exponentiel. La taille  $D$  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 [27, 28]. Elle permet d'estimer la valeur de l'énergie d'activation de cristallisation : on trouve comme valeur  $E_a = 0.37$  eV pour  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

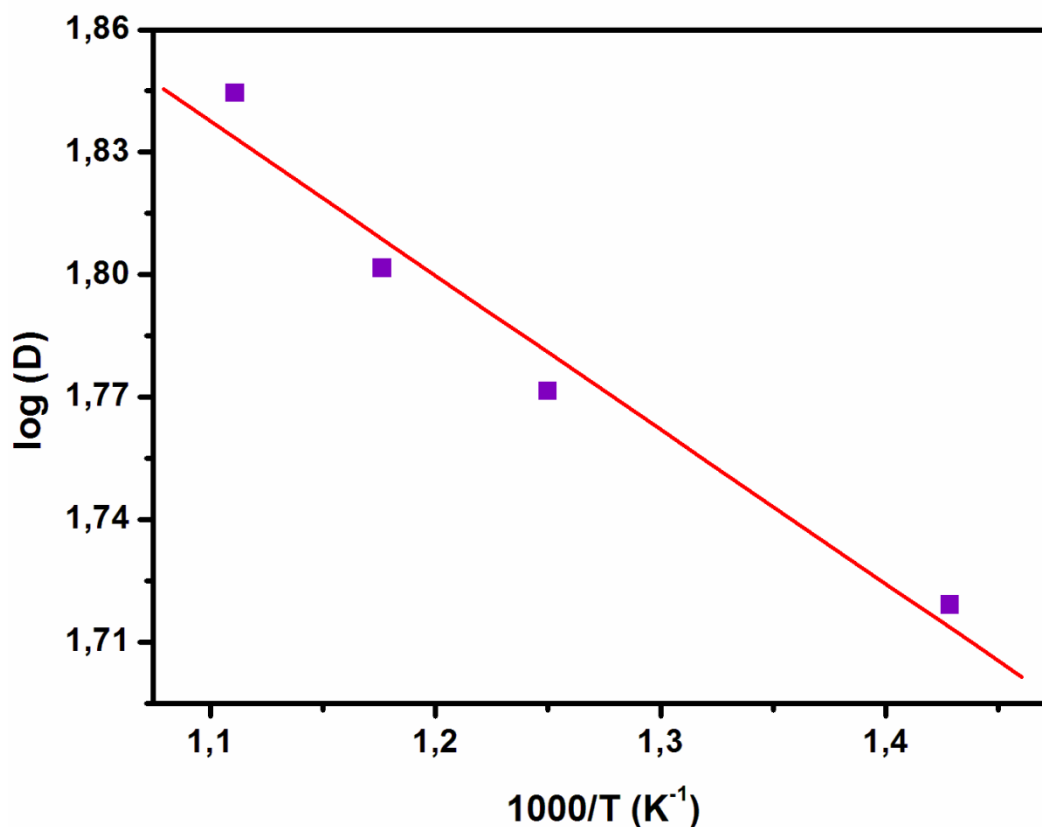
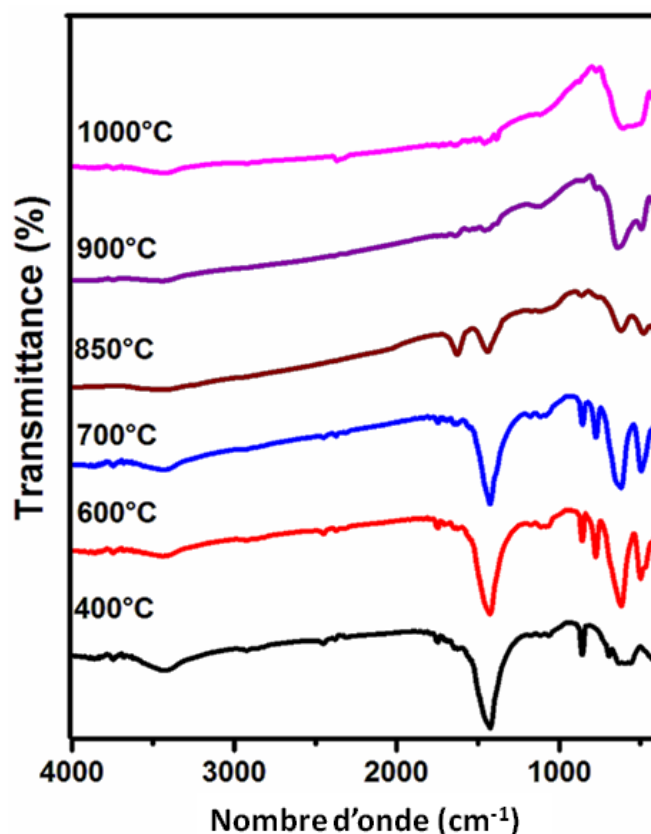


Figure III.9 : Evolution de log (D) en fonction de l'inverse de la température  $1000/T$ .

### III.3.3. Spectroscopie infrarouge du précurseur et de l'oxyde $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$ :

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier. Pye-UMCAM FT.IR- 8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , pour l'infrarouge moyen. La Technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 200 mg de KBr). Les températures de calcination à  $400$  ;  $600$  ;  $700$  ;  $850$  ;  $900$  et  $1000^\circ\text{C}$  pendant une durée fixée à 6 heures. Ont été choisies dans le but de montrer le maximum des composés spécifiques durant la formation de l'oxyde. Les spectres infrarouges en transmission de ces échantillons sont représentés sur la figure.III.10.



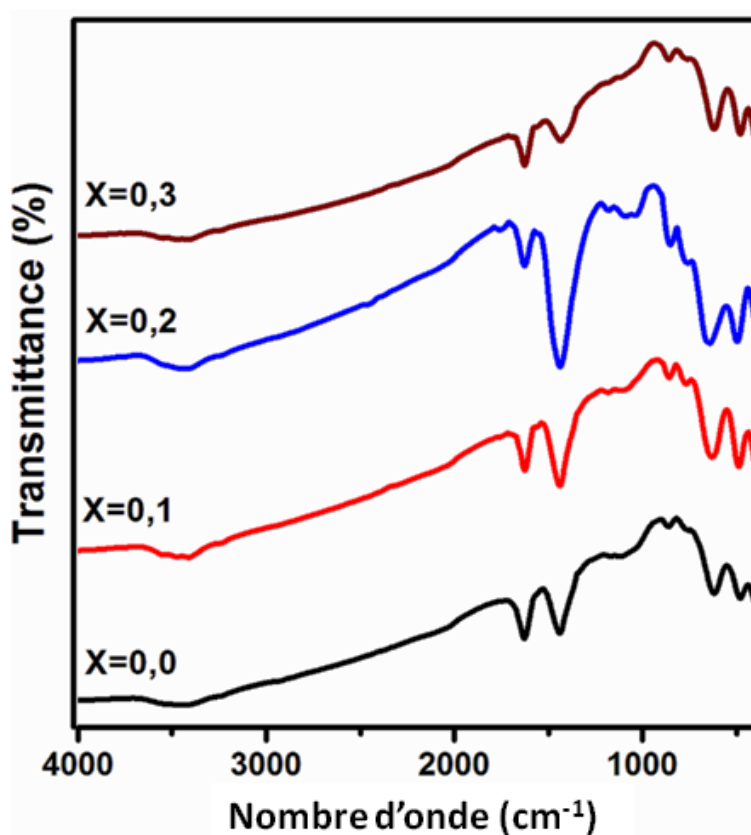
**Figure III.10:** spectres d'absorption infrarouge de  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  à différentes températures

Le spectre infrarouge obtenu pour l'échantillon précurseur présente une large bande d'absorption, les plus caractéristiques à  $3500\text{ cm}^{-1}$ . En accord avec les données T G, cette large bande peut être attribuée à la vibration d'élongation d'hydroxyde [OH] de l'eau absorbée par les molécules [16].

La diminution rapide des bandes correspondantes des carbonates pour les échantillons calcinés à 400, 600 et 700°C est en accord avec la perte en poids détectée sur TG- DTG entre 350 et 640°C qui sont attribuées à la décomposition des carbonates (fig. III.2). Pour le précurseur calciné à 400, 600 et 700 ° C des bandes similaires ont été observés à 1430, 850, 780, 625 et 490  $\text{cm}^{-1}$ .une large bande d'absorption à 1430  $\text{cm}^{-1}$  est due à des vibrations dans le carbonate [16,24]. La bande d'absorption à 850  $\text{cm}^{-1}$  caractérise l'existence de  $\text{BaCO}_3$  [24,25]. Ces bandes disparaissent quand la température augmente, ce qui suggère la décomposition du matériau résiduel du procédé de synthèse. Toutefois, le pic à 780  $\text{cm}^{-1}$  attribuée a la formation de  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  spinelle [16, 24, 25]. La pérovskite  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  génère quand calciné à 850 ° C avec les pics d'absorption à 490 et 625  $\text{cm}^{-1}$  marques la formation de  $\text{FeO}_6$  dans  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  [16, 24, 25,29]. Avec l'augmentation de la température de calcination à 1000 ° C, les pics à 490 et 625 $\text{cm}^{-1}$  deviennent plus obtus. Ce résultat a consisté en outre à la

constatation de l'augmentation de la perte d'oxygène, qui signifie la transformation de phase (hexagonal-rhombohedral) observée dans l'analyse de diffraction des rayons X. dans la phase  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ , la mobilité plus élevée d'oxygène dans la structure pérovskite crée une perte d'oxygène se produit progressivement avec l'augmentation de la température de calcination à  $1000^\circ\text{C}$  et au-dessus, puis la formation des lacunes d'oxygène. La perte d'oxygène est due à l'excitation thermique sous une température de calcination plus élevée [25].

Les spectres infrarouges relative à l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) obtenu après une calcination à  $850^\circ\text{C}/6\text{h}$  sont représentés sur la figure III.11.



**Figure III.11:** spectres d'absorption infrarouge des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

Les spectres des pérovskites substituées  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) sont similaires à celle de la structure de  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ . A partir des spectres, deux bandes sont observées autour de  $490$  et  $625\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont affectées aux octaèdres  $\text{FeO}_6$  de l'oxyde et la matrice caractéristique d'une phase pérovskite [16, 24, 25,29]. Avec l'augmentation de la substitution du Fe par l'Al ces deux bandes déplacent vers des nombres d'ondes plus grandes. Une autre bande est observée pour les échantillons  $x = 0,1, 0,2$  et  $0,3$  à  $780\text{ cm}^{-1}$  qui indiquent la formation de spinelle



BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [16, 24,25], conformément aux résultats de la diffraction des rayons X discute ci-dessous.

### III.3.4. Analyse granulométrique

L'analyse de la distribution de la taille des grains du BaFe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) on été choisies dans le but de montrer l'influence du dopant de aluminium sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser.

A l'issue de la calcination à 850°C la poudre a été dispersée dans l'eau dé ionisée dans un bécher sous agitation magnétique et combinée aux ultrasons pendant 15 minutes.

La figure III.12 donne la distribution des tailles de grains de BaFe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) dans une gamme de tailles comprises entre 0 et 160 μm.

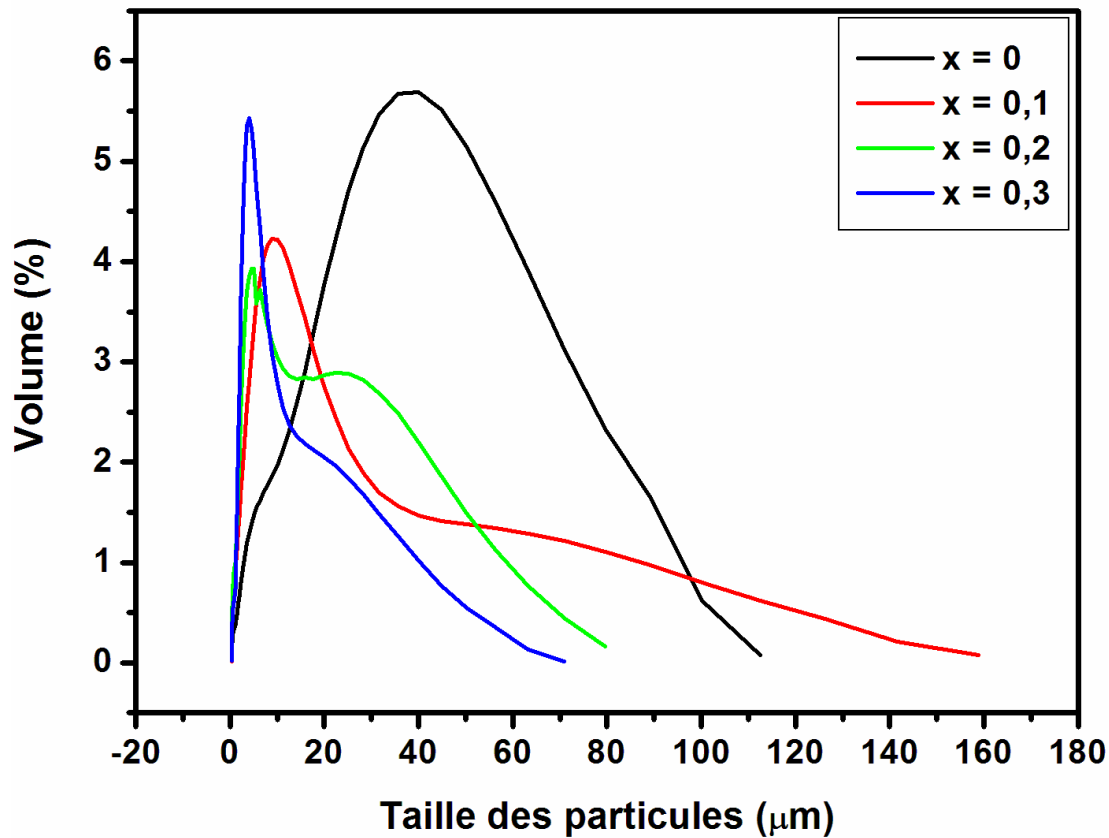


Figure III.12 : Distribution granulométrique de l'oxyde de BaFe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

Dans l'oxyde  $\text{BaFeO}_3$

Les résultats portés sur la figure III.13, montrent une répartition granulométrique un seul mode en nombres de particules dont le pic est centre à  $36.9 \mu\text{m}$  de la distribution volumique est 5.7%.

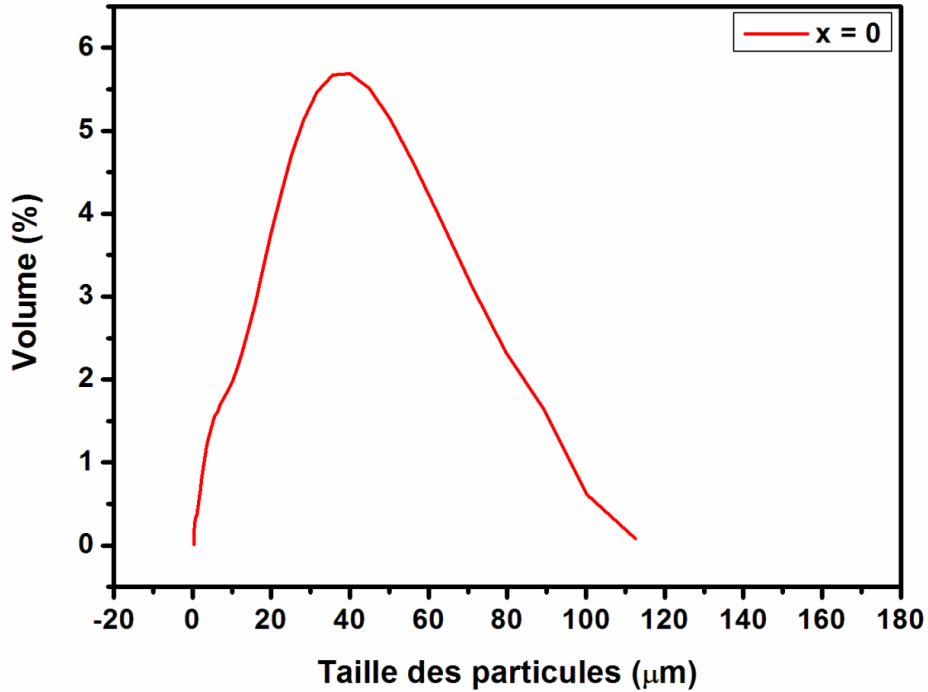


Figure III.13 : Distribution granulométrique de l'oxyde de  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ .

Dans l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

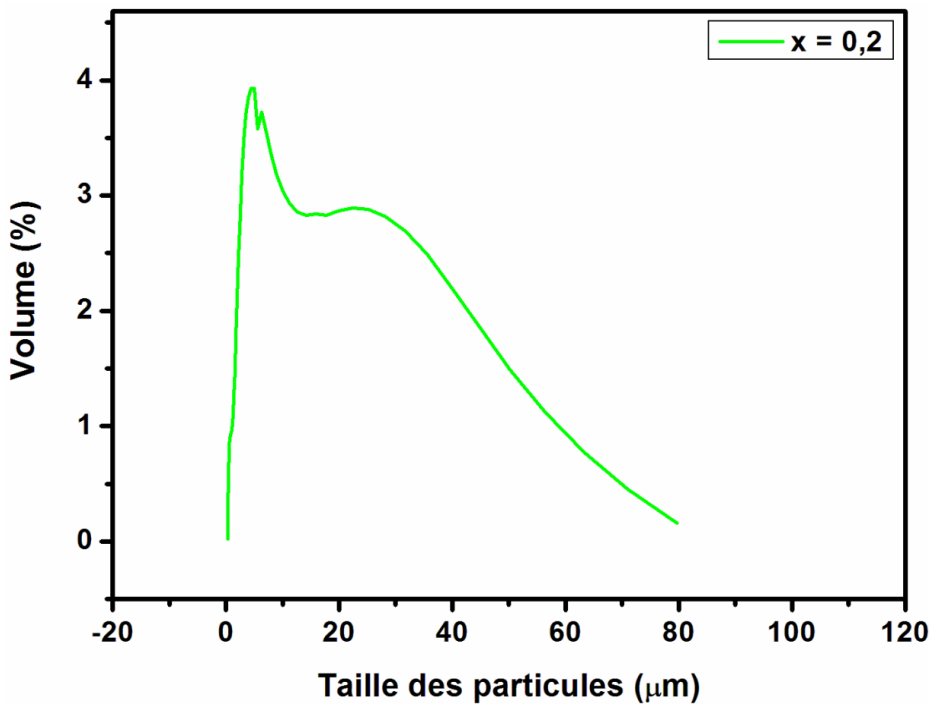


Figure III.14 : Distribution granulométrique de l'oxyde de  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Les distributions des diamètres moyens des grains du  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  présentent deux populations (figure III.14), le premier mode représente le pic est centre à 3.94 % de la distribution volumique dont le diamètre des particules est 4.7  $\mu\text{m}$ , il suit le deuxième mode de 2.86% uniquement de la distribution dont le diamètre des particules est 26.3  $\mu\text{m}$ .

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

**Tableau III.4:** Analyse des répartitions de taille des oxydes de départ

Echantillons	d (0.1) ( $\mu\text{m}$ )	d (0.5) ( $\mu\text{m}$ )	d (0.9) ( $\mu\text{m}$ )	Moyenne en volume ( $\mu\text{m}$ )
$\text{BaFeO}_{3-\delta}$	3.389	24.551	59.127	28.224
$\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1.550	8.321	42.775	16.199
$\text{BaFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	1.370	6.192	28.948	11.209
$\text{BaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	1.634	4.671	21.255	8.372

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

#### III.3.5. Morphologie et surface spécifique des oxydes

Les surfaces spécifiques ont été estimées par la méthode BET des isothermes d'adsorption de l'azote obtenus à la température de l'azote liquide sur un appareillage automatique Quantachrome.

Les mesures de surface spécifique (SSA) donnent la surface de nos échantillons accessible aux molécules afin de s'y adsorber, par exemple, afin de permettre une réaction surfacique. Dans le cas des pérovskites [30,31], la valeur de la SSA est fortement dépendante de la méthode de préparation choisie. En effet, il a été montré une relation directe entre le procédé de synthèse et la surface accessible. L'ensemble des valeurs obtenues est rassemblé dans le tableau III.5 suivant.

**Tableau III.5** : Surface spécifique des oxydes  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  calcinée à 850 °C

Composition	Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)
BaFeO <sub>3-δ</sub>	1.04
BaFe <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	1.1605
BaFe <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	1.3541
BaFe <sub>0.7</sub> Al <sub>0.3</sub> O <sub>3-δ</sub>	1.2268

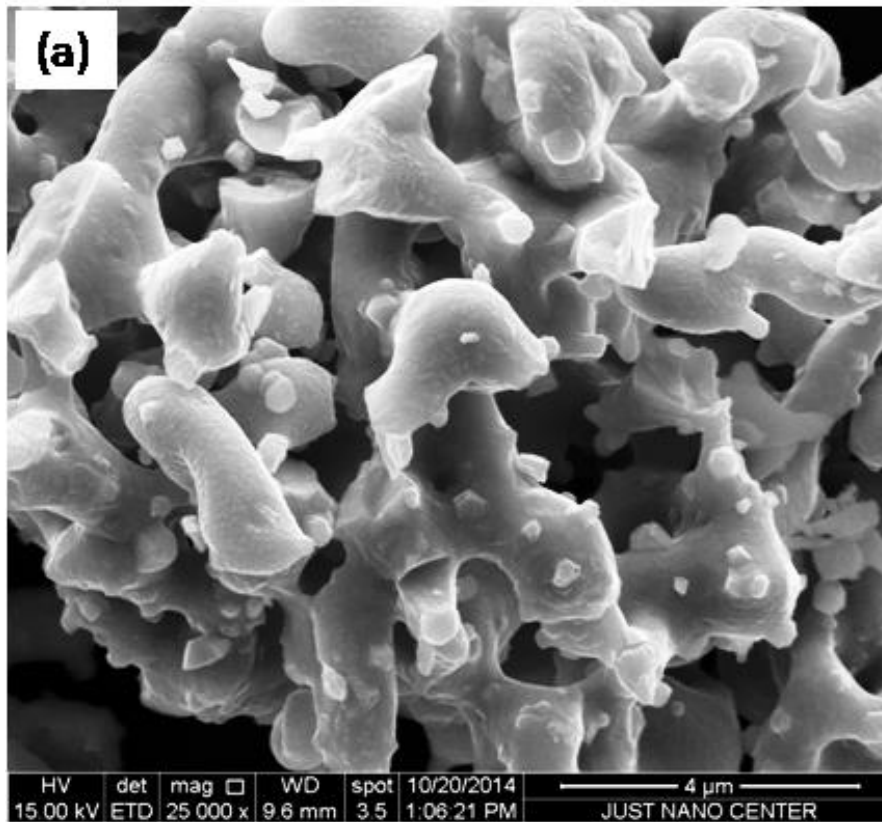
Les surfaces spécifiques de  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0.0-0.3$ ) montrent une légère augmentation lors de l'augmentation du degré de substitution de  $Fe^{+3}$  par  $Al^{+3}$  (tableau III.5). Elles correspondent aux valeurs généralement observées pour les échantillons préparés par synthèse sol-gel a température de calcination égale a 850 °C. L'augmentation du degré de substitution peut favoriser la croissance de la cristallite de ferrite de barnum et par conséquent l'augmentation de la surface spécifique [32].

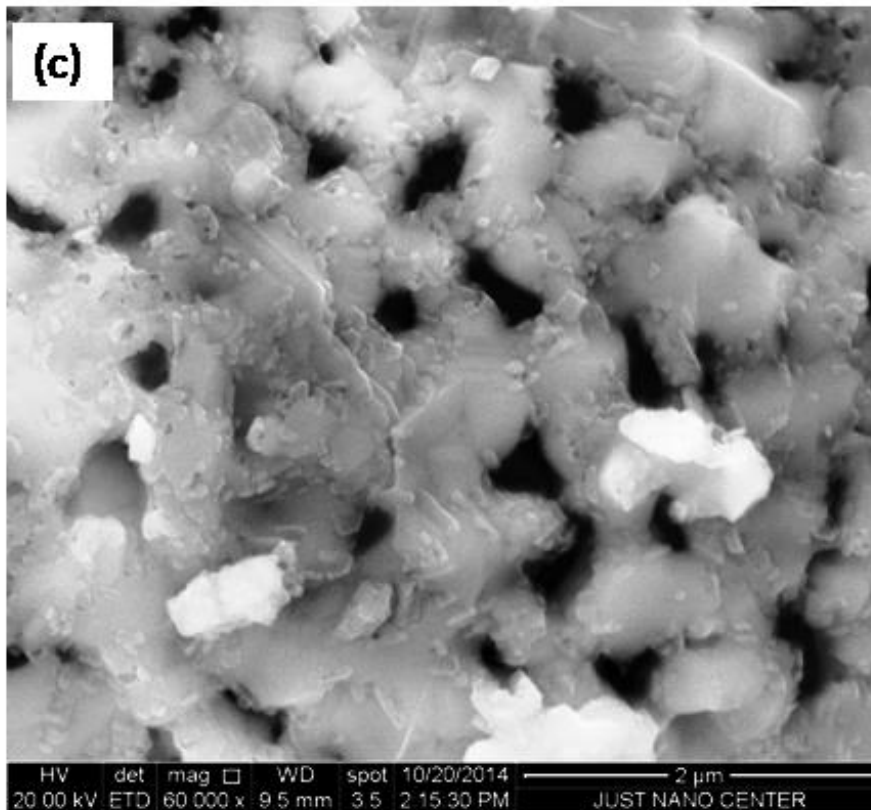
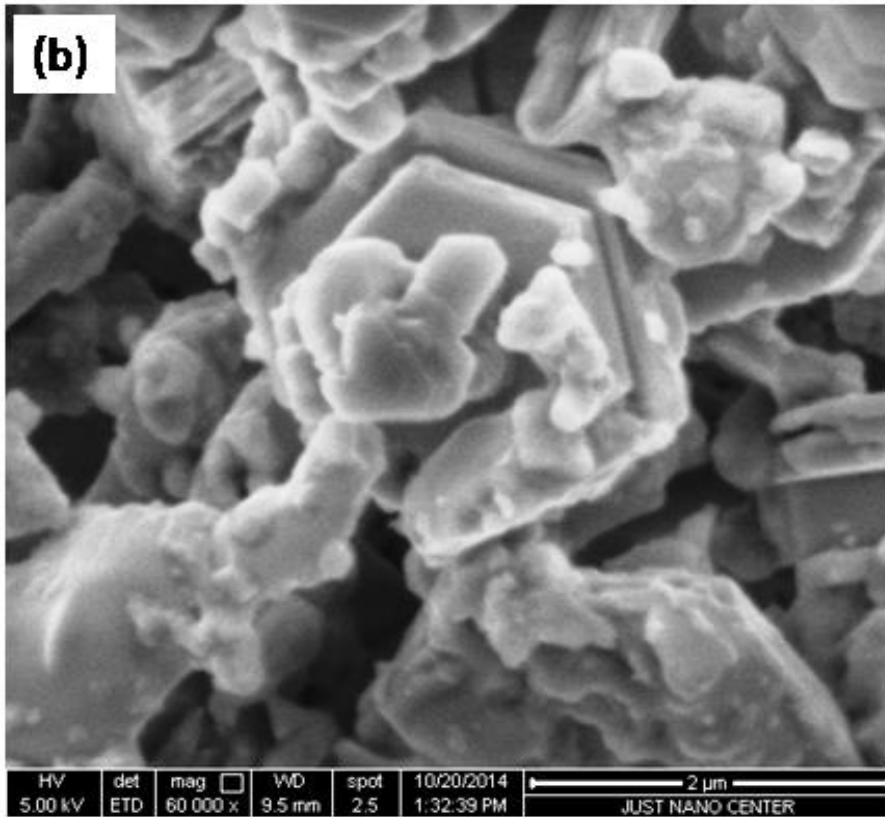
Pour accéder à la morphologie des particules d'oxydes et des électrodes composites nos avons utilisé la microscopie électronique balayage. l'échantillon est déposé sur un détecteur permettant d'analyser ces rayonnement pour reconstruire une image de la surface et déterminer la présence des éléments dans la zone analysée la microscopie électronique a balayage dans le cas des nanomatériaux , reste une technique d'analyse peu efficace en raison de la limite de sa résolution très supérieure à la taille des particules , dans notre cas le MEB donne seulement des informations sur l'aspect statistique des agglomérats des poudres ou sur la qualité et aussi la morphologie des électrodes composites élaborées.

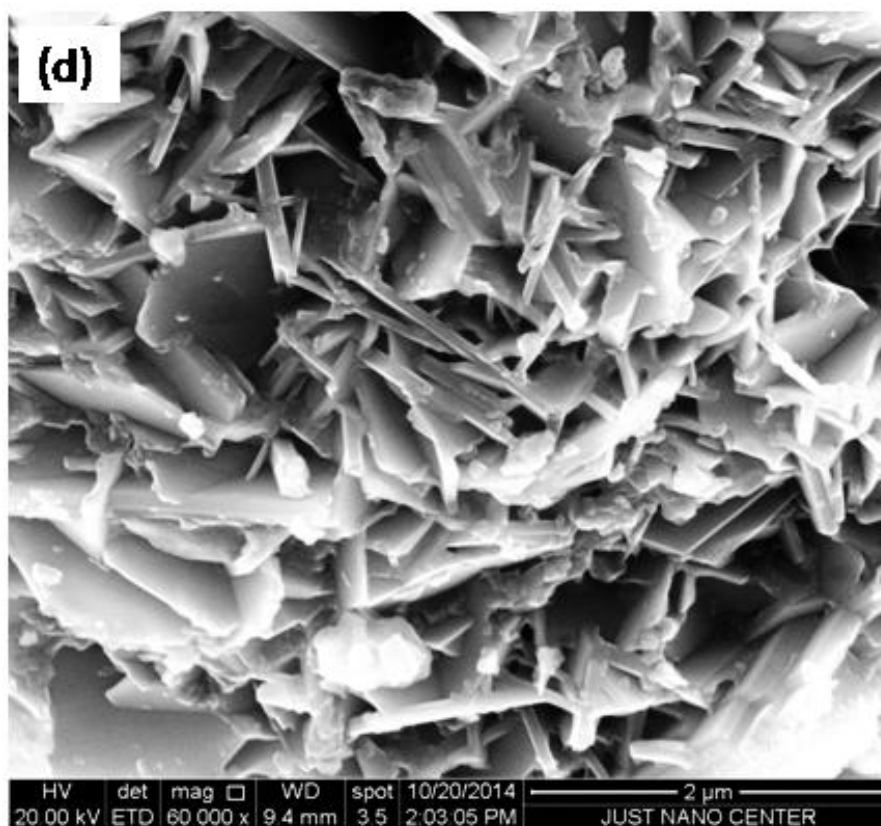
Les micrographies MEB de  $BaFeO_3$  et  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  après calcination (figure III.15) montrent respectivement la microstructure des échantillons de différentes dimensions et formes sont observées. Le catalyseur synthétisé par la méthode sol-gel présente un aspect spongieux dû au dégagement de gaz au moment de la combustion du gel. Les grains de forme déférentes, apparaissent agglomères avec une distribution de taille relativement homogène. Les grains de catalyseur de forme male définie, ont une taille plus importante en accord avec la faible surface spécifique de cet échantillon. Cette différence entre les microstructures de cet échantillon suggère que les mécanismes conduisant au catalyseur final sont différents selon qu'il est obtenu par la méthode sol-gel ou la décomposition successive d'un précurseur nitrate. La complexité de ces mécanismes empêche toute spéculation sur les étapes et les intermédiaires réactionnels qui interviennent. Cependant, les tailles de particules et des grains se sont pas similaires pour les matériaux dopés et non dopés Ce indiquer que le dopage a un grand effet sur la morphologie.

### Chapitre III: Résultats et discussion

Dans  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  les particules de l'échantillon sont presque de forme Polygones et la poudre est partiellement aggloméré. Par contre pour l'échantillon  $\text{BaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$  les particules de l'échantillon sont presque de forme aiguillé. Cependant, certaines particules sont agglomérées comme le montre la figure III.15. La formation d'agglomérat est probablement dû à la nature du solvant utilisé dans la préparation du catalyseur. Le même résultat a également été trouvé pour les poudres de cérium dopé au samarium [33] et les oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$  [34] Les produits gazeux de la combustion en s'échappant du gel conduisent à une pulvérisation des grains et la formation de pores.







**Figure III.15 :** Morphologie par MEB des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  (a) :  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ , (b) :  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , (c) :  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , (d) :  $\text{BaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$

### III.3.6. Etude Electrochimique

#### III.3.6.1. Etude par voltammétrie cyclique à balayage

La voltammétrie est une technique d'électroanalyse basé sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présent en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. La voltammétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. L'avantage de la voltammétrie cyclique résulte de sa capacité à obtenir rapidement des informations sur les processus redox, sur la cinétique des réactions de transfert électronique. La voltammétrie cyclique est basée sur un balayage linéaire aller retour du potentiel, imposé à l'électrode de travail qui varie par rapport à celui de référence permettant ainsi la mesure des courbes  $i = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction du composé.



Les résultats de cette étude ont permis 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. Dans l'étude présentée ici, des matériaux d'électrodes d'oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) ont été utilisés afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans différents milieux (KOH, KOH+CH<sub>3</sub>OH).

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

- ❖ Electrode de travail : c'est l'oxyde mixte  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ). 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 cm<sup>2</sup>, l'électrode est ensuite séchée. Pour effectuer les tests électrochimiques, le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.
- ❖ Electrode de référence : c'est une électrode de mercure-oxyde de mercure (Hg /HgO), son potentiel est de 0.098 V.
- ❖ Electrode auxiliaire : assure le passage du courant dans la pile et sa mesure.
- ❖ Les solutions électrolytiques : sont constituées d'une solution de KOH (1M), et d'un mélange équimolaire de KOH (1M) et CH<sub>3</sub>OH (1M). Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz (azote) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

Les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différents vitesses de balayage de potentiel, dans un domaine de potentiel est choisi entre -1.5 V et 1.5V.

#### III.3.6.2. 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 présentent les voltammogrammes cycliques des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.0-0.3$ ) dans le milieu de KOH (1M) à différentes vitesses de balayage de potentiels à savoir: 5, 10, 20, 50 et 100 mV/s.



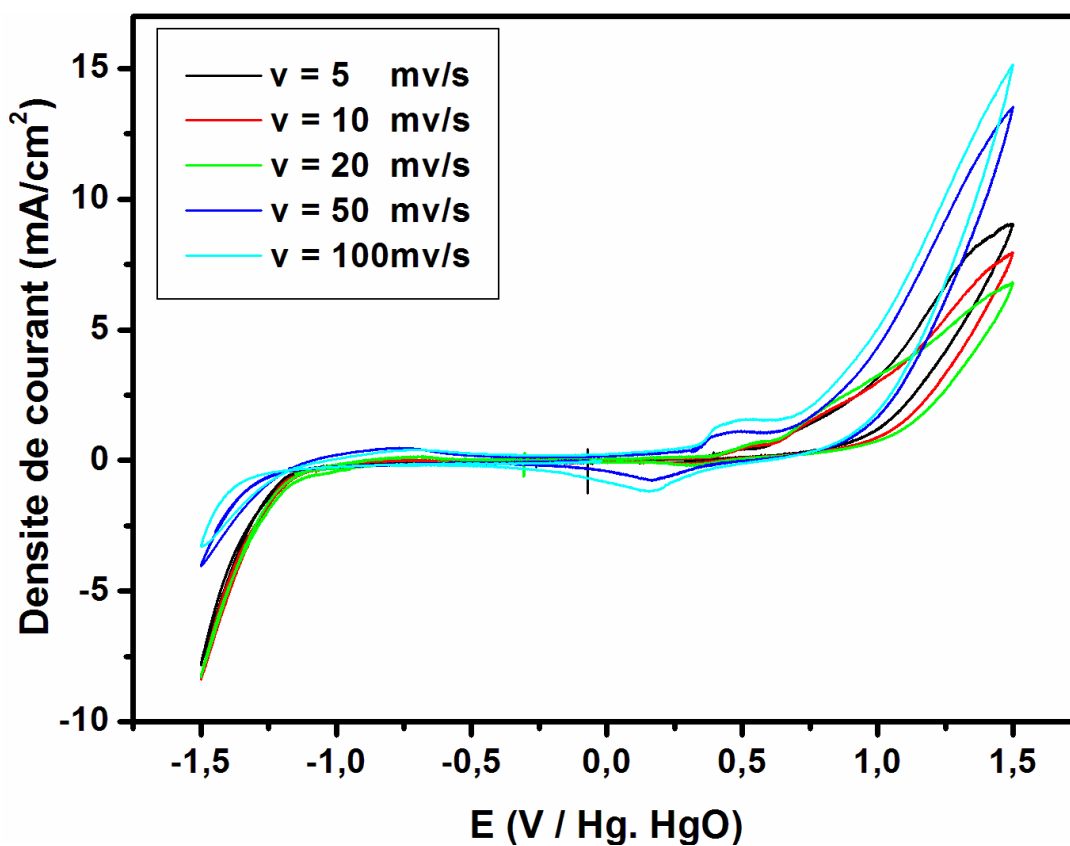


Figure III.16 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde  $BaFeO_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le milieu  $[KOH] = 1M$ .

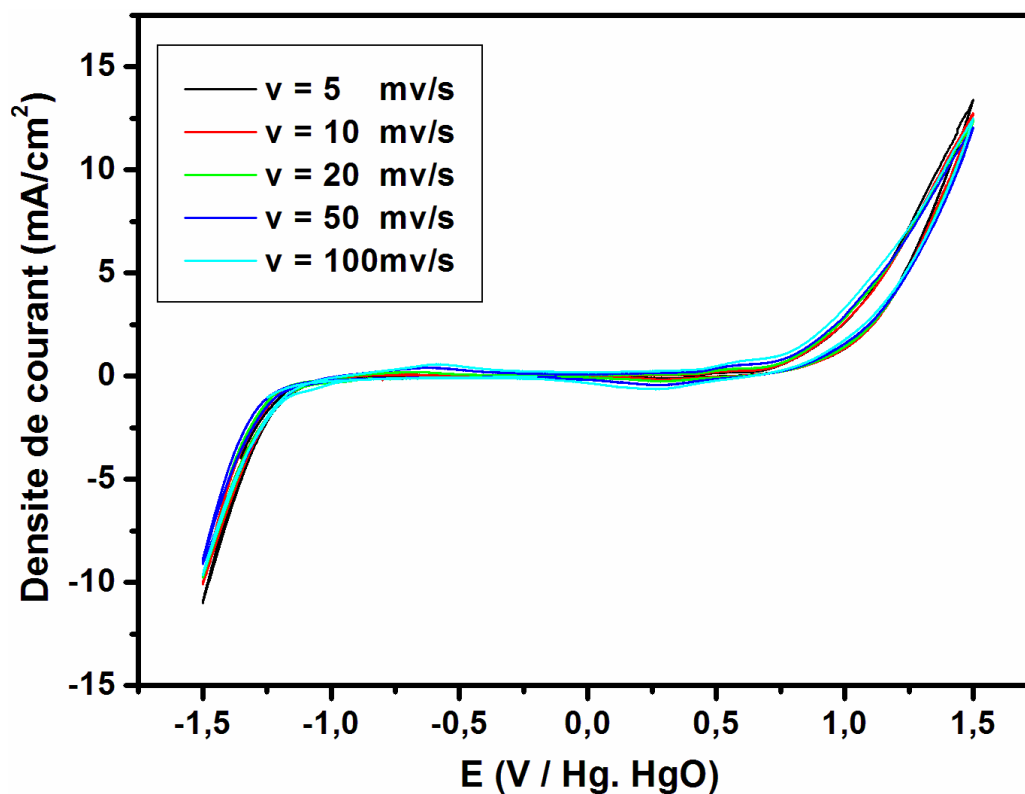


Figure III.17 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde  $BaFe_{0.9}Al_{0.1}O_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le milieu  $[KOH] = 1M$ .

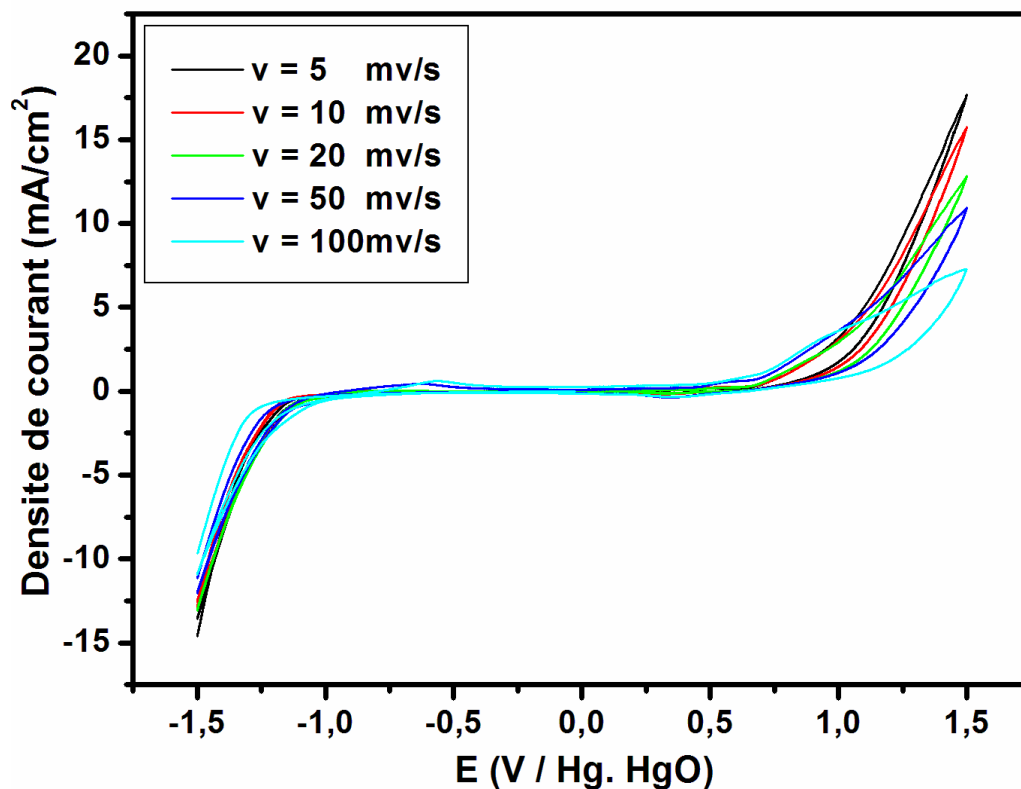


Figure III.18 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde BaFe<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> à différentes vitesses de balayage dans le milieu [KOH] = 1M.

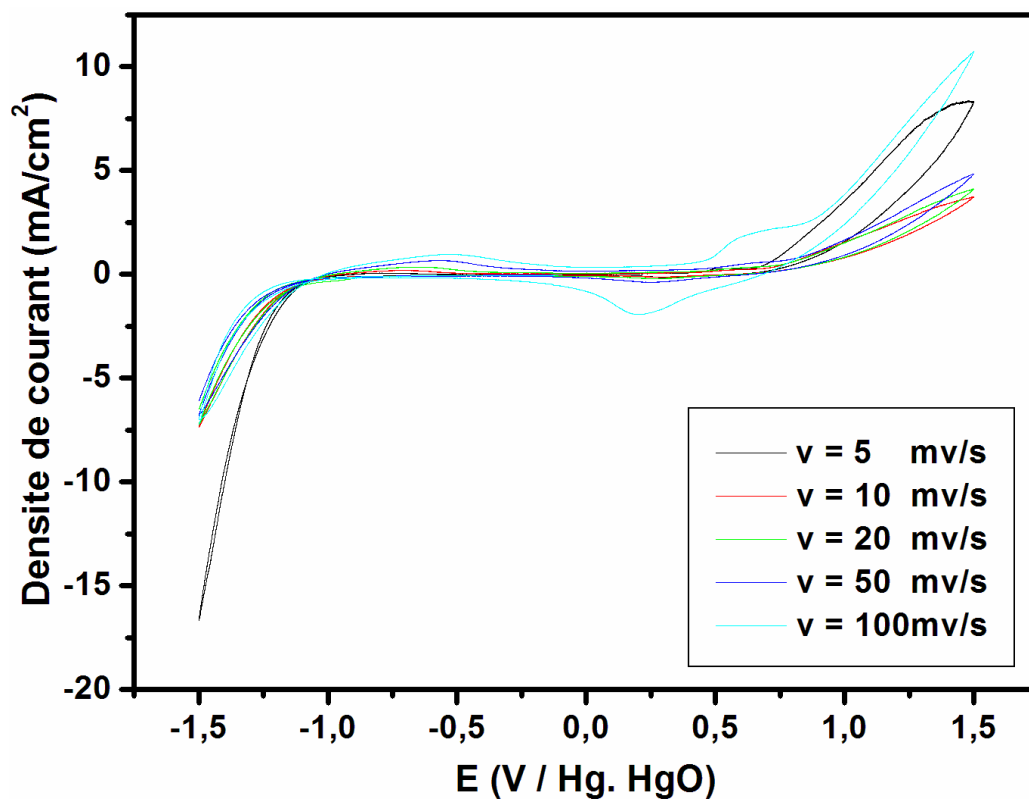
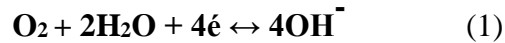


Figure III.19 : Voltammogrammes cyclique de l'oxyde BaFe<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> à différentes vitesses de balayage dans le milieu [KOH] = 1M.

Les voltammogrammes cycliques  $i = f(E)$  ont un comportement similaire. Ils présentent deux pics redox, l'un anodique à  $370 \leq E_{pa} \leq 647$  mV et l'autre cathodique à  $110 \leq E_{pc} \leq 242$  mV, avant l'initiation de la réaction d'évolution de l'oxygène [35]. Les figures précédentes montrent l'effet d'évolution de la vitesse de balayage sur l'apparition des pics d'oxydation et de réduction de l'oxygène en surface des oxydes  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0.0-0.3$ ), selon la réaction suivante :



On observe également que l'intensité des pics cathodiques et anodiques augmente lorsque la vitesse de balayage augmente.

## 2. Effet de taux de l'aluminium sur la densité de courant dans le milieu KOH (1M)

Les voltammogrammes relatifs à l'oxyde  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  de la composition  $x = 0.0-0.3$  déposée par peinture dans le milieu KOH (1M), avec une vitesse de balayage de 5, 10, 20, 50 et 100  $mV.s^{-1}$  dans les mêmes conditions précédentes.

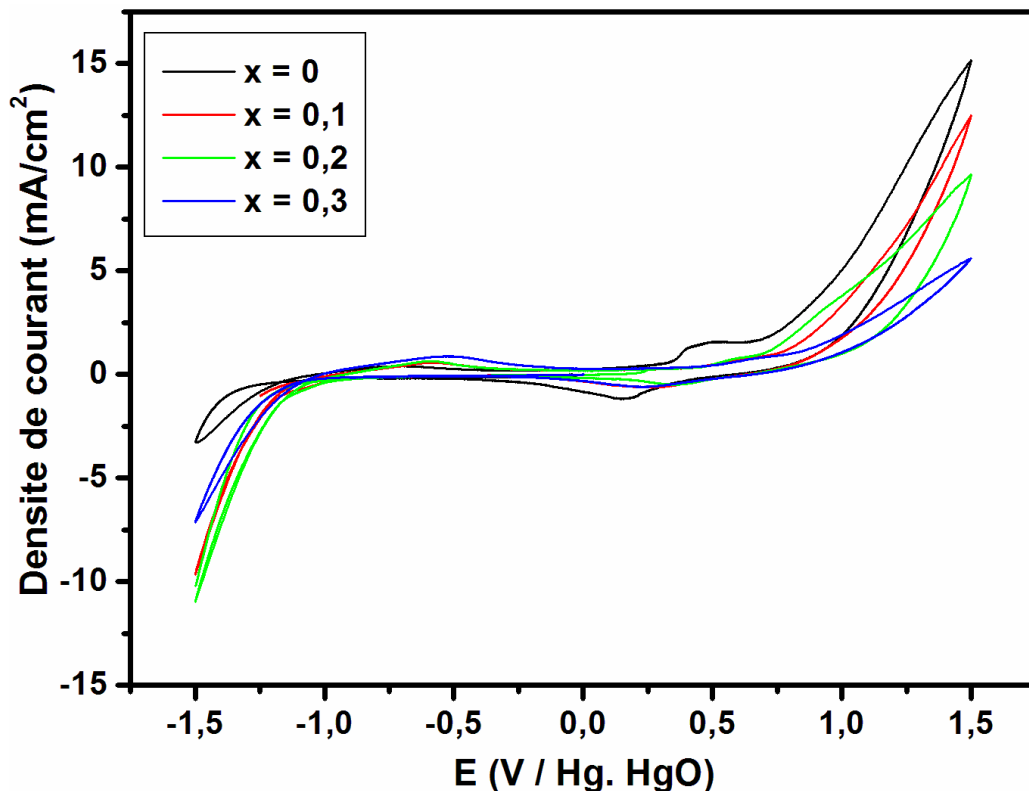


Figure III.20: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  dans le milieu KOH (1M) et  $V = 100$   $mV.s^{-1}$

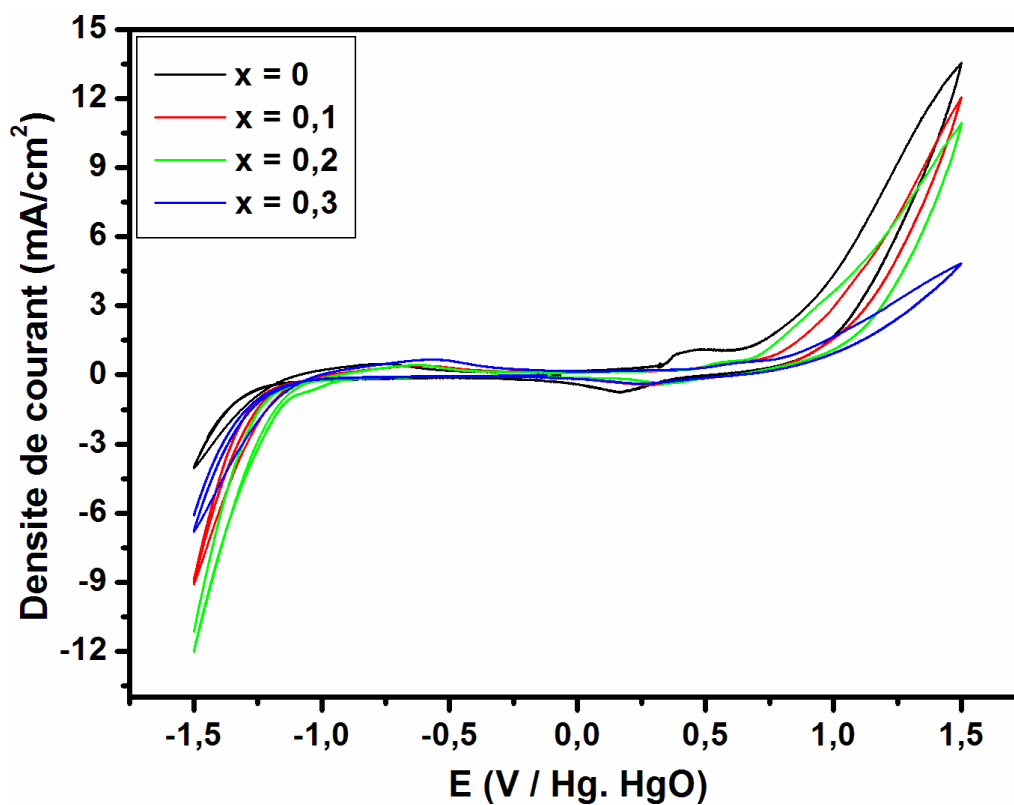


Figure III.21: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le milieu  $\text{KOH}$  (1M) et  $V = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

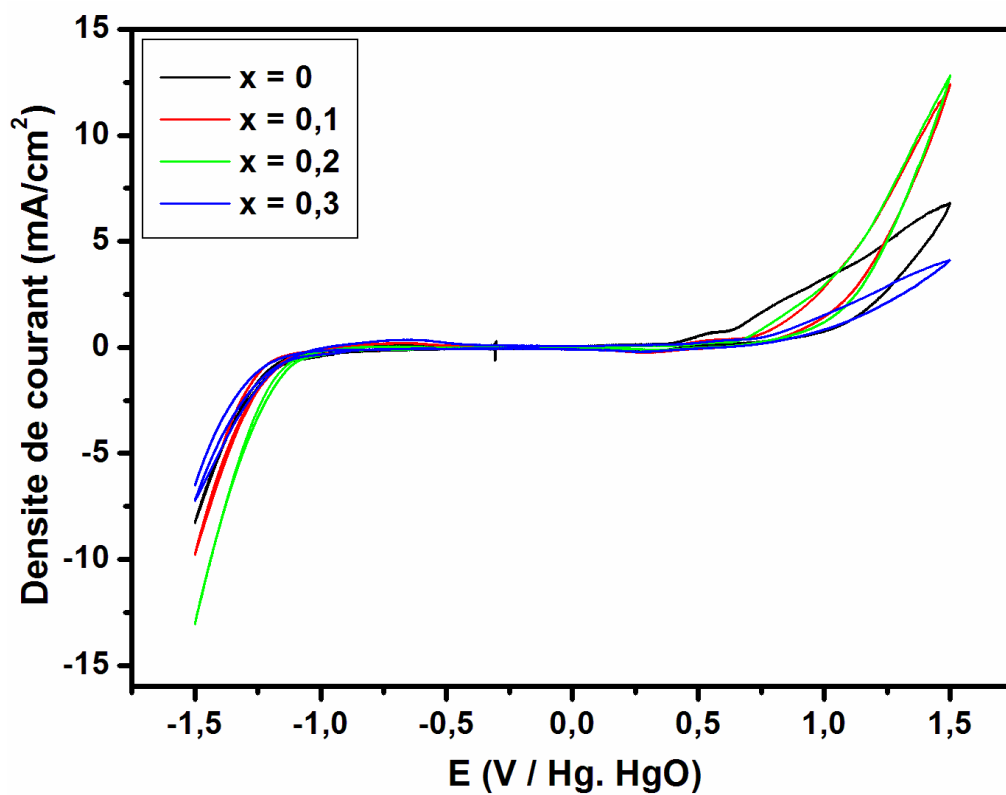


Figure III.22: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le milieu  $\text{KOH}$  (1M) et  $V = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

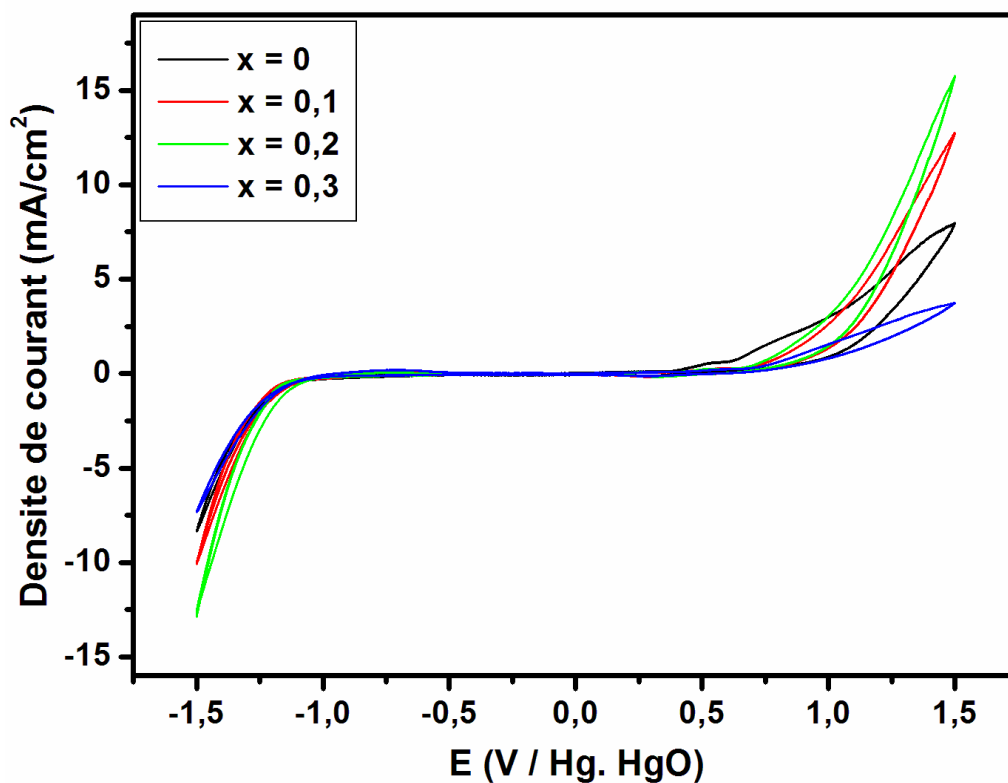


Figure III.23: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le milieu KOH (1M) et  $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$

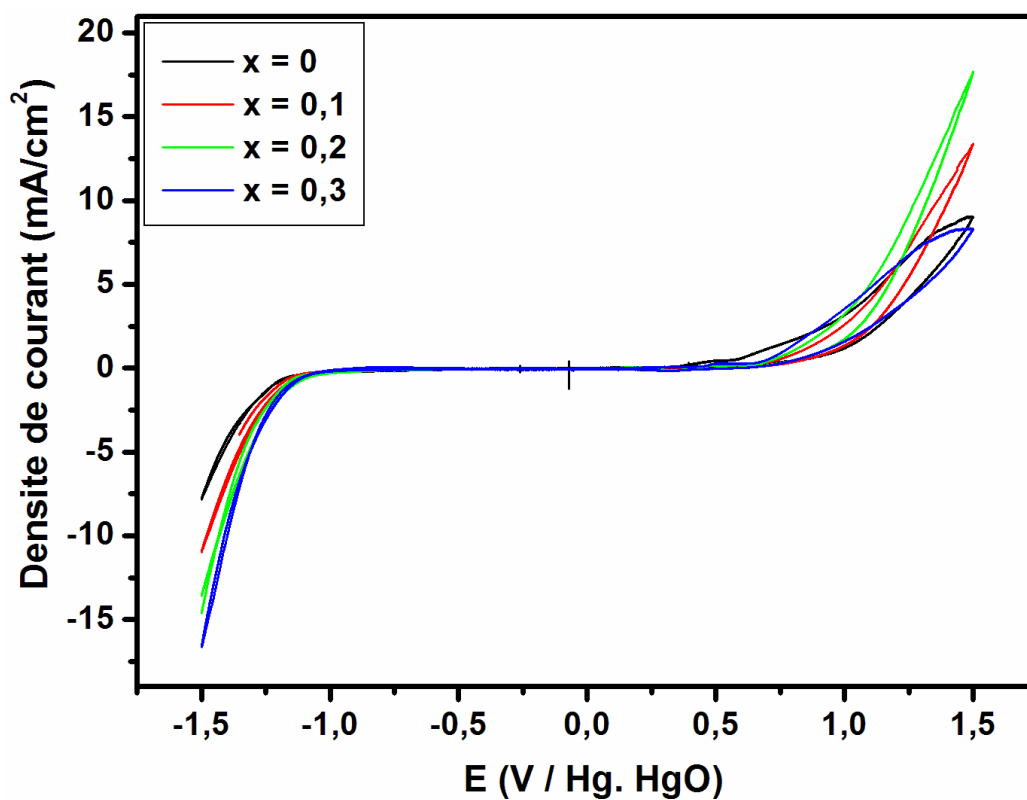


Figure III.24: Voltammogrammes relatifs à l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le milieu KOH (1M) et  $V = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

Les voltammogrammes cycliques obtenus pour toutes les électrodes montrent que la densité de courant augmente avec la diminution du taux de l'aluminium, ce signifie que l'électrode  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  a un meilleur comportement électrochimique, pour la réaction de dégagement d'oxygène.

Dans cette zone des bulles gazeuses notables correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode. La composition ( $x = 0$ ) réunissait tout l'avantage pour être la meilleure électrode du point de vue électroactivité.

### 3. Les voltammogrammes cycliques dans le mélange des solutions KOH (1M) et $\text{CH}_3\text{OH}$ (1M)

#### ❖ Allure de la courbe du support de l'oxyde $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ ( $x = 0.0-0.3$ )

Les figures suivantes présentent les voltammogrammes cycliques des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.0-0.3$ ) dans le mélange équimolaire de KOH (1M) et  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1M) à différentes vitesses de balayage de potentiels à savoir: 5, 10, 20, 50 et 100 mV/s.

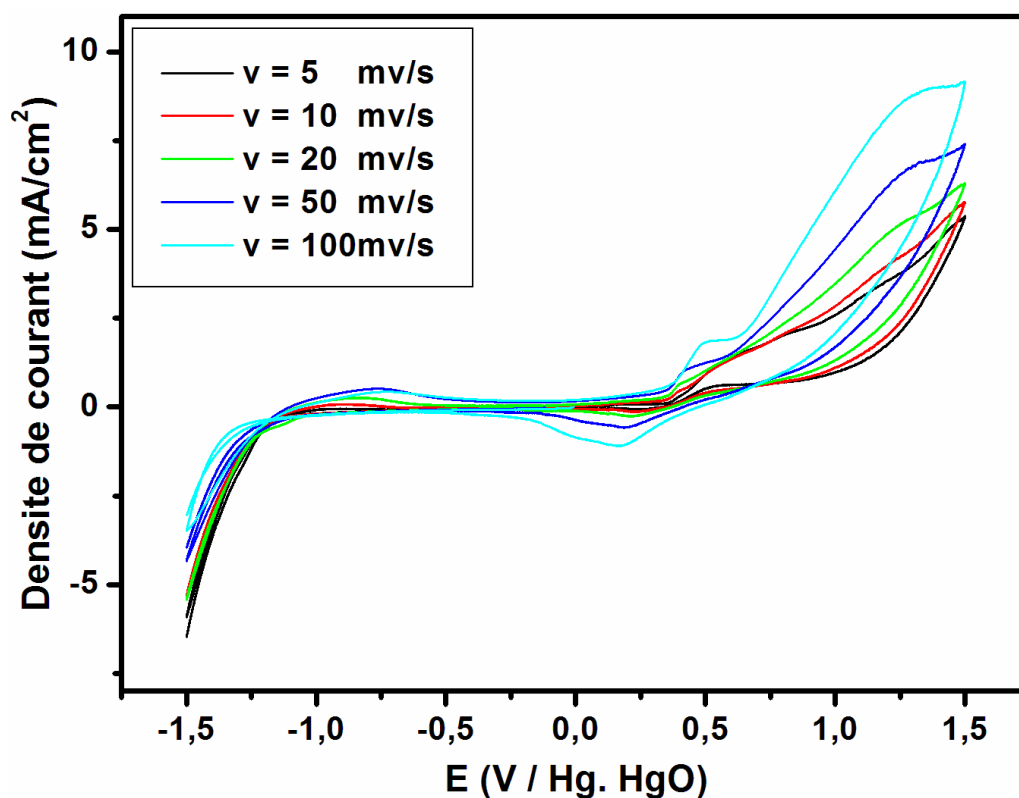


Figure III.25: Voltammogrammes cyclique de l'oxyde  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

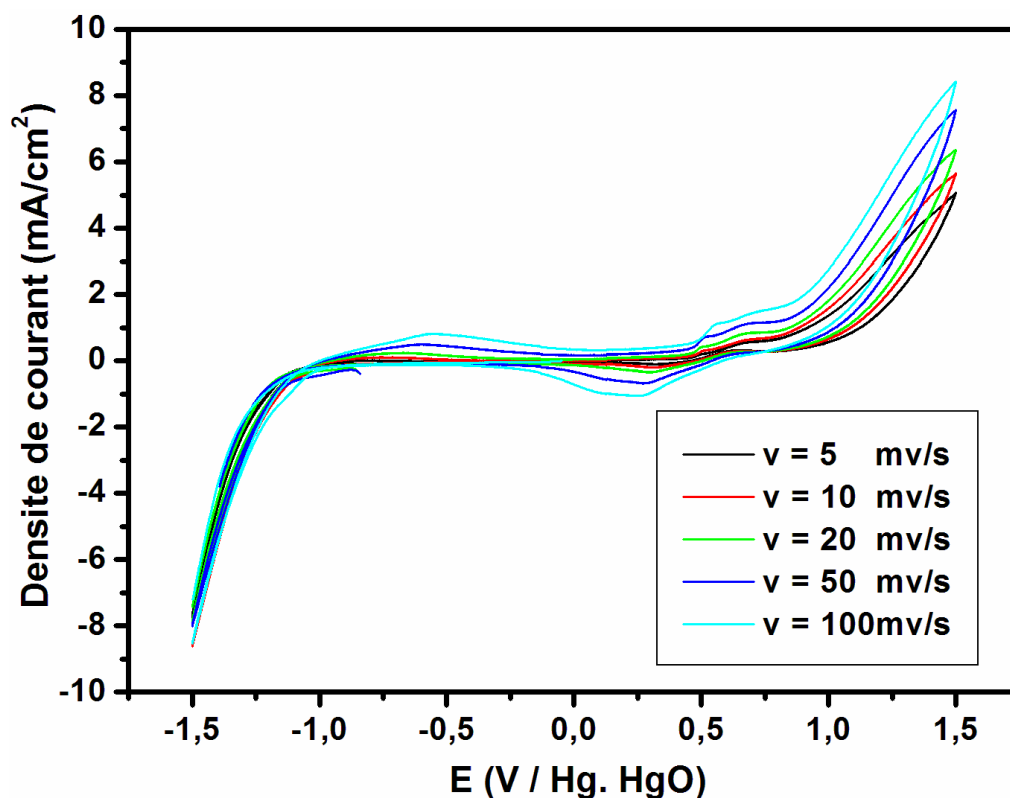


Figure III.26: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

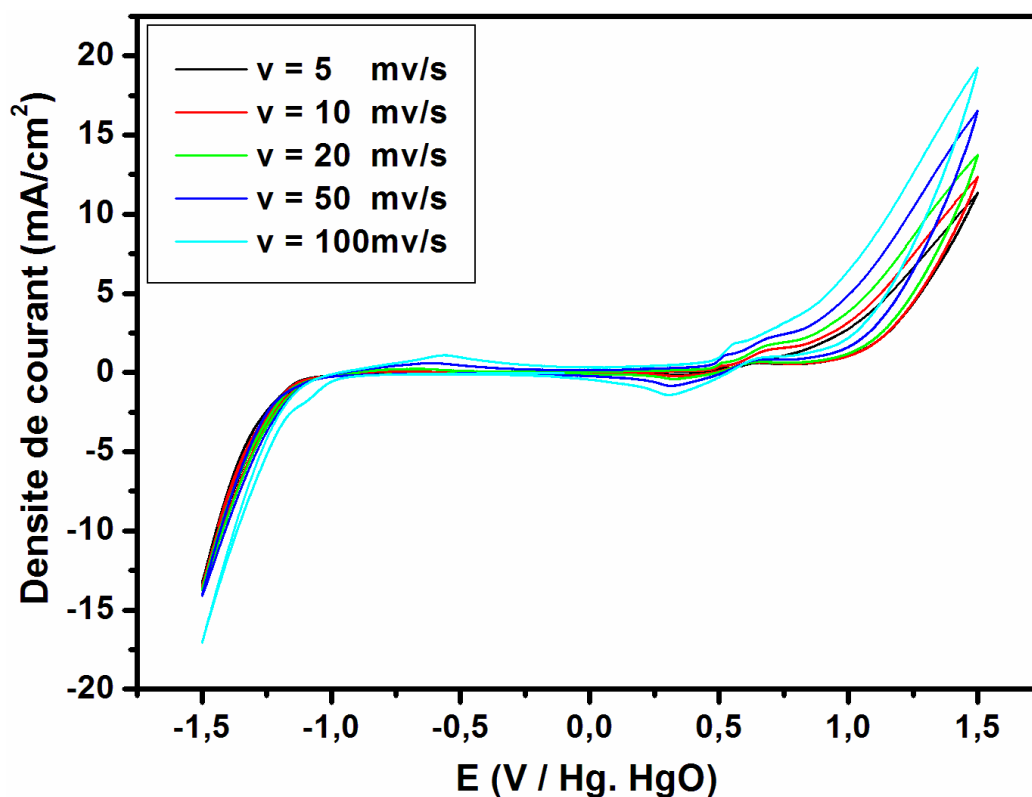
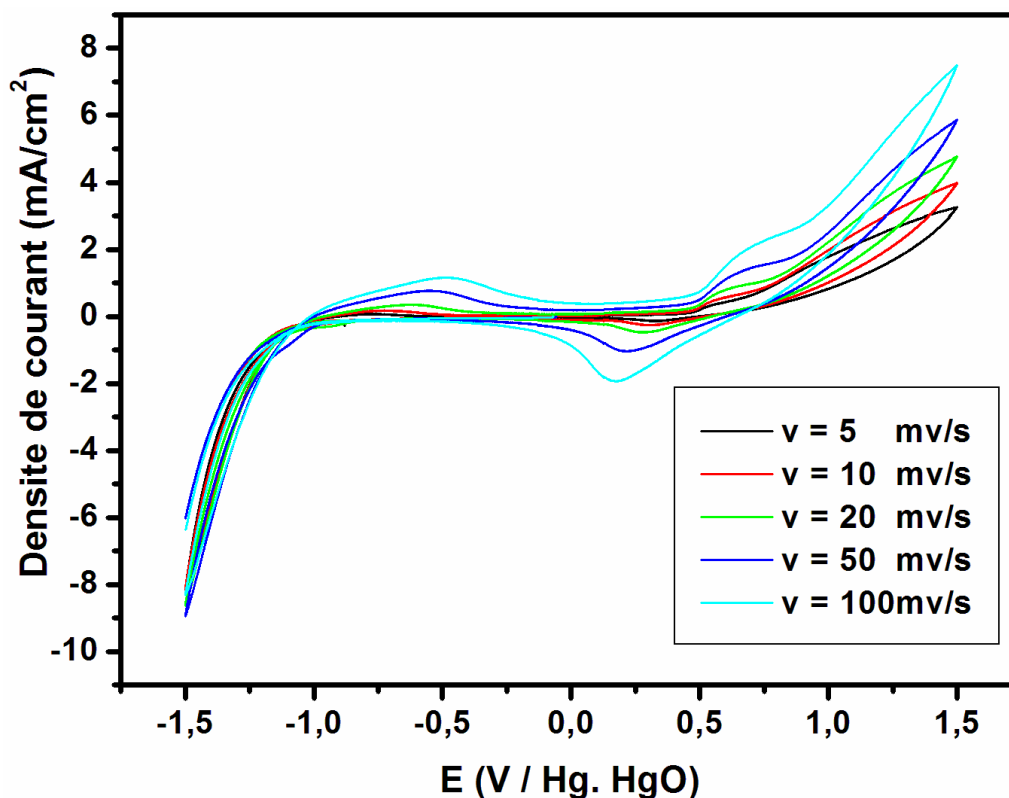


Figure III.27: Voltammogrammes cycliques de l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$



**Figure III.28:** Voltammogrammes cyclique de l'oxyde  $\text{BaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  à différentes vitesses de balayage dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

L'oxydation du méthanol produit seulement deux pics dans les balayages anodiques et cathodiques.

Le premier obtenu dans la branche anodique apparaît aux environs de 0.5 – 0.7 V. Après la formation du pic correspondant à l'oxydation du méthanol, 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 [36]. Les tableaux III.5 ci-dessous présentent la comparaison du pic de courant anodique et le pic de potentiel de l'oxydation des différents oxydes. Ces résultats montrent que l'oxyde  $\text{BaFeO}_3$  donne le pic de courant le plus élevé.



### Chapitre III: Résultats et discussion

**Tableau III.6:** Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation.

BaFeO <sub>3-δ</sub>	KOH (1M)		KOH (1M) + CH <sub>3</sub> OH (1M)			
	Vitesse (mV.s <sup>-1</sup> )	E <sub>init</sub> (V)	I <sub>a</sub> (mA)	E <sub>init</sub> (V)	E <sub>a</sub> (V)	I <sub>a</sub> (mA)
<b>100</b>		0.3561	2.5032	0.3627	0.4549	2.9705
<b>50</b>		0.3488	2.0539	0.3561	0.4381	2.7726
<b>20</b>		0.4197	2.0063	0.3451	0.4143	2.1050
<b>10</b>		0.3912	1.8119	0.3477	0.3959	1.6302
<b>5</b>		0.3773	1.6895	0.3785	0.5695	1.1838

BaFe <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	KOH (1M)		KOH (1M) + CH <sub>3</sub> OH (1M)			
	Vitesse (mV.s <sup>-1</sup> )	E <sub>init</sub> (V)	I <sub>a</sub> (mA)	E <sub>init</sub> (V)	E <sub>a</sub> (V)	I <sub>a</sub> (mA)
<b>100</b>		0.4614	1.2518	0.4766	0.5440	2.1685
<b>50</b>		0.4430	1.0299	0.4626	0.6867	1.7687
<b>20</b>		0.4396	0.9136	0.4620	0.6796	1.3167
<b>10</b>		0.4365	0.8340	0.4651	0.6835	0.9378
<b>5</b>		0.4341	0.8264	0.4630	0.6954	0.8762

BaFe <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	KOH (1M)		KOH (1M) + CH <sub>3</sub> OH (1M)			
	Vitesse (mV.s <sup>-1</sup> )	E <sub>init</sub> (V)	I <sub>a</sub> (mA)	E <sub>init</sub> (V)	E <sub>a</sub> (V)	I <sub>a</sub> (mA)
<b>100</b>		0.4675	1.8088	0.4814	0.5676	2.5909
<b>50</b>		0.4715	1.6283	0.4763	0.7213	2.3827
<b>20</b>		0.4613	1.2273	0.4729	0.7236	1.9368
<b>10</b>		0.4553	1.0406	0.4711	0.7326	1.4914
<b>5</b>		0.4512	1.0452	0.4683	0.6210	0.5927

BaFe <sub>0.7</sub> Al <sub>0.3</sub> O <sub>3-δ</sub>	KOH (1M)		KOH (1M) + CH <sub>3</sub> OH (1M)			
	Vitesse (mV.s <sup>-1</sup> )	E <sub>init</sub> (V)	I <sub>a</sub> (mA)	E <sub>init</sub> (V)	E <sub>a</sub> (V)	I <sub>a</sub> (mA)
<b>100</b>		0.5435	1.0023	0.5096	0.7323	2.2186
<b>50</b>		0.4836	0.7452	0.4986	0.7012	1.4380
<b>20</b>		0.4678	0.6045	0.4752	0.6571	0.9064
<b>10</b>		0.4586	0.6075	0.4682	0.5975	0.5672
<b>5</b>		0.4408	1.3727	0.4635	0.5787	0.3874

4. Effet de taux d'aluminium sur la densité de courant dans le mélanges des solutions KOH (1M) et CH<sub>3</sub>OH (1M)

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

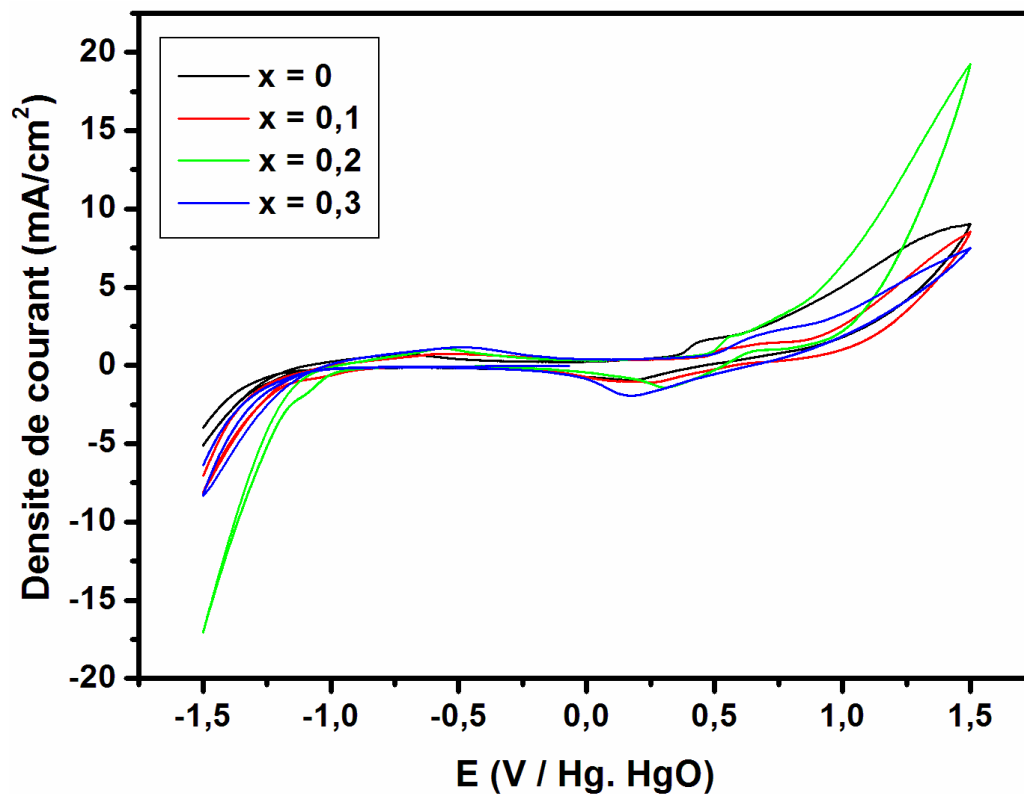


Figure III.29: Voltammogrammes cyclique des oxydes BaFe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> dans le mélange [KOH] = 1M et [CH<sub>3</sub>OH] = 1M, et V = 100 mV.s<sup>-1</sup>

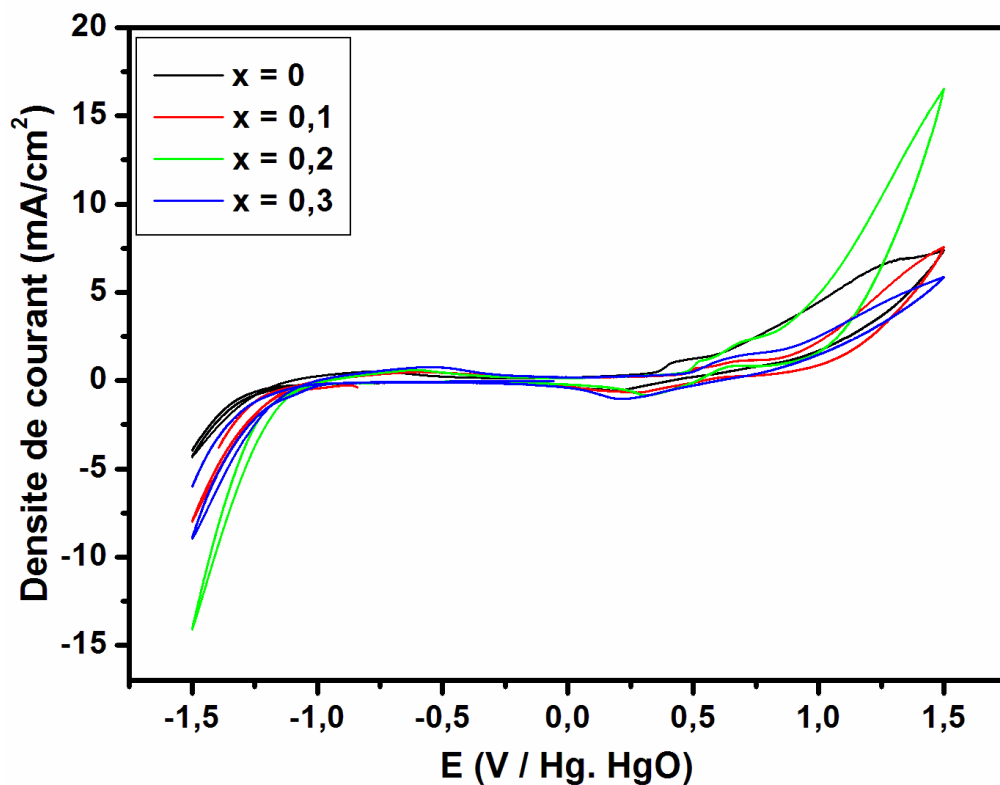


Figure III.30: Voltammogramme cyclique des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ , et  $V = 50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

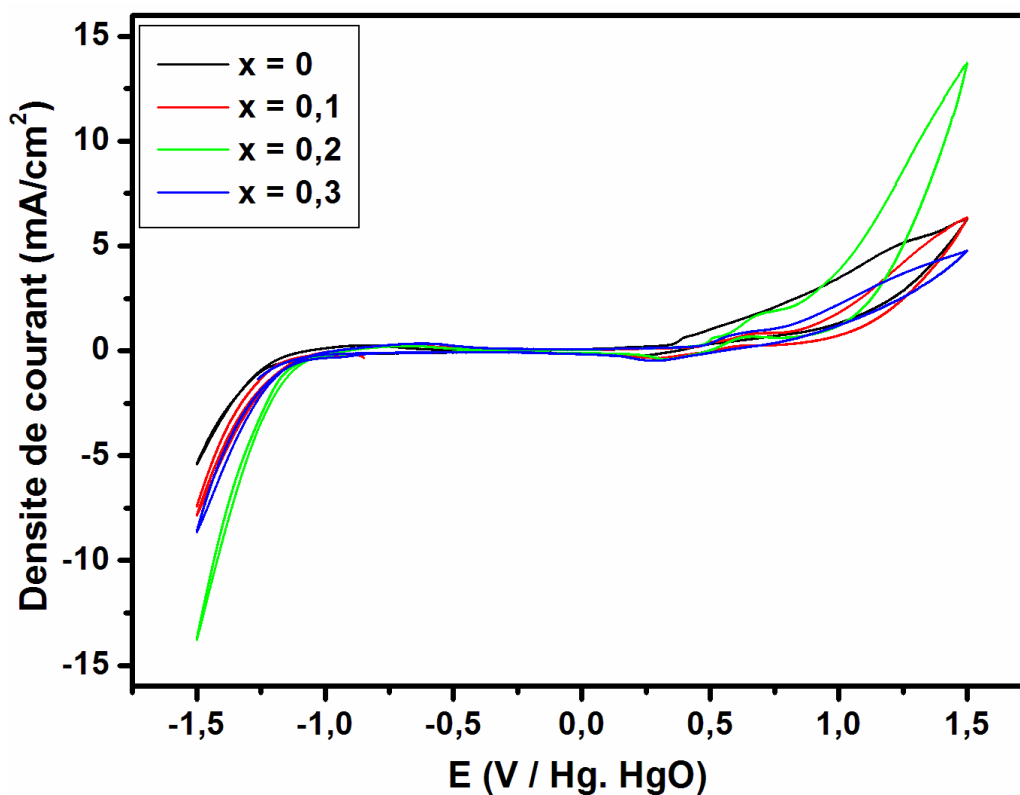


Figure III.31: Voltammogramme cyclique des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ , et  $V = 20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

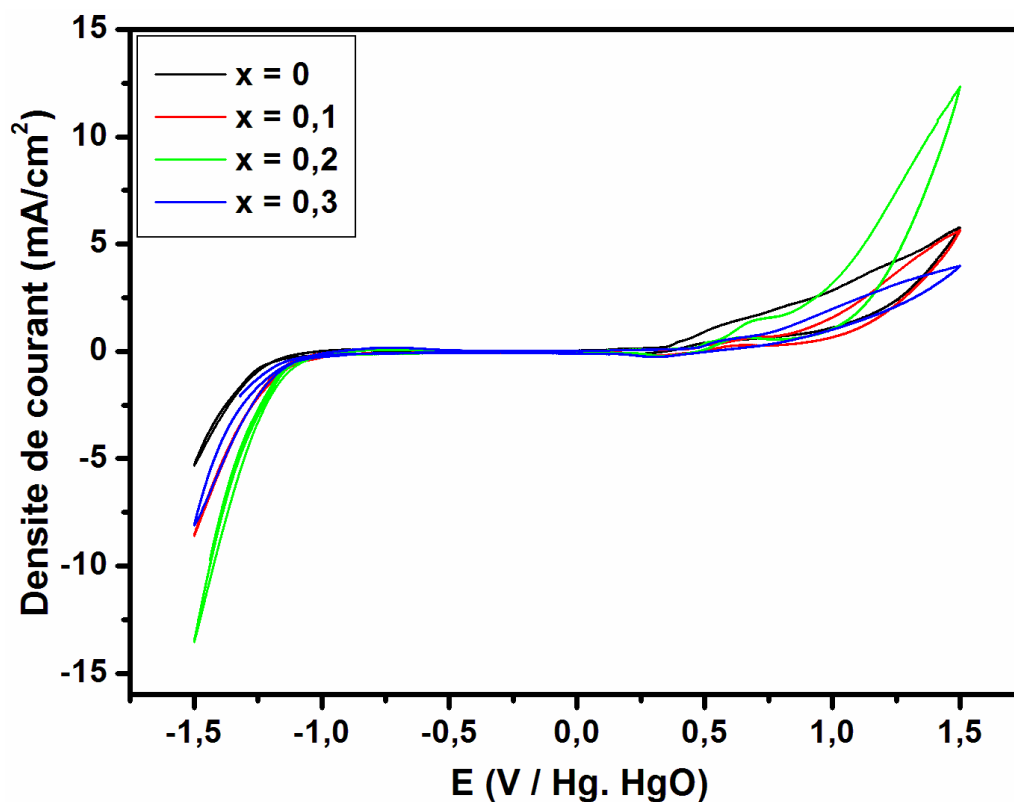


Figure III.32: Voltammogrammes cyclique des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ , et  $V = 10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

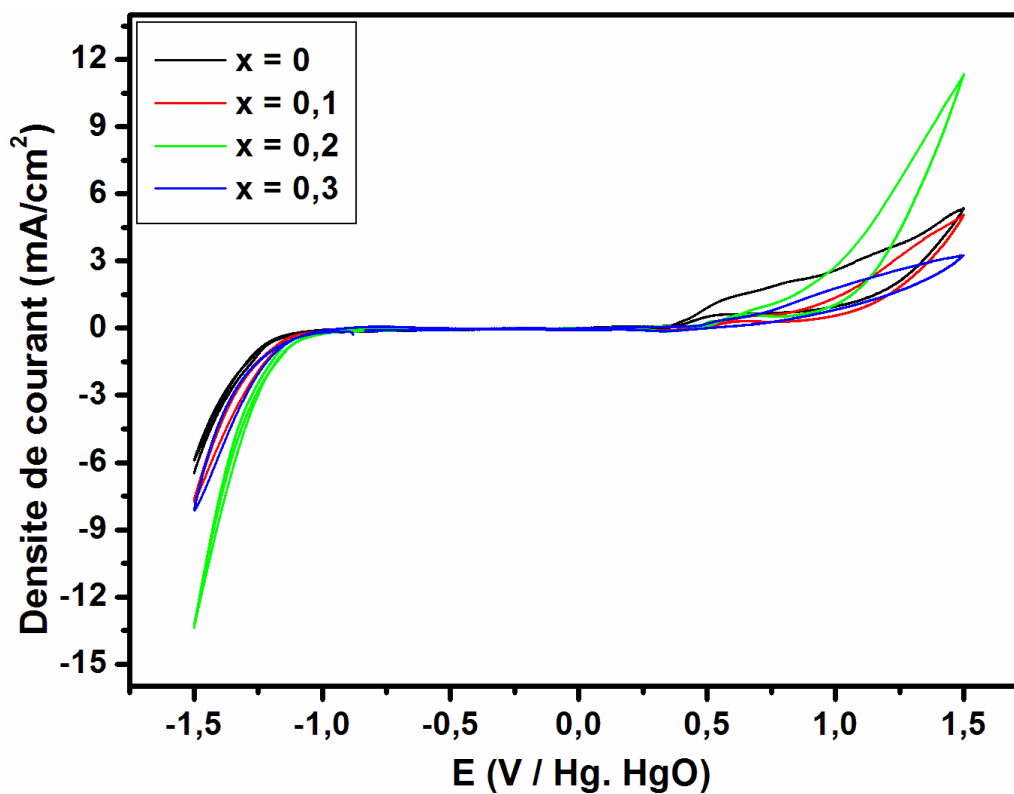
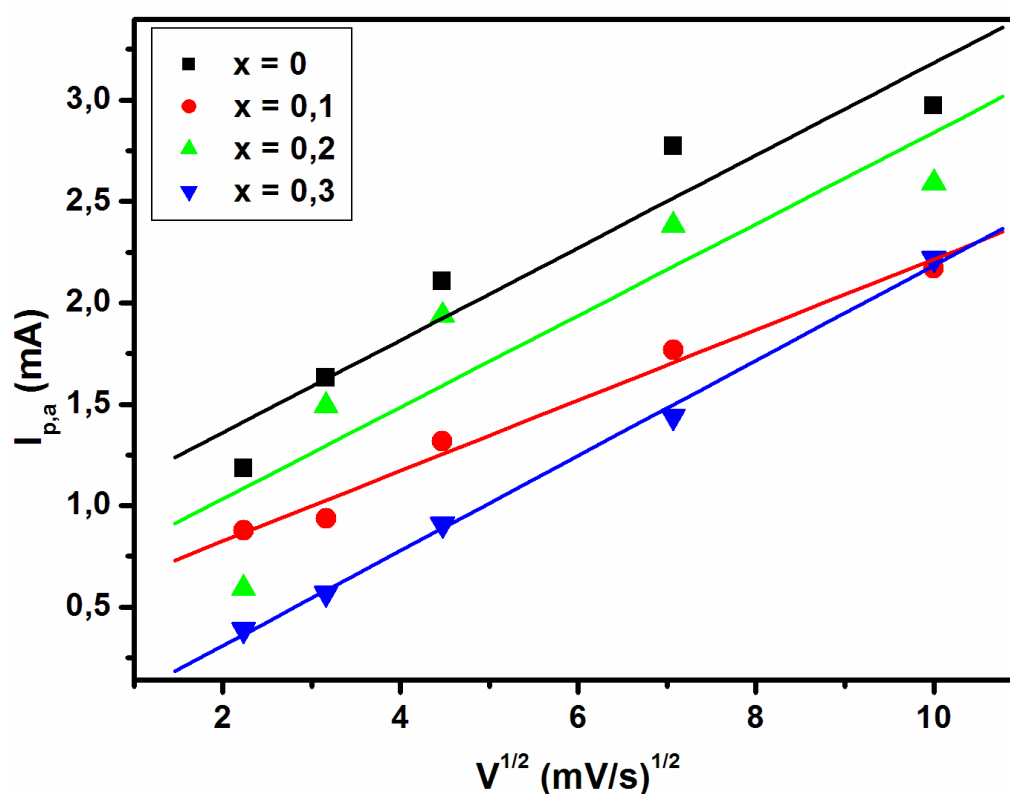


Figure III.33: Voltammogrammes cyclique des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ , et  $V = 5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Les voltammogrammes cycliques obtenus, montrent que l'addition d'aluminium conduit à la diminution de la densité de courant. On remarque une augmentation de la densité de courant correspondante à l'oxydation du méthanol. Ainsi l'ajout de dopant dans le sous réseau cationique B du système favorise la création de lacunes anioniques, ceci intensifie l'adsorption du méthanol sur ces sites et donc participe positivement dans le courant produit.

#### 5. La variation du courant (pic anodique) en fonction de la racine carré de la vitesse dans le mélange des solutions KOH (1M) et CH<sub>3</sub>OH (1M)

La figure III.33 présente l'évolution de l'intensité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse ( $I_p = f(\sqrt{V})$ ).



**Figure III.34:** Evolution de la densité du courant en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage dans le mélange [KOH] = 1M et [CH<sub>3</sub>OH] = 1M

Les résultats obtenus pour les différents oxydes montrent une corrélation linéaire entre la racine carrée de la vitesse de balayage et la densité de courant obtenue pour le pic (aller). Cette linéarité indique que la réaction redox à la surface est contrôlée par le processus de diffusion des ions dans les matériaux.

## 6. Cinétique des courbes de polarisation

Afin d'étudier les propriétés électro catalytiques des matériaux étudiés nous avons tracé les 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  $\beta_A$ , le coefficient de transfert  $\alpha$ , 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 [37].

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 Vollmer. La figure suivante représente une telle droite de Tafel associée à une réaction d'oxydation.

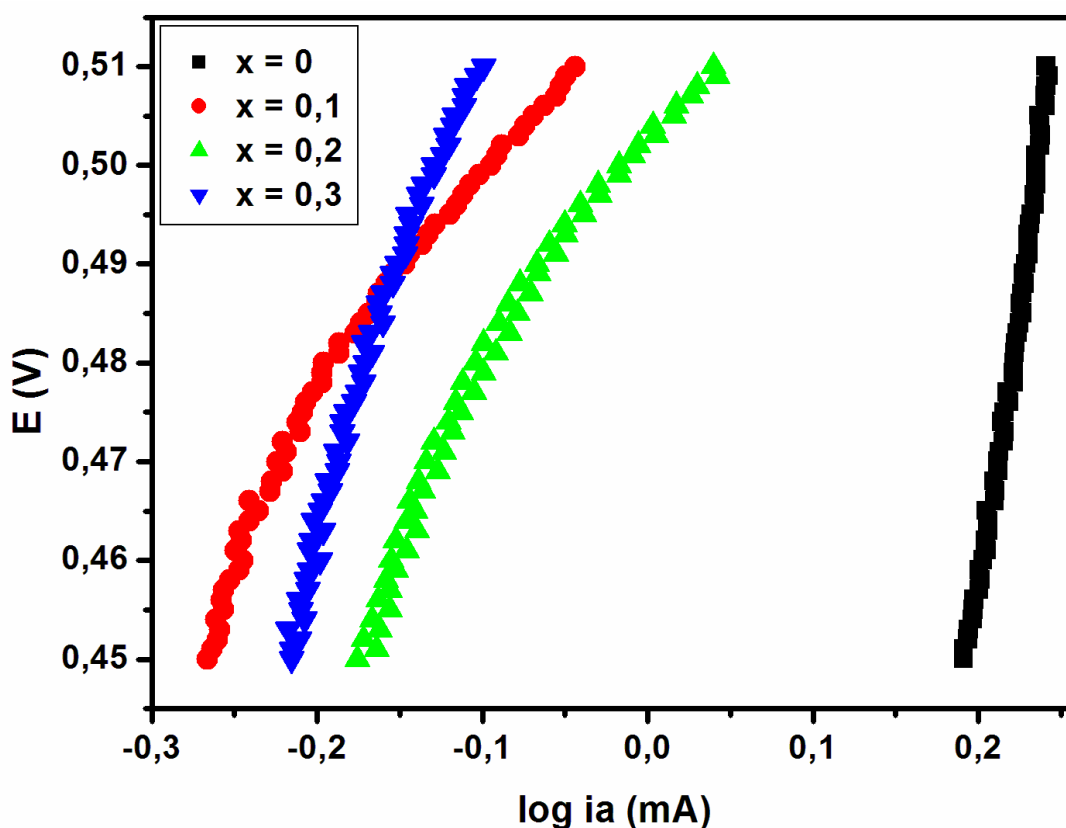


Figure III.35: Courbe de polarisation anodique des oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  dans le mélange  $[\text{KOH}] = 1\text{M}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$

Les paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde - synthétisé sont rassemblés dans le tableau III.7 :

**Tableau III.7:** Paramètres cinétiques pour l'évolution d'oxygène sur l'électrode d'oxyde pour la vitesse de balayage ( $V = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ ) dans le mélange de KOH (1M) et CH<sub>3</sub>OH (1M).

Electrodes	BaFeO <sub>3-δ</sub>	BaFe <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaFe <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaFe <sub>0.7</sub> Al <sub>0.3</sub> O <sub>3-δ</sub>
<b>Pente (coefficient de Tafel)</b> $\beta_A = 2.3RT/\alpha F$	1.1801	0.2563	0.2774	0.5205
<b>L'ordonné à l'origine</b> $a = -2.3RT/\alpha F(\log i_a)$	0.2207	0.5253	0.5043	0.5670
<b>Coefficient de transfert de charge anodique</b> $\alpha = 0.059/\beta_A$	0.050	0.2301	0.2126	0.1133
<b>Densité du courant d'échange</b> $i_a = 10^{-a/\beta_A}$	$6.50 \cdot 10^{-1}$	$8.92 \cdot 10^{-3}$	$1.52 \cdot 10^{-2}$	$8.14 \cdot 10^{-2}$

### III.3.7. La conductivité Electrique

La conductivité totale ( $\sigma_T$ ) des matériaux a été mesurée sur des pastilles circulaires en utilisant la méthode de contact de 4 points à des températures entre 25-500 °C dans l'air.

La figure 36 présente la conductivité totale de BaFe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> a été mesurée en fonction de la température dans des environnements oxydants et réducteurs. La conductivité électrique de l'ensemble de ces pérovskites augmente avec la température, comme prévu pour des conducteurs non métalliques. On a montré que les conductivités électriques des échantillons augmentation avec l'augmentation de la température jusqu'à 500 °C, ce qui indique le comportement semi-conducteur. La conductivité totale de la série Ba Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> diminue de façon monotone avec la teneur en Aluminium de  $x = 0.0-0,3$ , qui sont très similaires à ceux des oxydes La<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2.65+δ</sub> [38], La<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>Fe(Al) O<sub>3-δ</sub> [39], BaFe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> [40], BaFe<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> et SrFe<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> [41]. Depuis le cation Al<sup>3+</sup> ont a l'état d'oxydation stable, l'incorporation de l'aluminium dans le sous-réseau B de pérovskite BaFeO<sub>3-δ</sub> soit diminue la concentration totale des sites B participant aux processus de transport électroniques. Notamment la concentration absolue de Fe<sup>4+</sup> également diminue, en raison de l'augmentation d'oxygène non stœchiométrique.

En accord avec les données de la littérature [38], les additions d'aluminium diminuent la concentration totale en sites B qui participent aux processus de transport électroniques ainsi que la concentration de trous d'électrons localisés sur des cations de fer.

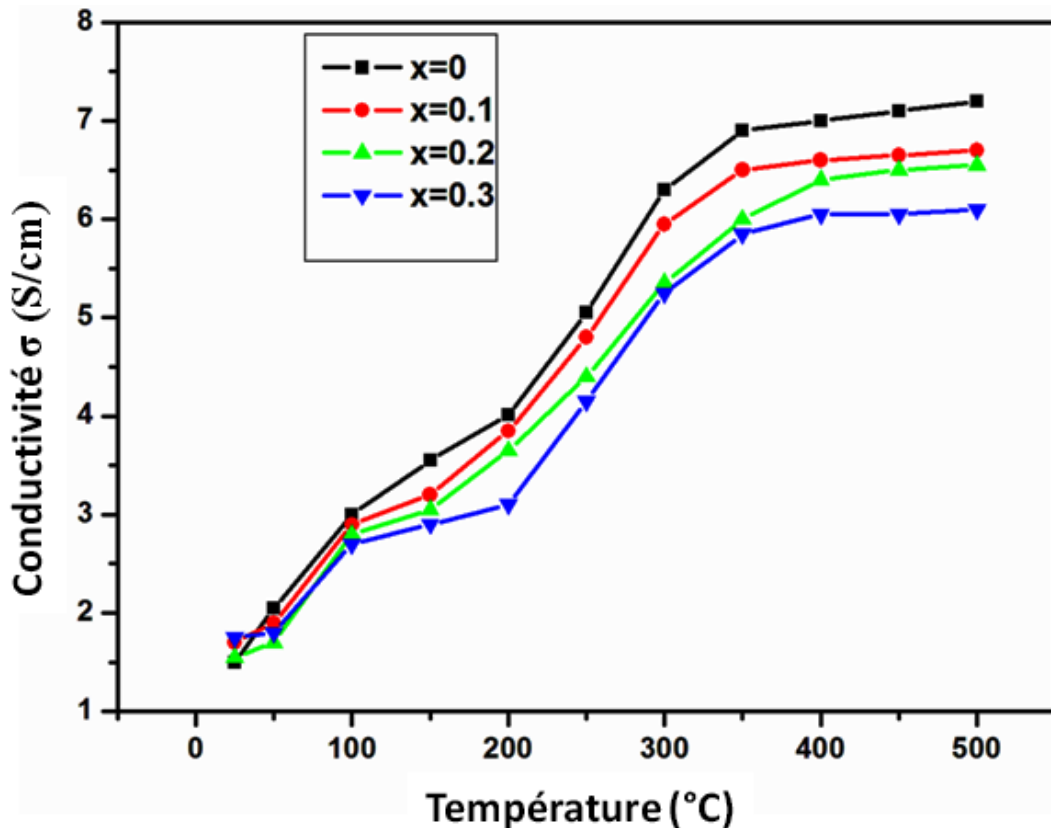


Figure III.36 : Evolution de la conductivité des oxydes  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  en fonction de la température.

La conductivité électrique des matériaux  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  ont accord avec la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = C T \exp (-E_a / kT) \quad (2)$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue et  $C$  est la constante pré-exponentielle, qui comprend les contributions de la concentration de porteurs ainsi que d'autres propriétés du matériau. Par conséquent, la relation entre  $\ln \sigma$  et  $1000 / T$  devraient être linéaire. Cependant, les graphes représentés sur la figure 37 ont des écarts importants par linéarité. Cet écart est probablement dû au changement de concentration de porteur de charge [40]. L'énergie d'activation de chaque graphe est également représenté dans la figure 37. Les valeurs d'énergie d'activation sont entre 0,058 à 0.071eV et sont presque similaires à ceux rapportés pour effectuer électroniquement de



systèmes pérovskite de 0,1 à 0,18 eV pour (La, Sr) (Co, Fe) O<sub>3</sub> et 0,11 au 0,29 eV pour (La, Ba) (Co, Fe) O<sub>3</sub> [42].

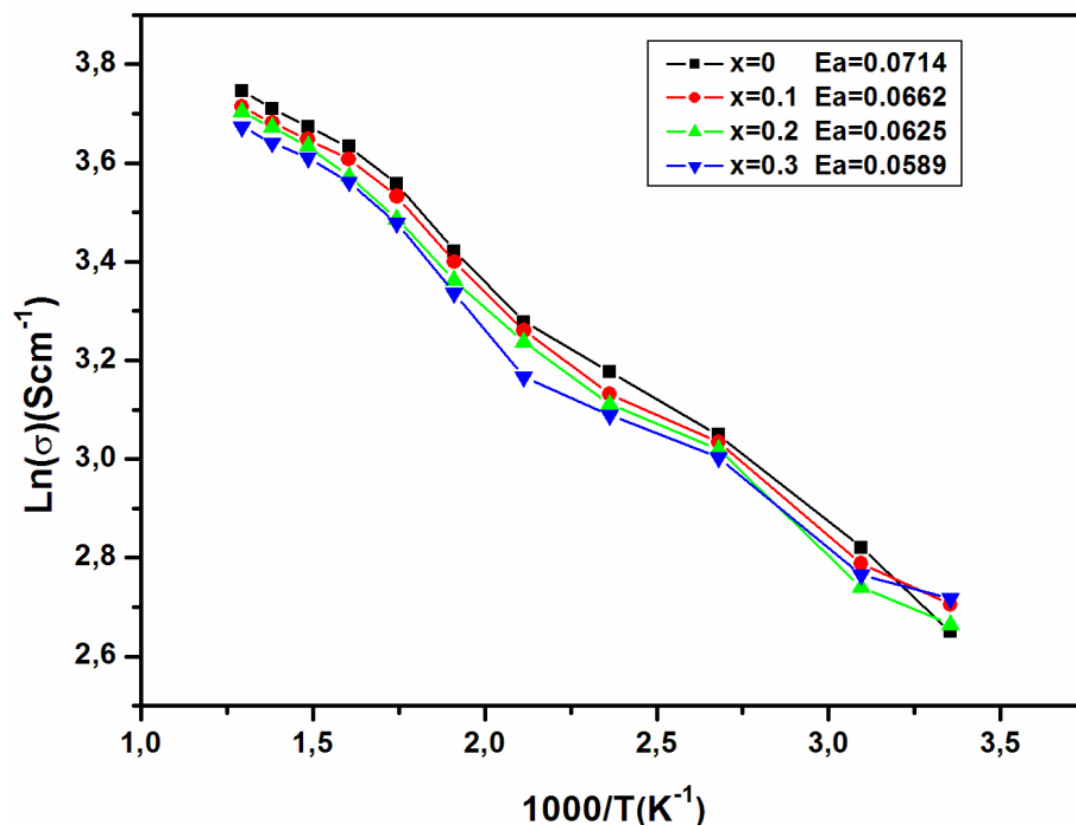


Figure III.37 : Evolution de Ln( $\sigma$ ) en fonction de l'inverse de la température  $1000/T$ .

**Bibliographies**

- [01] M. Erchak, J. I. Fankuchen, R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 68, 2085(1946).
- [02] W. W. Malinofsky, H. K. edesdy, J. Am. Chem. Soc. 76, 3090(1945)
- [03] J. B. Mac Chesney, J. F. Potter, R. C. Sherwood, H. J. Williams, J. Chem. Phys. 43, 3317(1965).
- [04] S. Mori, J. Am. Ceram. Soc. 48, 165(1965).
- [05] S. Mori, J. Am. Ceram. Soc. 49, 600(1966).
- [06] C. Gleitzier, M. Zanne, C.R. Acad. Sci-Paris Ser. C267, 1601(1968).
- [07] M. Zanne, C. Gleitzier, J. Aubry, Bull. Soc. Chem Fr.7, 2451(1971)
- [08] J. L. Hutchison, J.Jacobson, J.Solid State Chem. 20, 417 ( 1977).
- [09] M. Vallet, J. M. Calbet, M. A. Alario-Franco, J. C. Grenier, P. Hagenmuller, J. Solid State Chem.55, 251(1984).
- [10] A. Reller, J. M. Thomas, D. A. Jefferson, M. K. Uppal, Proc. R. Soc. London Ser. A394.
- [11] J. C. Crenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M. Parras, M. Vallet , J. Calbet, M. A. Alario-Franco, J. Solid State Chem. 80, 6(1989).
- [12] M. Parras, M. Vallet, J. M. Gonzalez, M. A. Alario-Franco, J. C. Grenier, P. Hagenmuller, Mater. Res. Bull. 22, 1413 (1987).
- [13] M. Parras, J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, J. C. Grenier, Solid State Ionics, 63-65, 714(1993).
- [14] M. Parras, L. Fournes, J. C. Grenier, M. Pouchard, M. Vallet, J. M. Calbet, P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. 88, 261 (1990).
- [15] J. C. Grenier, L. Fournes, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M. Parras, M. Vallet, J. M. Gonzalez-Calbet, Z. Anorg. Allg.Chem, 576(1990).

- [16] H Xian, X Zhanga, X Li, H Zoua, M Menga, Z Zoua, L Guob, N Tsubakic 2010, J. Catal.Today 158 215-219
- [17] Z Marcos, L David 2000, J. Chem Mater 12 2763-2769
- [18] G.Busca, V.Lorenzelli, Mater. Chem. 7(1982) 89.
- [19] P. Durán, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 2619.
- [20] M Sun, Y Jiang, F Li, M Xia, B Xue, D Liu 2011, Mater. Res. Bull 46 801-809
- [21] T Kida, A Yamasaki, K Watanabe, N Yamazoe, K Shimano 2010, J. Solid State Chem 183 2426-2431
- [22] C H Ge, L Li, H Xian, H Yan, M Meng, X Li 2014, J. Fuel Process. Technol 120 1-7
- [23] X Liua, H Zhaoa, J Yanga, Y Li a, T Chena, X Lub, W Dingb, F Li 2011, J. Membr. Sci 383 235-240
- [24] Y Yang, Y Jiang, Y Wang, Y Sun 2007, J. Catal. A. Chem 270 56-60
- [25] M Sun, Y Jiang, F Li, M Xia, B Xue, D Liu 2010, J. Mater. Trans 51 1981-1989
- [26] M Sun, Y Jiang, F Li, M Xia, B Xue, D Liu 2011, Mater. Res. Bull 46 801-809
- [27] P.Patnaik, Handbook of Inorganics Chemicals, Mc Grow-Hill Editions (2003).
- [28] H.Yang, C.Huang, A.Tang, X.Zhang, W.Yang, Materials Research Bulletin 40 (2005) 1690-1695.
- [29] C O Augustin, L J Berchmans, R K Selvan 2004, J. Mater. Lett 58 1260-1266
- [30] S. Royer, F. Berube, S. Kaliaguine, Appl. Catal. A 282 (2005) 273-284.
- [31] T. Ito, Q. Zhang, F. Saito, Powder Technol. 143-144 (2004) 170-173.
- [32] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.
- [33] G B Jung, T J Huang, M H Huang, C L Chang 2001, J. Mater. Sci 36 5839
- [34] M Diafi, M Omari 2012, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr 51 337.
- [35] O. Haas, F. Holzer, K. Muller, S. Muller, Fundamentals Technology and Applications

(John Wiley & Sons, Ltd., England, 2003)

[36] L. Jorissen, *J. Power Sources* 155, 23 (2006).

[37] W. Zipprich, S. Waschilewski, F. Rocholl, H.D. Wiemhofer, *Solid state Ionics* 101– 103 (1997)

[38] A A Yaremchenko, M V Patrakeeva, V V Khartona, F M B Marques, I A Leonidov, V L Kozhevnikov 2004, *Solid State Sci* 6 357–366

[39] I A Leonidov, V L Kozhevnikov, E B Mitberg, M V Patrakeev, V V Kharton, F M B Marques 2001, *J. Mater. Chem* 11 1201

[40] X Liua, H Zhaoa, J Yanga, Y Li a, T Chena, X Lub, W Dingb, F Li 2011, *J. Membr. Sci* 383 235-240

[41] M Bektasa, D Schonauer-Kamina, G Hagen, A Mergner, C Bojera, S Lipperta, W Miliusb, J Breub, R Moos 2014, *J. Sens. Actuators, B* 190 208– 213

[42] G Xiao, Q Liu, S Wang, V G Komvokis, M D Amiridis, A Heyden, S Ma, F Chen 2011, *J. Power Sources* 11 021.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse, la caractérisation physico-chimique des oxydes pérovskite  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  avec ( $0 \leq x \leq 0,3$ ).

Dans la première partie, le travail vise l'étude de l'effet de la substitution du lanthane par l'aluminium dans les oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$  et  $0.3$ ). Les échantillons préparés par la méthode sol-gel et l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite  $\text{BaFeO}_3$  et  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$  et calcinés à différentes températures, ont été caractérisés par plusieurs techniques (DTG/TG, FTIR, DRX, BET, MEB et granulométrie laser, voltamétrie cyclique, mesure électrique)

- ❖ L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase hexagonal du système  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  à une température de calcination  $850^\circ\text{C}$  et rhombohedral a  $1000^\circ\text{C}$ , et d'estimer la taille des cristallites. Les paramètres de maille a, b, c et le volume(V) varient avec la teneur de l'aluminium. La taille moyenne des cristallites diminuées progressivement lorsque le taux de dopant d'aluminium augmente.
- ❖ L'ensemble des résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques, montre que l'oxydes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  sont formée à partir de la température de calcination  $T > 700^\circ\text{C}$ . Une telle phase coexiste avec la formation d'autres phases secondaires comme le carbonate de barium et la phase spinal jusqu'à la formation de la phase rhombohedral a été formé à une température de calcination de  $1000^\circ\text{C}$ . La taille moyenne des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de calcination.
- ❖ L'analyse thermogravimétrique (TG/DTG) 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 hydroxyde des différents métaux à la forme oxyde qui commence à partir de  $550^\circ\text{C}$ , de déterminer le domaine de stabilité de la phase pérovskite pure dans le domaine de température étudié.
- ❖ Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  montrent que deux bandes sont observées autour de  $490$  et  $625 \text{ cm}^{-1}$ . Elles sont affectées aux octaèdres  $\text{FeO}_6$  de l'oxyde et la matrice caractéristique d'une phase pérovskite .Avec l'augmentation de la substitution du Fe par l'Al ces deux bandes déplacent vers des nombres d'ondes plus grandes. Une autre bande est observée pour les échantillons  $x = 0,1, 0,2$  et  $0,3$  à  $780 \text{ cm}^{-1}$  qui indiqué la formation de spinelle  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ .

## Conclusion générale

---

- ❖ La morphologie des surfaces des oxydes est visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB), Les micrographies MEB de  $\text{BaFeO}_3$  et  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  après calcination montrent respectivement la microstructure des échantillons de différentes dimensions et formes sont observées. Dans  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  les particules de l'échantillon sont presque de forme Polygones et la poudre est partiellement aggloméré. Par contre pour l'échantillon  $\text{BaFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  les particules de l'échantillon sont presque de forme aiguillé.
- ❖ Les surfaces spécifiques de  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.0-0.3$ ) montrent une légère augmentation lors de l'augmentation du degré de substitution de  $\text{Fe}^{+3}$  par  $\text{Al}^{+3}$ . Elles correspondent aux valeurs généralement observées pour les échantillons préparés par synthèse sol-gel a température de calcination égale a  $850^\circ\text{C}$ . L'augmentation du degré de substitution peut favoriser la croissance de la cristallite de ferrite de barnum et par conséquent l'augmentation de la surface spécifique
- ❖ L'analyse par granulométrie laser, nous a permis de suivre l'évolution de la taille des grains de l'oxyde .On note que les distributions des diamètres moyens des grains présentent un ou deux populations pour les oxydes. Ils varient d'une seule pour  $\text{BaFeO}_3$  et deux populations pour les oxydes de  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2$  et  $0.3$ ).
- ❖ La conductivité totale de  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  a été mesurée en fonction de la température dans des environnements oxydants et réducteurs. La conductivité électrique de l'ensemble de ces pérovskites augmente avec la température, comme prévu pour des conducteurs non métalliques. On a montré que les conductivités électriques des échantillons augmentent avec l'augmentation de la température jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ , ce qui indique le comportement semi-conducteur. La conductivité totale de la série  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  diminue de façon monotone avec la teneur en Aluminium de  $x = 0.0-0,3$ .
- ❖ L'étude du comportement électrochimique de ces échantillons vis -à - vis de la réduction et l'oxydation du milieu méthanol et du dégagement de l'oxygène montre que les densités de courants cathodique et anodique sont d'autant plus grands que le taux de dopant d'aluminium est diminué.
- ❖ L'étude de comportement électrochimique a été réalisée sur des électrodes à base d'oxyde  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.0 - 0.3$ ) dans les deux milieux : la solution KOH (1M) et le mélange de solutions KOH (1M) et  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1M).

Les voltammogrammes cycliques sont effectués dans les deux milieux à différents vitesses de balayage de potentiel, dans un domaine de potentiel est choisi entre  $-1.5\text{ V}$  et  $1.5\text{V}$ . Ces résultats montrent l'effet d'évolution de la vitesse de balayage sur l'apparition des pics

## *Conclusion générale*

---

d'oxydation et de réduction de l'oxygène en surface des oxydes  $\text{Ba Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.0- 0.3$ ), ainsi que l'intensité des pics cathodiques et anodiques qui augmente lorsque la vitesse de balayage et l'inverse avec la teneur de l'aluminium, dans les deux milieux étudiés. Ils ont confirmé que l'électrode  $\text{BaFeO}_3$  a le meilleur comportement électrochimique pour la réaction de dégagement d'oxygène.

Une des perspectives de ce travail de recherche est de s'intéresser à des compositions faiblement dopés sous forme des monocristaux, afin de déterminer si les joints de grains jouent réellement un rôle dans le ferromagnétisme observé. A l'opposé, l'obtention des échantillons polycristallins à grains de taille nanométrique par une voie de synthèse par chimie douce est aussi envisageable.





## Résumé

Les résultats de spectroscopie Infrarouge, le diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique (TGA), des oxydes pérovskites  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) qui a synthétisées par la méthode sol-gel indiquent que la phase hexagonal pure a été obtenue à température 850 °C et l'augmentation de la température à 1000°C donne la phase rhombohedral. La microstructure et morphologie, et aussi la surface spécifique des composés montrent que La surface spécifique de  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0.0-0.3$ ) a une légère augmentation lors de l'augmentation du degré de substitution de  $Fe^{+3}$  par  $Al^{+3}$ , et que les microstructures des particules sont presque de forme aiguillé, Polygones, et partiellement aggloméré. Les mesures électriques montrent que la conductivité diminue avec l'augmentation de la composition en aluminium, L'étude du comportement électrochimique montre que l'électrode  $BaFeO_3$  a une meilleure activité électrocatalytique.

**Mots-clés:** spectroscopie Infrarouge, méthode sol-gel, oxydes pérovskites, mesures électriques, activité électrocatalytique.

## Abstract

The results of Infrared spectroscopy, the X-ray diffraction, thermogravimetric analysis (TGA), perovskite oxides  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) which has synthesized by the sol-gel method indicate that pure hexagonal phase was obtained at temperature 850 ° C and increasing of temperature to 1000 ° C gives the rhombohedral phase. The microstructure and morphology, as well as the specific surface area show that the compounds specific surface of  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0.0-0.3$ ) has a slight increase when increasing the degree of substitution of  $Fe^{+3}$  with  $Al^{+3}$ , and that the particle microstructure are almost needle-shaped, Polygons, and partially agglomerated. Electrical measurements show that the conductivity decreases with increase of the composition aluminum The study of the electrochemical behavior shows that  $BaFeO_3$  electrode has better electrocatalytic activity.

**Keywords :** Infrared spectroscopy, sol-gel method, perovskite oxides, Electrical measurements, electrocatalytic activity.

## ملخص

نتائج التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، الأشعة السينية والتحليل الوزني الحراري (TGA)، لأكسيد البيروفسكيت  $BaFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$  حيث ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) التي تم تحضيرها بطريقة صول-جل تشير إلى سداسية نقية عند درجة حرارة 850 درجة مئوية، وعند زيادة درجة الحرارة إلى 1000 درجة مئوية تم الحصول على منشور سداسي البنية المجهرية لهياكل المركبات فضلا عن مساحة محددة تبين أن هذه الاخيرة لديه ارتفاع طفيف عند زيادة درجة إستبدال الحديد بالالمنيوم وان هذه المركبات ليس لها شكل واحد حيث تتغير بين المضلعات و الايري ومتكتلة جزئيا. تشير قياسات الناقلية الكهربائية الى نقصانها مع زيادة نسبة الالمنيوم. الدراسة الكهروكيميائية تؤكد أن الكترود  $BaFeO_3$  لديه أفضل نشاط للتحفيز الكهربائي

**الكلمات المفتاحية:** التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء طريقة صول-جل أكسيد البيروفسكيت الناقلية الكهربائية للتحفيز الكهربائي