



Republique Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique Université



d'El Oued

Faculté des sciences et de la Technologie

Département des sciences et de la
Technologie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

*Elaboration et caractérisation d'une
électrode bi fonctionnelle À
base d'une pérovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$*

Soutenu le
02/06/2015

Présenté par : OUANIS ABDELALI

MERAGHNI MESSAOUD

DEVANT LE JURY

Université d'El Oued
Université d'El Oued
Université d'El Oued

Professeur
M.A.A
M.A.B

Lanez Touhami
Chaabiah Nacer
Ben Mya Omar

Président
Examineur
Directeur de mémoire

Promotion: 2015



REMERCIEMENTS

Tout d'abord nous remercions Allah, le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nous adressons nos plus sincères remerciements à notre encadreur M .**Omar Ben Mya** qui, malgré ses charges académiques, nous a dirigés et appuyés par des critiques pertinentes des conseils précieux tout au long de la recherche et la rédaction. Nous le remercions profondément de la confiance qu'il nous a toujours témoignée et de sa bienveillante disponibilité.

Nous tenons à remercier **M.T.Laanez**, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Nous adressons nos remerciements aux messieurs M. **N. Chaabia** d'avoir jugé ce travail.

Nous ne pourrions pas laisser passer cette occasion sans, présenter nos chaleureux remerciements à tous à nos parents qui nous ont encouragés pour finir ce travail.

DEDICACE

Avec l'aide d'Allah tout puissant, j'ai pu achever ce travail que je dédie :

A mes très chers parents en reconnaissance de leurs divers sacrifices, de leur soutien moral et de leurs encouragements.

A mes chers frères : Monder, Sohaib, Haïthem

A mes chères sœurs : Asma , Zohra

A toute la famille paternelle et maternelle

A mes tous (tes) mes amis (es)

A ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

MERAGHNI MESSAOUD

DEDICACE

Avec l'aide d'Allah tout puissant, j'ai pu achever ce travail que je dédie :

A mes très chers parents en reconnaissance de leurs divers sacrifices, de leur soutien moral et de leurs encouragements.

A mon cher frère :BADRO

A mes chères sœurs : AMIRA ,NARDJES

A toute la famille paternelle et maternelle

A mes tous (tes) mes amis (es)

A ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

OUANIS ABDELALI

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE

LISTES DES FIGURES

Introduction générale 1

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.1.les piles à combustibles 3

3 I.1.1. Introduction

5 I.1.2 .Eléments de base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

5 I.1.3. Principe de fonctionnement

6 I.1.3.1. Electrolyte

7 I.1.3.2. Les électrodes

9 I.1.4.Avantage d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

10 I.2. Oxydes pérovskites

10 I.2.1.introduction

11 I.2.2.Structure pérovskite idéale

12 I.2.3.Stabilité de la structure

13 A .Pérovskite tétraogonales

13 B. Pérovskite Rhomboédrique

13 C .Pérovskite Orthorhombique

14 D .Pérovskite monoclinique et triclinique

14 E .Polymorphisme

14 I.2.4.Propriétés catalytiques des matériaux pérovskites

I.2.5.Effet de la structure des pérovskites sur l'activité catalytique Propriétés des
pérovskites en défaut

16 I.2.4. Propriétés catalytiques des pérovskites type-ABO₃

18 I.2.5.Propriétés catalytiques des pérovskites -Type A_{1-x}A'_xBO₃

19 Référence

Chapitre II :

Méthodes de synthèses et techniques d'analyses

21	II.1.La méthode de synthèse de poudre	
21	II.1.1. Procédé sol gel	
22	II.1.2.Principes physicochimiques de méthode sol-gel	
22	a) Les précurseurs	
22	b) Mécanismes réactionnels	
23	- L'hydrolyse	
23	- La condensation	
24	II.1.3.Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel	
24	a) Nature du centre métallique et des alcoxydes	
25	b) La température	
25	c) Le taux d'hydro	
25	d) Le solvant	
26	II.2. Techniques d'analyse	
26	II.2.1.La difractions de rayons X	
26	II.2.1.1.Principe	
29	II.2.1.2. Analyse des spectres de diffraction de rayons X	
29	II.2.1.3.Calcul de la taille moyenne des cristallites	
31	II.2.3.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	
31	II.2.3.1.Principe de la spectroscopie IRTF	
32	II.2.4.Analyse par microscopie électronique à balayage	
34	II.2.5.La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	
34	II.2.5.1.Généralités	
34	II.2.5.2.Principe	
38	Référence	

Chapitre III :

Synthèse et caractérisation d'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x \text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

III.1.Introduction	41
III.2.Préparation des oxydes ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x \text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$)	41

42	III.3.Caractérisations physico-chimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$
43	III.4.Résultat et discussion
43	III.4.1.Analyses par diffraction des rayons X
45	III.4.2.Caractérisation par spectroscopie infrarouge
46	III.4.3.Caractérisation microstructurale des poudres
47	III.4.4.Caractérisation par microscopie électronique à transmission
48	CONCLUSION
49	Référence

Chapitre IV :

Elaboration d'électrode à base de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

IV.1.Introduction	51
IV.2.Elaboration et caractérisation de l'électrode bi fonctionnelle à base de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	51
IV.2.1.Préparation des échantillons	51
IV.2.2.La cellule d'impédance	52
IV.2.3.Dispositif expérimental	53
IV.2.4.Résistance de polarisation surfacique	53
IV.2.4.Résistance surfacique(ASR)	54
IV.3.Résultat et discussion	55
Conclusions	61
Référence	62
Conclusion générale	63

Liste des Figures

Chapitre I : Etude

bibliographie

Figure I-1- : Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.....	3
Figure I-2- : Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC.....	6
Figure I-3- : Définition du Point triple (TPB).....	8
Figure I-4- : Schéma d'un cermet poreux Ni - YSZ idéal.....	11
Figure I-5- : Direction des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	12
Figure I-6- : Activité des pérovskites pour l'oxydation de CO en fonction de la configuration électronique de l'ion B: (□□) Chromates; (Δ) manganates; (□) ferrates; (□) cobaltites.....	17

Chapitre II :

Méthodes de synthèses et techniques d'analyses

Figure II.1: Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques.....	23
Figure. II.2 Loi de Bragg - Conditions d'interférences constructives.....	27
Figure. II.3 Représentation des configurations (a) symétriques, (b) asymétrique avec $\Psi = 0^\circ$ et $\theta \neq \omega$, (c) asymétrique avec $\Psi \neq 0^\circ$ et $\theta = \omega$	27
Figure. II.4 Schéma des montages Bragg-Brentano et rocking curve.....	28
Figure. II.5 Spectre de diffraction $\theta/2\theta$	28
Figure II .6 : représentation schématique d'une raie de diffraction.....	29
Figure II.7 : diffractomètre de type D8 Advance- Brucker.....	30
Figure II.8: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FT-IR.....	32
Figure II.9: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L.....	32
Figure II.10: Représentation schématique de l'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.....	33

Figure II.8 : Allure d'un diagramme d'impédance.....	35
Figure II.9 : Circuit électrique équivalent associé au diagramme de la Figure II.8.....	35
Figure II.10 : Diagramme d'impédance « théorique » d'une cellule composée d'un électrolyte et de deux électrodes déposées symétriquement sur celui-ci.....	36
Figure. II.11-. Appareillage de mesure par spectroscopie d'impédance.....	37

Chapitre III :

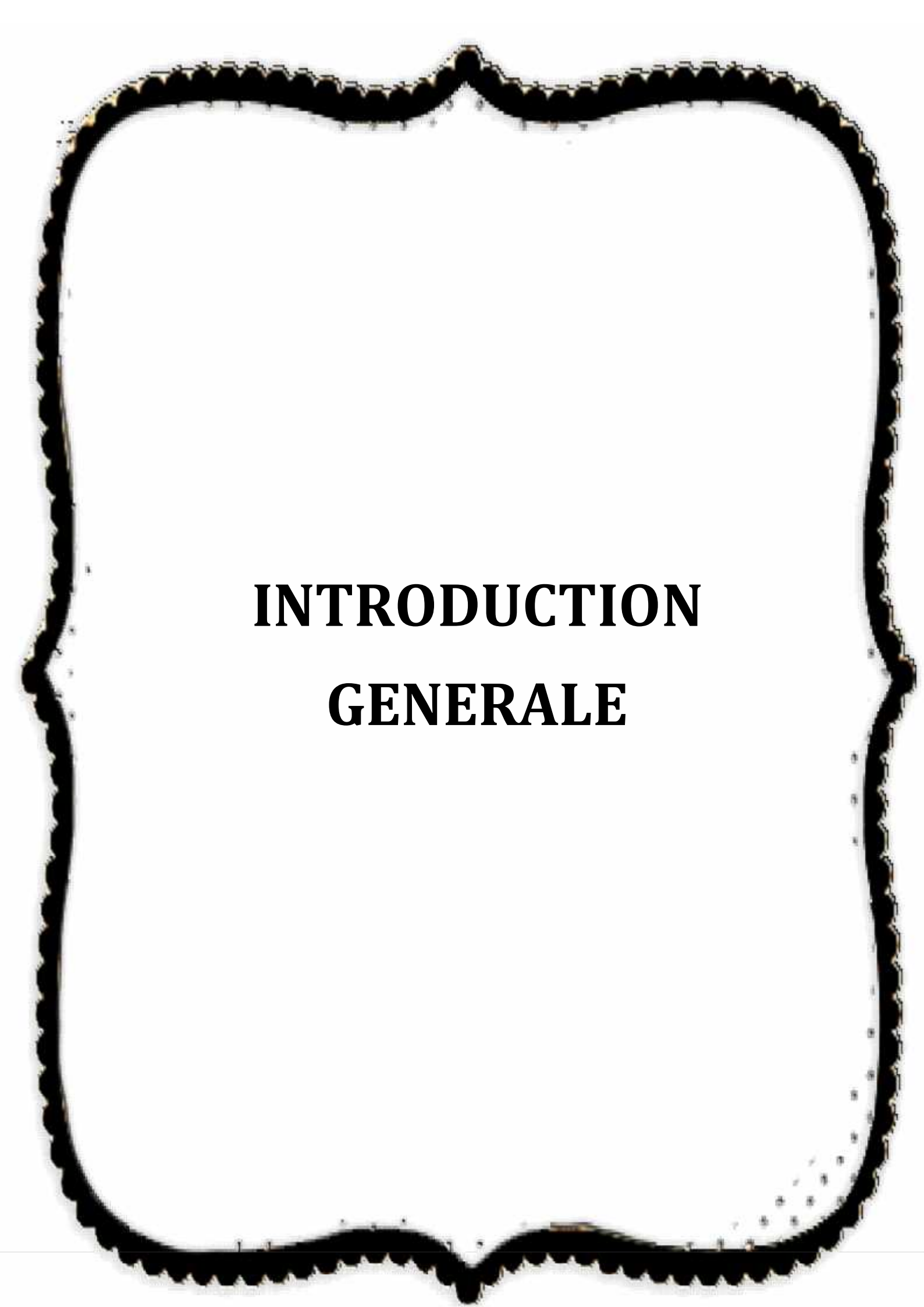
Synthèse et caractérisation d'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

Figure.III.1. Organigramme montre les différentes étapes de synthèse des poudres par la méthode sol-gel.....	42
Figure III.2. : Spectres de diffraction des RX des échantillons de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ calciné à 700C° pendant 5h.....	43
Figure.III.3 : DRX du composé $x = 0.3$ en comparaison des poudres non calciné avec ceux calcinés sous 300, 500 et 700C° pendant 5h.....	44
Figure.III.4. Evolution des TF-IR d'oxyde $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ en fonction des températures de calcination.....	45
Figure. III.5 : IR- TF de pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ en fonction de la composition.....	46
Figures III.6 : Micrographies électronique à balayage.....	47
Figures III.7 : Micrographies électronique à transmission.....	48

Chapitre IV

Elaboration d'électrode à base de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

Figure .IV.1 : Schéma montrant les détails de connexions d'une cellule	
de gaz dans un montage expérimental pour des mesures d'impédance.....	52
Figure .IV.2. : Dispositif expérimental et différentes composition de la cellule	
électrochimique de la spectroscopie de l'impédance électrochimique.....	53
Figure IV.3 : Exemple de diagramme d'impédance expérimental avec	
la courbe de modélisation superposée correspondant au circuit équivalent	
indiqué (les logarithmes de fréquence sont indiqués).....	54
Figure .IV.4 : Evolution de la résistance de polarisation pour (X=0.0).....	55
Figure .IV.5 : Evolution de la résistance superfécique en fonction	
de la température pour (X=0.0).....	56
Figure .IV.6 : Evolution de la résistance de polarisation pour (X=0.1).....	57
Figure .IV.7 : Evolution de la résistance superfécique en fonction	
de la température pour (X=0.1).....	57
Figure .IV.8 : Evolution de la résistance de polarisation pour (X=0.2).....	58
Figure .IV.9 : Evolution de la résistance superfécique en fonction	
de la température pour (X=0.2).....	59
Figure .IV.10 : résistance de polarisation des cellules symétriques en fonction	
de la température.....	59
Figure .IV11 : Evolution de la résistance superfécique en fonction de la température.....	60



INTRODUCTION GENERALE

Introduction

Non seulement les réserves mondiales du pétrole sont épuisables, mais elles sont accompagnées par une consommation très élevée de l'énergie. Par ailleurs, peu à peu la conscience écologique commence à être prise en compte pour des raisons géostratégiques et politiques. Les scientifiques ont orienté leurs recherches de manière à pouvoir répondre à cette nouvelle situation. Parmi, les énergies qui connaissent de nos jours un regain d'intérêt, on peut citer celles connues sous le nom d'« énergies renouvelables » et propres, capables de générer des puissances élevées. Les piles à combustible, le photovoltaïque, l'éolien et la géothermie sont des systèmes énergétiques qui peuvent répondre aux exigences actuelles en matière de stockage et d'utilisation de l'énergie.

Les piles à combustible (PAC) sont des systèmes électrochimiques constitués par deux électrodes (cathode et anode) séparées par un conducteur purement ionique appelé électrolyte.

Les deux électrodes sont alimentées par un comburant côté cathode et par le combustible côté anode. La réaction bilan est la réaction de production de l'eau. Selon la nature de l'électrolyte, et le combustible, il y a plusieurs types de piles à combustible. Les piles à combustibles à oxyde solide (*solid oxide fuel cell* - SOFC), par exemple, nécessitant un électrolyte solide, sont largement étudiées ces dernières années vu leurs rendements électriques élevés qui dépassent 50 % et fonctionnent à des températures très élevées. Leur fonctionnement à très haute température permet la cogénération (production simultanée d'électricité et de chaleur utilisable) ; cependant, à ces températures, la durée de vie de la cellule électrochimique diminue par fragilisation de ses composants. C'est pour cette raison que l'abaissement de la température à des valeurs dites intermédiaires (600 -800 °C) est devenu un défi majeur qu'il faut relever.

L'abaissement de la température a donc pour but de ralentir la dégradation des composants de la pile en empêchant toute réaction indésirable entre ses éléments et diminuant ainsi le coût de production et les pertes d'énergie. Par ailleurs, l'utilisation d'aciers inoxydables en tant que matériaux d'interconnexion devient possible. Néanmoins, cette réduction en température est associée à certains nombre d'inconvénients, à savoir : diminution brusque de la conductivité de l'électrolyte et apparition de surtensions supplémentaires au niveau des électrodes entraînant une chute des performances.

Dans cet objectif, un axe de recherche ont été développés ce axe se focalise sur l'élaboration de nouveaux matériaux de cathode et anode à conduction mixtes (électronique et ionique) en vue d'améliorer la cinétique de réduction du comburant (oxygène) en la délocalisant sur toute la surface de l'électrode et diminuant ainsi les surtensions pouvant se produire quand la

INTRODUCTION GENERALE

température diminue. L'idée est ainsi de remplacer les matériaux d'électrodes classiquement utilisés par une pérovskite, le lanthane substitués au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$.

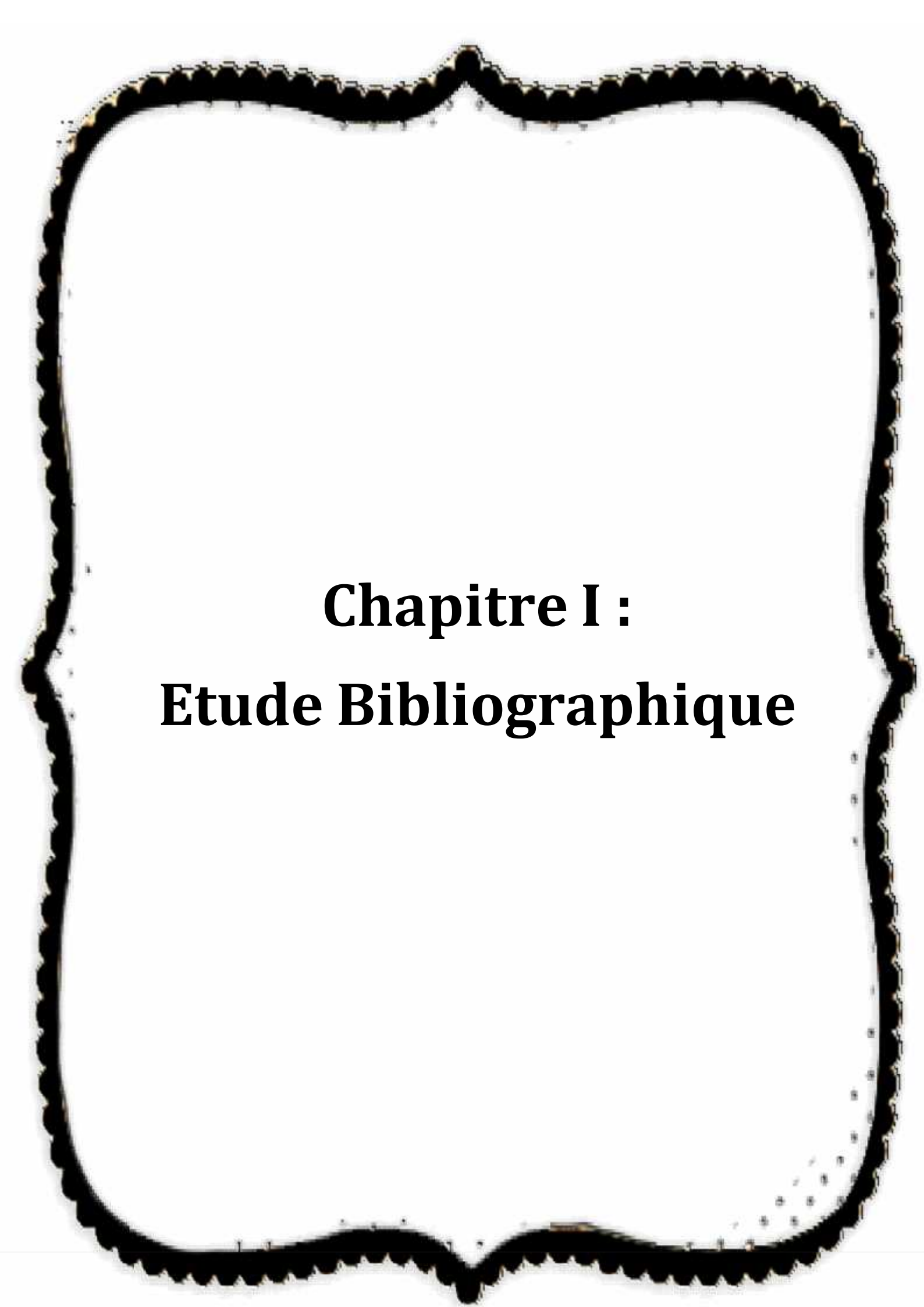
Les besoins humains à une énergie propre, dans ces dernières années ainsi que la diminution des prix de pétrole et l'amélioration croissante des procédés de raffinage impose un grand défi pour chercher autres sources de cette énergie amie de l'environnement.

Il est connu, maintenant, qu'un reformage des gaz naturels réduit les dégagements des gaz nocifs et offre une source importante d'énergie en évitant le gaspillage et en rafraichissant le facteur économique. Cependant, l'utilisation des oxydes mixtes de structure pérovskite permet d'une part, de réduire les coûts de production des catalyseurs généralement élevés, ce qui est dû à l'utilisation de métaux précieux, mais d'autre part, de pallier un éventuel épuisement des métaux précieux. Cet usage s'étale aux réactions de réduction d'oxygène dans les piles métal-air ainsi les piles à combustible et les réactions de production d'hydrogène.

Quant à elles, la performance de ces pérovskites dépend d'une façon directe des propriétés structurales, que ce soit la pureté ou l'importance de la surface spécifique.

Notre présent travail est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part à présenter de façon plus détaillée la pile à combustible et la technologie SOFC ainsi que un électrolyte solide envisagé (LSGM). Les connaissances relatives aux oxydes mixtes de type pérovskite.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales: méthodes de préparation, techniques de caractérisation physico-chimiques.
- Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) obtenus par la méthode Sol-Gel. Elle a été menée par analyse spectroscopique, structurale.
- Dans le chapitre quatre on a étudié le comportement électrochimique d'électrode symétrique à base de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ par la spectroscopie d'impédance complexe.



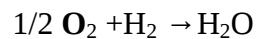
Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.1. Les piles à combustibles

I.1.1. Introduction :

Les piles à combustible sont parmi les alternatives énergétiques actuelles les plus prometteuses grâce à leurs efficacités et à leurs incidences favorables sur le plan de l'environnement. Elles ont un grand potentiel pour devenir la technologie propre la plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Dans le cas où le combustible est l'hydrogène, la réaction chimique globale est la suivante (la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau) :



(I.1)

La réaction chimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte conducteur ionique. Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'un matériau d'interconnexion conducteur électronique formant ainsi un empilement ou "stack".

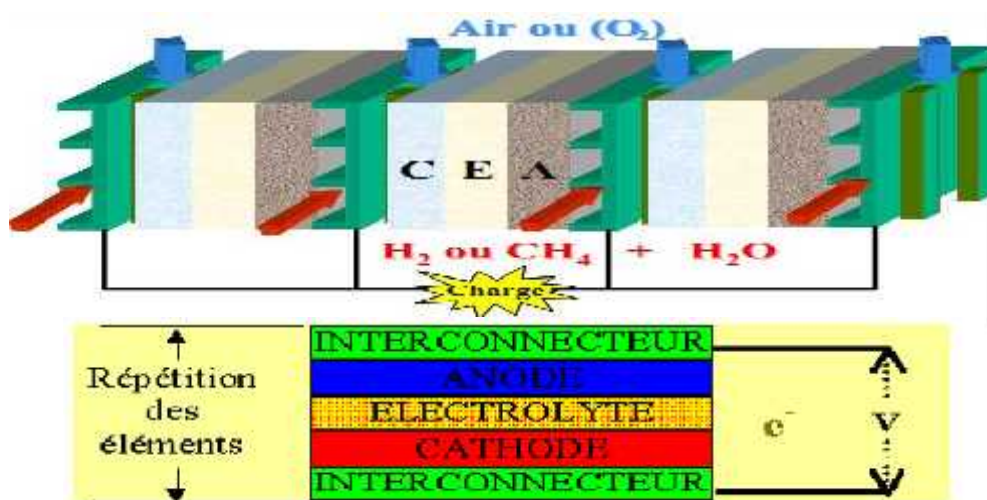


Figure I.1: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.

Chapitre I : Etude bibliographique

Il existe plusieurs types de piles à combustible qui se différencient par le type d'électrolyte utilisé et la température de fonctionnement. On distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température. Les piles à basse température sont les piles alcalines (AFC), les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et les piles à acide phosphorique (PAFC).

Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000°C. Deux types ont été développés, les piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) et les piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). Le **Tableau I-1** résume les caractéristiques des différentes piles à combustible. [1-2]

Tableau I-1: Caractéristiques principales des piles à combustible

Application	Ion utilise	rendement	combustible	Electrolyte	Température de travail (°C)	Type de pile
Spatial Transport	OH^-	35%	H ₂	Potasse (liquide)	60-90	Alcaline Fuel (AFC)
Portable Transport stationnaire	H^+	35%	H ₂ réformé	Polymère (solide)	80-110	Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell (PEMFC)
stationnaire	H^+	40%	H ₂ réformé	acide phosphorique (liquide)	160-200	phosphoric acid (PAFC)
stationnaire	CO_3^{2-}	>50%	H ₂ /CO réformé	Sels fondus (liquide)	600-800	Molten Carbonat Fuel (MCFC)
stationnaire Transport	O^{2-}	>50%	H ₂ /CO/CH ₄ réformé	Céramique (solide)	600-1000	Solid Oxide Fuel Cell, (SOFC)

La technologie PEMFC est aujourd'hui la plus développée, mais on peut constater par ailleurs que les SOFC sont les plus prometteuses avec un rendement total pouvant atteindre 82% en cogénération (production d'électricité et de chaleur).

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.2 .Eléments de base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

La technologie SOFC retient l'attention pour les raisons suivantes :

Leur haute température de fonctionnement (600 à 1000°C) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Cette température permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures. Elle produit d'autre part une chaleur à température élevée facilement exploitable en cogénération avec ou sans turbine à gaz.

Le fait qu'elle constitue la technologie "tout solide" et donc qu'elle peut à la fois prétendre à des durées de vie supérieures aux piles à électrolyte liquide ainsi qu'à une industrialisation plus aisée.

La large variété de géométries et d'architectures parmi lesquelles la technologie tubulaire développée par le groupe Siemens-Westinghouse, la technologie à géométrie plane (utilisée par exemple par l'entreprise Sulzer Hexis) et la technologie monolithique développée par le groupe américain Honeywell.

Leur faible émission de CO₂(le CO₂ émis par les piles SOFC provient du gaz naturel utilisé comme combustible pour être reformé en hydrogène) et l'absence de NO_x.

Pas de pollution sonore grâce à l'absence de parties mécaniques.

I.1.3. Principe de fonctionnement

Une pile à combustible à électrolyte solide est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un oxydant (oxygène). Le schéma de principe de fonctionnement de la cellule élémentaire d'une pile SOFC est reporté sur la **Figure I-2**. La cellule élémentaire SOFC est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte solide. Le combustible, hydrogène en général, est introduit dans le compartiment anodique où il subit une réaction d'oxydation. Les électrons produits passent dans le circuit électrique externe. L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions oxyde O²⁻ grâce aux électrons provenant de l'oxydation. Ces ions O²⁻ diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique. Les matériaux utilisés pour fabriquer les différents composants d'une cellule SOFC doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de préserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile. Une stabilité et compatibilité chimique à la température de fonctionnement sont requises afin d'éviter la formation de phases isolantes. Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustible). Les caractéristiques et propriétés des différents matériaux et

Chapitre I : Etude bibliographique

composants d'une pile SOFC sont décrits ci-dessous ; pour plus d'informations reportez-vous aux références suivantes [3, 4, 5].

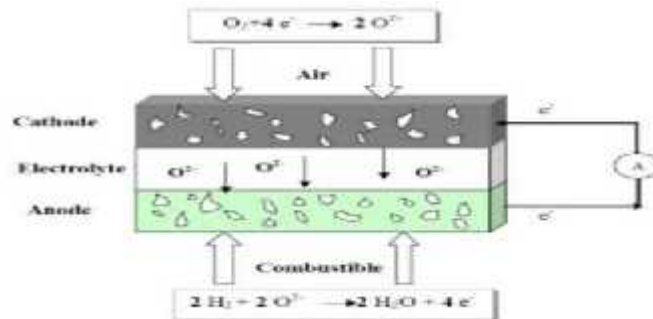


Figure I.2: Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC.

I.1.3.1.Électrolyte

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

- Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde O^{2-} de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C .
 - . Etre stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < PO_2 < 0.2 \text{ Atm}$).
- Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques.
- Etre compatible chimiquement et thermo-mécaniquement avec les autres composants de la pile à la température de fonctionnement, mais aussi aux températures atteintes durant la fabrication de la cellule.

Choix de l'électrolyte :

Parmi les électrolytes solides utilisés il faut bien choisir celle qui vérifie les conditions ci-dessus, nous allons présenter le meilleur électrolyte correspondant à notre cellule.

Jusqu'au début des années 2000, une pile à combustible à oxyde solide typique utilisait comme électrolyte conducteur en anions oxygène le composé découvert par W.H Nernst : la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium à raison de 8 % en mole. Dans ce type de pile, et ce, afin d'obtenir

Chapitre I : Etude bibliographique

une conductivité suffisante en O^{2-} , une température de fonctionnement comprise entre 800°C et 1000°C s'avérerait être nécessaire.

Malencontreusement, l'utilisation de ces mêmes températures engendre des problèmes sévères notables (interactions chimiques aux interfaces électrolyte – électrode, différences de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux en contact, problèmes d'étanchéité et de joints). Dès lors, afin de minimiser ces effets perturbateurs, il conviendrait de réduire la température de fonctionnement en utilisant des composés hautement conducteurs en anions oxygène. Puisque les composés dérivés de la famille du gallate de lanthane $LaGaO_3$ (de structure pérovskite ABO_3) substitués sur les sites A et B respectivement par du strontium et du magnésium présentent cette propriété, il est par conséquent possible de les considérer comme une alternative prometteuse au remplacement de la zircone stabilisée [6 et 7].

I.1.3.2. Les électrodes

En plus de la stabilité chimique et thermique vis-à-vis de l'électrolyte et des gaz, les matériaux d'électrode doivent présenter une bonne conductivité électrique, ainsi qu'une grande inertie chimique vis-à-vis des autres composants afin d'éviter la formation de phases secondaires.

a) La Cathode

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène (I.2)



Elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions O^{2-} grâce à la présence de lacunes d'oxygène.

Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux est appelé point triple. Ce processus est schématisé sur la Figure I-8 et peut être résumé par la réaction (I.3) selon la notation de Krögeret Vink)



Chapitre I : Etude bibliographique

Où $V_0^{\cdot\cdot}$ représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte et O_0^x un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

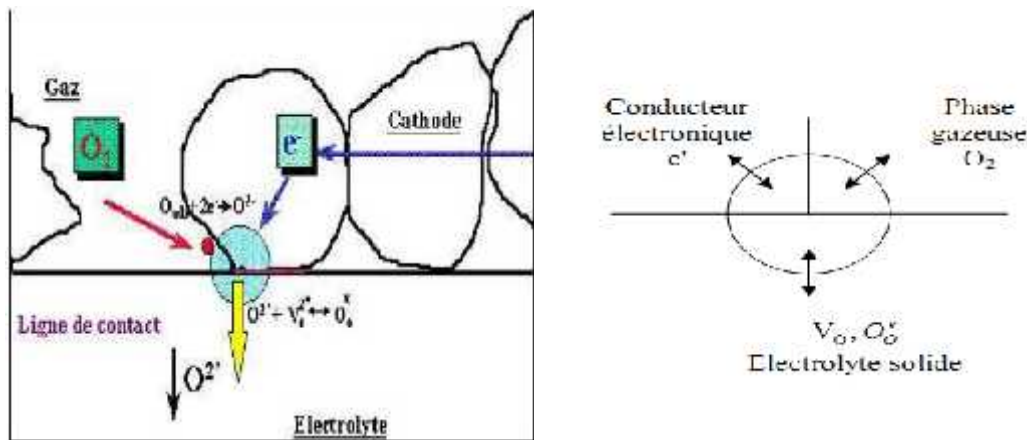


Figure I.3: Définition du Point triple (TPB).

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

- Avoir une activité électro-catalytique élevée pour réduire l'oxygène et une conductivité électrique élevée ($>100 \text{ S.cm}^{-1}$).
- Avoir une bonne stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle dans l'environnement oxydant.
- Avoir de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.
- Avoir une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres composants de la pile, les interactions chimiques ou les inter-diffusions élémentaires entre la cathode et les composants adjacents doivent être limités afin de minimiser l'apparition de phases secondaires non conductrices, des changements de coefficient de dilatation et l'introduction d'une conduction électronique dans l'électrolyte.

b). L'Anode

L'anode est le siège de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte comme dans le cas de la cathode, le lieu où se produit cette réaction sont les régions de coexistence des électrons, des ions O^{2-} et l'hydrogène gazeux appelées « point triple ». Poreuse pour acheminer le combustible à l'interface électrolyte-anode, elle sert aussi à évacuer

Chapitre I : Etude bibliographique

l'eau formée sous forme de vapeur d'eau. Ainsi le matériau d'anode doit satisfaire plusieurs conditions :

- Présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S.cm⁻¹.
- Etre stable chimiquement jusqu'à des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10²⁵Pa.
- Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction.
- Avoir un coefficient de dilatation compatible avec celui des autres composants de la pile.

Une conductivité électronique élevée associée à la nécessité d'opérer sous atmosphère réductrice contraint à l'utilisation d'un métal comme anode. Différents métaux ont été envisagés tels que Ni, Pt [23] ou Ru. Setoguchi et al. [29] ont étudié l'activité électrochimique de Ni, Co, Fe, Pt, Mn et Ru et ont trouvé que le Nickel présentait la meilleure activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Pourtant, son faible point de fusion ($\approx 1455^{\circ}$ C) et son coefficient de dilatation thermique important ne permettent pas son utilisation directe au contact d'un électrolyte.

L'utilisation d'un tel composite permet de s'affranchir de plusieurs problèmes rencontrés avec les matériaux classiques. En effet, la phase céramique est souvent composée du même matériau que l'électrolyte, et c'est très souvent ce matériau qui impose son coefficient de dilatation thermique lors du chauffage. Par ailleurs, chaque matériau apportant une contribution spécifique à la conduction (le nickel apportant une conduction électronique de l'ordre de 10⁴ S.cm⁻¹ et l'électrolyte une conduction ionique élevée), on peut s'attendre par conséquent à de meilleures cinétiques d'électrode.

Une contrepartie à ces avantages est une problématique de mise en forme de cette anode. En effet, outre le fait que les phases métalliques et céramiques ne doivent pas former de phase ternaire dégradant le fonctionnement de la pile, il est surtout difficile de faire cohabiter ensemble, métal, céramique et porosité.

I.1.4. Avantages d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

Lorsque les piles à combustible à oxyde solide sont comparées aux autres types de piles, certaines caractéristiques sont mises en avant :

- Aux hautes températures de fonctionnement, les réactions aux électrodes sont plus rapides et ne nécessitent pas la présence de catalyseurs (généralement des métaux nobles). En contrepartie et en raison des hautes températures de fonctionnement, la gamme des matériaux utilisables (comme électrode, électrolyte et interconnecteur) est plutôt limitée et exige de vérifier leur compatibilité chimique afin d'éviter de sérieux problèmes de dégradation accélérée.

Chapitre I : Etude bibliographique

- Les piles à combustible à oxyde solide ne souffrent pas de l'empoisonnement au monoxyde de carbone. En fait, le CO peut être utilisée directement comme combustible dans ce type de pile. La pile à combustible à oxyde solide peut tolérer des teneurs en impuretés relativement importantes au sein du combustible.
- Les piles à combustible à oxyde solide ont la capacité d'utiliser différents types de combustible. En plus de l'hydrogène, des combustibles tels que l'essence, l'alcool, le gaz naturel, des gaz synthétiques, et bien d'autres encore peuvent être envisagés.
- La pile à combustible à oxyde solide produit une haute température utile et une qualité de chaleur adéquate pour l'utilisation en cogénération. L'efficacité globale du système peut être augmentée de manière significative lorsque la chaleur sous-produit est pleinement utilisée.
- Entièrement constituée de composants solides, la pile à combustible à oxyde solide offre la possibilité, contrairement aux piles composées d'un électrolyte liquide, de réaliser des assemblages de géométries variées et complexes.
- Les composants d'une pile à combustible à oxyde solide montre une conductivité électrique relativement faible. Par conséquent, afin de réduire les pertes engendrées par la résistance interne, les composants des cellules fabriquées devront être d'épaisseur assez mince.

I.2. Oxydes pérovskites :

I.2.1.introduction :

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe.

Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

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

Chapitre I : Etude bibliographique

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

I.2.2. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les faces (Figure I.5)

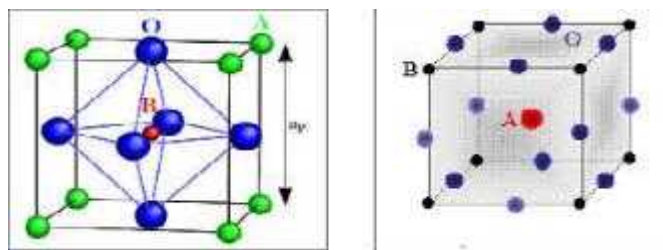


Figure I.4 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

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

- 1- Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KnbO_3$,...
- 2- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$,

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant

(Figure I.6) :

Chapitre I : Etude bibliographique

Les 3 axes d'ordre 4 (**L4**) dans la phase quadratique ;
Les 6 axes d'ordre 2 (**L2**) dans la phase orthorhombique,
Les 4 axes d'ordre 3 (**L3**) dans la phase rhomboédrique

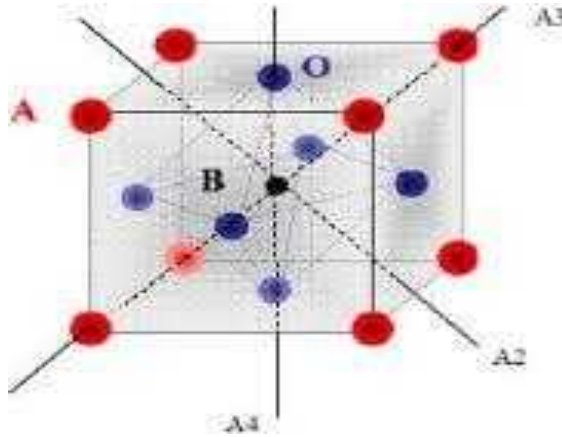


Figure I.5 : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

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

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

I.2.3. Stabilité de la structure

Toutes ces distorsions peuvent être prévues en considérant le paramètre de Goldschmidt [8] où facteur de tolérance t qui permet de définir la stabilité de la structure pérovskite.

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

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

Pour une pérovskite idéale, $t = 1.0$; cependant la structure pérovskite existe si $0,75 \leq t \leq 1$.

Chapitre I : Etude bibliographique

Dans ces cas-ci, la structure tend à symétries tétraгонаles, rhomboédriques ou autres inférieures. En effet, beaucoup d'oxydes pérovskites sont des polymorphes.

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

A .Pérovskite tétraгонаles

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétraгонаles est probablement la forme du BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$.

Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à $1.86 \text{ \AA}$, quatre à $2.00 \text{ \AA}$ et une plus longue à $2.17 \text{ \AA}$). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à $2.80 \text{ \AA}$, quatre à $2.83 \text{ \AA}$ et quatre autres à $2.88 \text{ \AA}$. Dans l'isotype PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , 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 [9].

B. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 .

LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [10] se transformant à une autre phase rhomboédrique ($R3c$ à $R3$), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace $R3$ est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° .

C .Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [11].

Chapitre I : Etude bibliographique

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

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [12], etc.

D .Pérovskite monoclinique et triclinique

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

E .Polymorphisme

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

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

Rhomboédrique $\leftrightarrow$ orthorhombique $\leftrightarrow$ tétraogonales $\leftrightarrow$ cubique

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

I.2.4.Propriétés catalytiques des matériaux pérovskites

Les pérovskites de type ABX_3 présentent plusieurs propriétés intéressantes : magnétique, optique, spectroscopie vibrationnelle, électrique et catalytique.

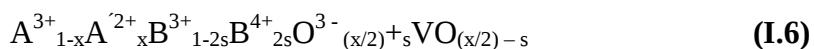
Dans cette partie, la catalyse d'oxydation des pérovskites oxydes, qui est l'application catalytique la plus importante, sera décrite avec l'accent particulier sur l'influence de la structure et la composition de surface sur les propriétés catalytiques.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.2.5. Effet de la structure des pérovskites sur l'activité catalytique propriétés des pérovskites en défaut

Il est clairement apparu du tableau I.4, que les oxydes type-pérovskite qui sont les plus fréquemment employés, ne sont pas ABO_3 mais sont des oxydes complexes avec des sites **A** et/ou **B** partiellement substitués. Il semble plus significatif de comprendre d'abord le mécanisme d'une substitution partielle sur la lumière de la chimie de l'état solide.

Considérons le cas où les cations trivalents **A** dans $A_3+B_3+O_3$ sont partiellement remplacés par les cations bivalents A' . La compensation de charge peut être réalisée par formation stœchiométrique de cations quadrivalents de **B** (ou de lacunes positives) **(I.4)** ou d'ions d'oxygène vacants **(I.5)**. Cependant, ce sont les deux extrémités et une combinaison de ces derniers **(I.6)** qui semble apparaître dans la pratique.



VO : ion d'oxygène vacant

L'introduction de la valence mixte cause un changement des propriétés électroniques, alors que celle des ions d'oxygène vacants augmente la mobilité des ions d'oxyde, puis celle de la conductivité ionique. Puisque les ions d'oxygène vacants peuvent agir en tant que logement supplémentaire pour les emplacements d'oxygène, ce dernier mène également à une variation de composition non stœchiométrique selon la température et la pression partielle de l'oxygène. La formation des défauts mélangés **(I.4)** est, en fait, le cas pour les pérovskites de Co et de Fe. Cependant, en pérovskite à base de Mn, la compensation de charge suit un arrangement différent, comme décrit plus tard. Ce mécanisme de compensation semble être une raison des différents effets de la substitution de Sr sur les deux groupes de pérovskites.

Comme mentionné ci-dessus, les pérovskites de Co et de Fe ont une composition avec oxygène vacant tandis que les pérovskites de Mn tendent à avoir cation vacant ou presque stœchiométrique. Ces tendances semblent être liées à la stabilité des cations quadrivalents des sites B. C'est-à-dire, Mn^{4+} est stable dans la matrice de pérovskite, mais Co^{4+} et Fe^{4+} ne sont pas suffisamment stables. Ainsi, comme alternative à la formation des ions de B^{4+} , les ions d'oxydes vacants sont créés simultanément pour la compensation de charge. Une telle différence en structure de défauts est clairement reflétée dans la mobilité des ions d'oxyde.

Chapitre I : Etude bibliographique

Comme déjà mentionné, les pérovskites à base de Co et de Fe montrent les conductivités élevées d'ions d'oxyde [13]. L'échange isotopique de l'oxygène entre l'oxygène gazeux et l'oxygène de réseau de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [14] et de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [16] procède rapidement même à 300°C jusqu'au mélange particulièrement complet dans le cas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [14,15].

Contrairement à ceci, l'échange isotopique de l'oxygène sur $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est uniquement limité à l'oxygène, à proximité de la surface [17].

Les effets de la substitution des sites A ont été maintenant décrits. La substitution partielle pour les sites B appellerait les effets semblables si les cations de substitution ont une valence différente. En outre, car les cations des sites B sont habituellement activés catalytiquement, le mélange des métaux des sites B appelle parfois un effet synergique fort même lorsque les cations de remplacement ont la même valence. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) [18].

I.2.4. Propriétés catalytiques des pérovskites type-ABO₃

Afin de mettre le résumé d'ensemble des propriétés catalytiques des pérovskites type-ABO₃, examinons plus en détail l'exemple de la figure I.6. L'activité de l'oxydation complète du CO sur les pérovskites ABO₃ sont présentes en fonction du nombre d'électrons d des cations de B [19]. L'activité la plus élevée est atteinte avec les pérovskites Co et Mn en lesquelles les niveaux e_g sont occupés par moins d'électrons et les niveaux de t_{2g} sont à moitié pleins où entièrement occupés. Voorhoeve et coll. [19] ont expliqué ce comportement en supposant que l'adsorption du CO sur un cation de la surface B est un carboxylique; les seuls électrons paire de carbone de CO sont donnés dans l'orbitale d_{z^2} , par le niveau e_g le plus bas, du cation de la surface B tandis que des électrons de t_{2g} du cation en arrière-sont donnés dans Π^* -orbital de CO. Alors l'adsorption de CO est favorisée à ces cations de B qui n'ont pas rempli les niveaux e_g et a occupé les niveaux de t_{2g} tels que le Mn et Co. Un tel effet de structure électronique des cations du B a été confirmé par des calculs orbitaux moléculaires pour LaCoO_3 et LaFeO_3 [20].

Ce qui manque dans l'explication ci-dessus est la considération de l'oxygène dans la réaction catalytique du CO. L'ordre d'activité montré dans la figure I.7 n'est pas particulièrement caractéristique pour l'oxydation du CO [21, 22,20] mais plutôt semblable à cela qui s'applique à l'oxydation des hydrocarbures [23,24]. Ceci suggère que l'activation de l'oxygène soit probablement plus importante dans beaucoup de cas que celle des substances pour être oxydé. Kremenec et coll. [23] ont rapporté que l'ordre d'activité de LaBO_3 pour l'oxydation complète du propène et de l'isobutène coïncide clairement avec l'adsorption de l'oxygène, et ils ont conclu que l'oxygène adsorbé joue un rôle important dans ces catalyseurs d'oxydation super faciale. Ils ont

Chapitre I : Etude bibliographique

souligné l'importance de la stabilisation du champ d'énergie du cristal dans la sorption chimique de l'oxygène sur les cations B de la surface [22,23].

Shimizu [21] a rapporté cela dans l'oxydation de CO sur la série de LaBO_3 , l'activité catalytique a augmenté avec une diminution de la force de liaison B-O. Une force plus faible de B-O semble être plus favorable pour l'augmentation de la réactivité des espèces extérieures de l'oxygène

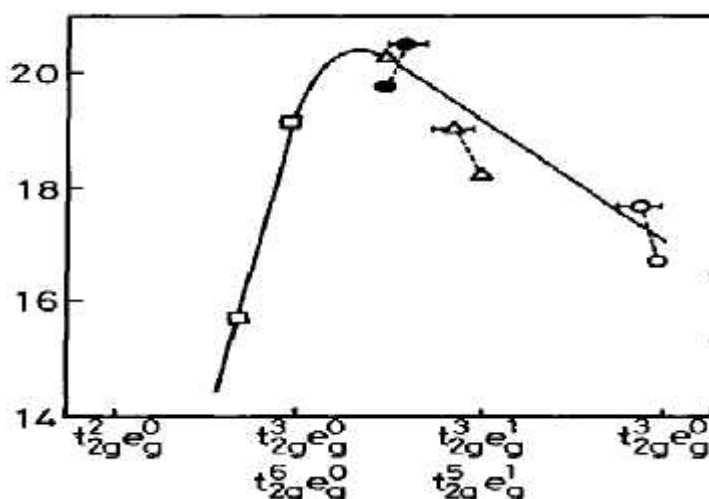


Figure I.6 : Activité des pérovskites pour l'oxydation de CO en fonction de la configuration électronique de l'ion B[17]:
 (□ □) Chromates; (Δ) manganates; (■) ferrates; (⊠) cobaltites

Les effets des cations de terres rares des sites A sur l'activité catalytique, apparaissent indirectement par la modification des cations de B, est beaucoup plus faible que celui des cations de B [24]. Parkash et coll. [26] ont rapporté que HoCoO_3 et NdCoO_3 étaient plus en activité d'oxydation du CO que LaCoO_3 , et ont expliqué ceci en considérant les états de rotation d'ions de Co: les oxydes HoCoO_3 et NdCoO_3 a haut-spin ($t_{2g}^4 e_g^2$) et LaCoO_3 a bas spin ($t_{2g}^6 e_g^0$), qui sont favorable pour l'adsorption désorption des réactifs. Dans l'oxydation complète du méthanol, l'activité de LnFeO_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$) a augmenté avec la diminution du rayon de Ln par Gd [25], les mesures de XPS ont suggéré qu'une ionisation croissante de la liaison Fe-O était responsable de l'activité croissante.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.2.5. Propriétés catalytiques des pérovskites -Type $A_{1-x}A'_xBO_3$

Comme décrit précédemment, la substitution partielle des cations A par les cations A' ayant une valence différente dans ABO_3 , induit plusieurs états électroniques et des défauts ioniques dans la partie de pérovskite qui affecte naturellement les propriétés catalytiques.

La figure I.6 montre l'activité catalytique des pérovskites à base de Co, Fe et Mn pour l'oxydation complète du propane en fonction de la substitution (x) de Sr^{2+} pour La^{3+} ou Gd^{3+} [27]. Dans tous les cas, l'activité change de manière significative avec x pour les pérovskites à base de Co et de Fe et montre un maximum d'activité autour de $x = 0.1-0.2$ tandis qu'avec la pérovskite à base de Mn un maximum modeste à $x = 0.6$ est atteint. La valeur optimale de x, qui donne l'activité la plus élevée dans chaque système, dépend du réactif à oxyder. Dans $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, par exemple, la valeur de l'optimum x est 0.2 pour l'oxydation de propane [28], 0.4 pour l'oxydation de n-butane [29] et 0.1-0.6 pour l'oxydation du CO [28]. Beaucoup de chercheurs [30,31-32, 29,27] confirment, que les pérovskites à base de Co et Fe tendent à être optimisées à de plus petites valeurs de x (0.1-0.4) que les pérovskites à base de Mn (0.6- 0.8). On a signalé que la valeur de l'optimum x pour $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ dépend de la température de calcination utilisée dans la préparation [33].



Bibliographies

- [1] V.M. Goldschmidt, *matemotNaturuid*, Klass, N°2 (1926)
- [2] E.J.Baran,P.J.Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) .11.
- [3] P.M.Raccah, J.B.Goodenough, *Phys.Rev.* 155 (1967). 932.
- [4] S.Geller,E.A.Wood, *ActaCrystallogr.* 9 (1956) 563.
- [5] O.MDller,R.Roy, *the Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [6] : J. P. Costes. *Bulletin de la Société Chimique de France.* , 1986, 1. 78.
- [7] : J. P. Costes, F. Duhan, M. B. Fernandez, M. I. Fernandez Garcia, A. M. Garcia Deibe, J. Sanmartin, *Inorg. Chim.Acta.*1998, 274, 73.
- [8] : S. Banerjee, J. Gangopadhyay, C. Lu, Jiu-Tong Chen, and A. Ghosh, *Eur. J. Inorg, Chem.* 2004, 2533-2541
- [9] B.D. Cullity and S.R. Stock.*Elements of X-rays di_raction– ThirdEdition.*Prentice Hall, (2001).
- [10].Pierre, A. C., « *Introduction to Sol-Gel Processing* », (1998), Kluwer Academie Publishers. Norwell, 484 p.
- [11] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988) 51.
- [12] T. Nakamura, M. Misono , Y. Yoneda, *Bull. Chem. Sot. Jpn.* 55 (1982) 394.
- [13] K. Sakata, T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.* 9 (1979) 273.
- [14] T. Nitadori, M. Misono, *J. Catal.* 93 (1985) 459.
- [15] T. Nitadori, S. Kurihara, M. Misono, *J. Catal.* 98 (1986) 221.
- [16] H.M. Zhang, Y. Teraoka, N. yamazoe. *J. Mat. Sci. Lett.* 8 (1989) 995
- [17] Y. Moro-oka, W. Ueda.*Shokubai(Catalyst)* 25 (1983) 271.
- [18] I. Kojima. H. Adachi , I. Yasumori. *Surf. Sci.* 130 (1983) 50.
- [19] T. Shimizu., *Chem. Lett.* 1980 (1980) 1-4.
- [20] Tascon and L.G. Tejuca, *React. Kinet.Catal.Lett.*15 (1980) 185.
- [21] G.Kremeni, J.M.L. Nieto, J.M.D. Tas, L.G. Tejuca, *J. Chem. Sot.* 81 (1985) 939.
- [22] T. Nitadori, T. Ichiki, M. Misono, *Bull. Chem. Sot. Jpn.* 61 (1988) 621.

- [23] T. Arakawa, S. Tsuchi-ya, J. Sjiokawa, J. Catal. 74 (1982) 317.
- [24] O.Parkash, P.Ganguly, G.R.Rao, Mat.Res.Bull 9(1974)1173.
- [25] T. Mizuno and M. Misono, Shokubai (Catalyst) 31 (1989)241
- [26] T.Nakamura, M.Misono, Y.Yoneda, J.Catal 83(1983)151
- [27] Y. Teraoka, S. Furukawa, N. Yamazoe, T. Seiyama, 85 (1985) 1529.
- [28] D.W-Johnson, P.K. Gallagher, F. Schrey, W.W-Rhodes. Am. Ceram. Sot. Bull. 55 (1976)520.
- [29] K.S. Chan, J.Ma, S.Jaenicke, G.K.Chuah, Appl.Catal.A, 107(1994) 201.
- [30] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki. J. Mat. Sci. 22 (1987) 1882.
- [31] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki , M. Misono, J. Mat. Sci. 22 (1987) 4031
- [32] H.H.Girault.D.J.schiffrim.pp.1-141.electroanalytical chemistry .A.jBard.marceldekkaNew yourk-ed.1989
- [33] LARMINIE J. &Dicks A. (2000) Fuel CellSystemsExplained. John Wiley& Sons LTD,Chichester .Weinheim . New York .Brisbane .Singapore . Tokyo.

Chapitre II :
Méthodes de synthèses
et techniques
d'analyses

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

II.1. La méthode de synthèse de poudre

La synthèse par la méthode liquide ou chimique :

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

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

Parmi les méthodes de synthèses par voie liquide les plus courants citons la synthèse sol-gel.

II.1.1. Procédé sol gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par le chimiste français Jacques-Joseph Ebelmen, qui décrivit dès 1845, (lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845), la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide : « Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide ». Cependant, le commencement de la polymérisation sol-gel date des années 1930 avec l'utilisation pour la première fois, par la firme allemande Schott¹⁰, d'un procédé sol-gel pour fabriquer des récipients en verre.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». Brièvement, un « sol

» est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce «sol», par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé «gel». Le principe de base du procédé sol-gel consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution, par transformation de ces dernières en phase liquide en une phase solide par un ensemble de réactions chimiques (d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ». Un traitement thermique est ensuite nécessaire à la densification et à l'obtention du matériau inorganique selon l'application envisagée.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté

des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique (les couches optiques et protectrices [1-2]) ou électrooptiques [3], les guides d'onde optiques [4, 5], l'électronique [6, 7], les biomatériaux [8, 9], les membranes [10], les matériaux ferroélectriques [11], supraconducteurs [12], les capteurs [13] et les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [13].

De toutes les méthodes présentées, la synthèse sol-gel sera utilisée pour préparer toutes les compositions de CaTiO_3 pure et substituées. Pour cette raison, une partie de ce chapitre sera dédiée à ce procédé.

II.1.2. Principes physicochimiques de méthode sol-gel :

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

a) Les précurseurs

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

L'utilisation de précurseurs de type alcoxyde a fait l'objet d'un grand nombre d'études et a présenté un intérêt considérable pour la préparation des oxydes dès les années 50 [14]. Ces précurseurs seront utilisés dans le cadre de ce travail. Les propriétés chimiques des composés organométalliques sont largement décrites par Bradley et al. [15].

La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alcoxydes des métaux ont été largement étudiés, par divers auteurs [16], parmi eux Bradley [17] et Mehrotra [18-19]. C'est pourquoi, il ne sera rappelé que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alcoxydes en solution.

b) Mécanismes réactionnels [20-21]

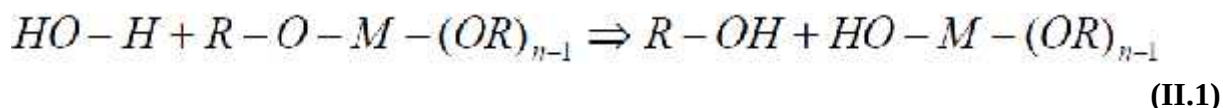
La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoxy électro-attracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due

Chapitre II : Méthodes de synthèses et techniques d'analyses

aux insaturations de coordinance. Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- **l'hydrolyse**

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



Le mécanisme réactionnel est une substitution nucléophile du type SN2 d'un ligand -OH à un ligand -OR [22], la figure II-1 montre les étapes d'hydrolyse pour un alcoxyde métallique; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (R-OH) (étape 3). La vitesse de la substitution nucléophile dépend d'une part de l'instauration de coordination du centre métallique M dans l'alcoxyde, qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N de l'atome métallique dans l'oxyde et son état d'oxydation z. Plus (N-z) est élevé, plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est faible, plus grande est la capacité du proton à être transféré dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible.

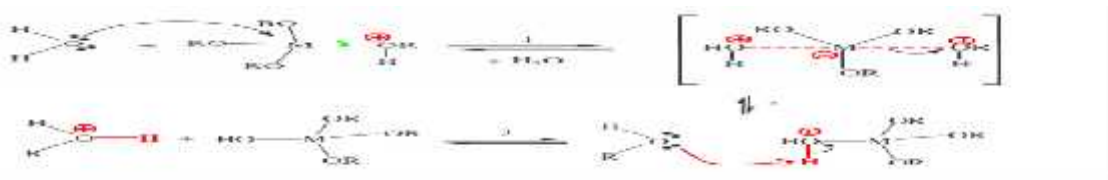


Fig II.1: Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques

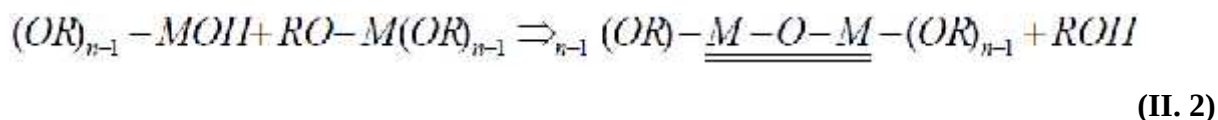
- **La condensation:**

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont, au cours de la condensation par les mécanismes d'alcoxolation ou l'oxolation [22], entraîner la création des ponts M-O-M.

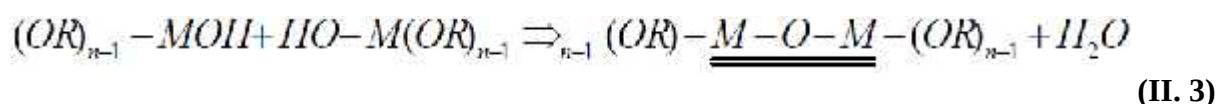
L'alcoxolation est une réaction dans laquelle une molécule d'alcool est éliminée lors de la condensation. Il en résulte la formation de ponts « oxo » entre deux atomes métalliques (liaison M-O-M).

Chapitre II : Méthodes de synthèses et techniques d'analyses

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



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



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

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

II.1.3. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel

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

a) Nature du centre métallique et des alcoxydes [23, 24] :

La réactivité chimique des alcoxydes métalliques vis à vis de l'hydrolyse et de la condensation dépend de la charge partielle δ^+ de l'atome métallique et de sa capacité à augmenter son nombre de coordination. En général, la réactivité des alcoxydes est inversement proportionnelle à leur électronégativité. En conséquence, les alcoxydes des métaux de transition sont plus réactifs

Chapitre II : Méthodes de synthèses et techniques d'analyses

compte tenu de leur faible électronégativité (sensibles aux attaques nucléophiles) et à l'insaturation de coordinance qui donne naissance à des intermédiaires réactionnels [25].

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

La nature du groupe alkyl (-C_nH_{2n-1}): influence la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation. Divers auteurs ont observé que lorsque l'encombrement stérique du groupe alkyl augmente, l'hydrolyse devient plus lente [26, 27]. En général la coordinence du métal diminue lorsque l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente [19].

b) La température :

Est le premier paramètre à considérer, il intervient dans toute réaction chimique. Dans le cas du procédé sol-gel, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides

c) Le taux d'hydrolyse :

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

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

(II. 4)

d) Le solvant [28, 29]:

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

Chapitre II : Méthodes de synthèses et techniques d'analyses

A ces paramètres nous pouvons ajouter le pH du milieu [30-31], et le taux de complexation, dans le cas d'utilisations de complexant moléculaires (acide, acétylacétone...etc.) afin de diminuer la réactivité des alcoxydes des métaux de transition.

II.2. Techniques d'analyse

II.2.1. La diffraction de rayons X

La diffractométrie de rayons X (XRD - X Ray Diffractions) est une technique d'analyse basée sur l'interaction des rayons X avec le nuage électronique des atomes du matériau [32]. Elle permet d'étudier des matériaux cristallisés et d'obtenir de nombreuses informations sur l'organisation de la matière :

- structure cristalline des matériaux et détection d'éventuelles phases parasites.
- mesure des paramètres de maille dans le plan et hors du plan, mesure des épaisseurs des couches déposées.
- mesure de la distribution angulaire moyenne de l'axe c des cristallites par rapport à la normale au substrat
- mesure des contraintes, micro-contraintes et de la taille des cristallites.

Lorsque les rayons X arrivent sur le matériau à analyser, ils provoquent, comme toutes ondes électromagnétiques, un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau des atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques dans toutes les directions de l'espace en gardant la même énergie et la même longueur d'onde ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

L'intérêt de cette technique repose sur les interférences créées par les rayons diffusés. En effet, lorsque les atomes sont ordonnés, c'est à dire placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), les interférences deviennent, soit constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent), soit destructives dans d'autres (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.

II.2.1.1. Principe

On définit un plan de diffraction comme le plan formé par le faisceau incident et celui diffracté. Un plan d'atomes diffractera si l'angle θ du faisceau incident satisfait la condition de Bragg donnée par l'équation [II.5].

$$2d_{hkl}\sin \theta = n \lambda$$

(II.5)

Chapitre II : Méthodes de synthèses et techniques d'analyses

d_{hkl} : est la distance interréticulaire entre les plans diffractant,

n : est l'ordre de diffraction

λ : est la longueur d'onde des rayons X incidents.

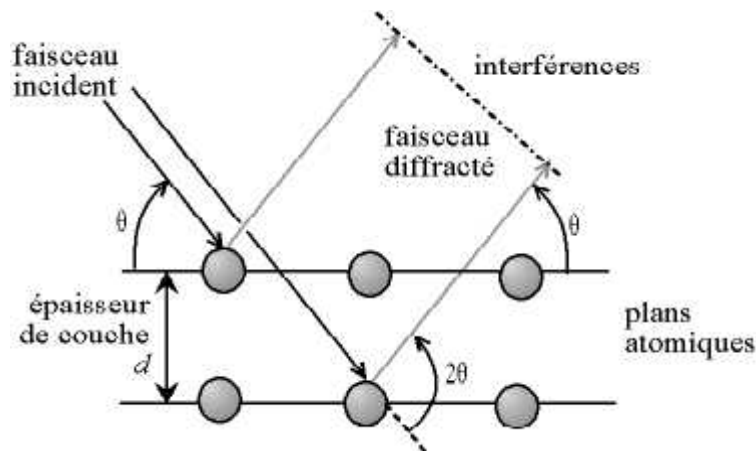


Figure. II.2 Loi de Bragg - Conditions d'interférences constructives

On appelle $\vec{n}$ la normale à la surface et $\vec{n}_h$ la normale aux plans diffractant définis par les faisceaux incidents et diffracté. L'angle ω correspond à l'angle que fait le faisceau incident avec

l'intersection du plan de diffraction et la surface de l'échantillon. θ est l'angle entre le faisceau

incident et l'intersection du plan de diffraction et des plans diffractant. Ψ est l'angle que fait

$\vec{n}$ avec le plan de diffraction. Enfin, φ est l'angle associé à la rotation du goniomètre supportant l'échantillon autour de la direction de $\vec{n}$.

Plusieurs configurations de mesures sont alors possibles en fonction des plans étudiées :

- Si les plans diffractant sont parallèles à la surface, on se place en configuration symétrique avec $\theta = \omega$ et $\Psi = 0$.

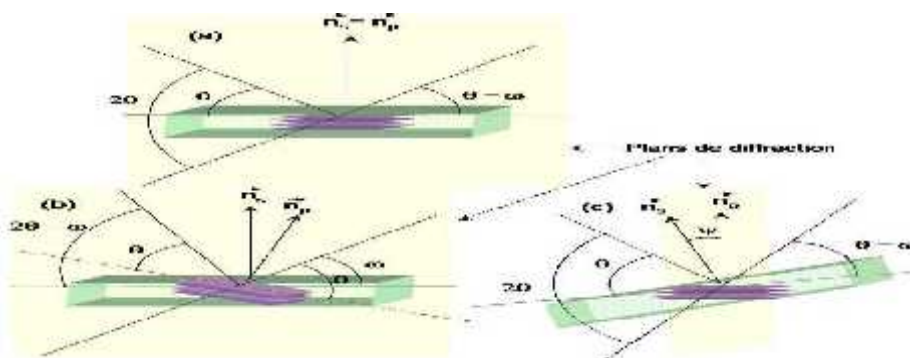


Figure. II.3 Représentation des configurations (a) symétriques, (b) asymétrique avec $\Psi = 0^\circ$ et $\theta \neq \omega$, (c) asymétrique avec $\Psi \neq 0^\circ$ et $\theta = \omega$

Chapitre II : Méthodes de synthèses et techniques d'analyses

- Si les plans ne sont pas parallèles à la surface, on utilise la configuration asymétrique soit en découplant les mouvements de l'échantillon et du détecteur avec $\theta \neq \omega$ et $\psi = 0$, soit en inclinant le porte échantillon de façon à ramener les plans diffractant dans les conditions de Bragg avec $\theta = \omega$ et $\psi \neq 0$.

Les diffractomètres utilisés dans le laboratoire au cours de ma thèse sont des montages de type Bragg-Brentano en configuration asymétrique en θ - θ (mouvement du faisceau et du détecteur) et θ - 2θ (mouvement de l'échantillon et du détecteur).

Les rayons X incidents ont deux longueurs d'ondes $\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ et $\lambda_2 = 1.5439 \text{ \AA}$ provenant des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre, les diffractomètres n'étant pas monochromatisés.

La visualisation d'oscillations autour des pics de diffraction de la couche analysée indique une bonne qualité cristalline.

Ces franges très rapprochées, nommées oscillations de Pendellösung, indiquent qu'il y a une cohérence optique sur toute l'épaisseur de la couche sur des dimensions latérales de l'ordre de la longueur de cohérence du faisceau de rayons X. L'épaisseur de la couche épitaxie peut être obtenue en bonne approximation à partir de la forme différentielle de la loi de Bragg en utilisant l'espacement angulaire ($\Delta\omega$) entre ces franges soit :

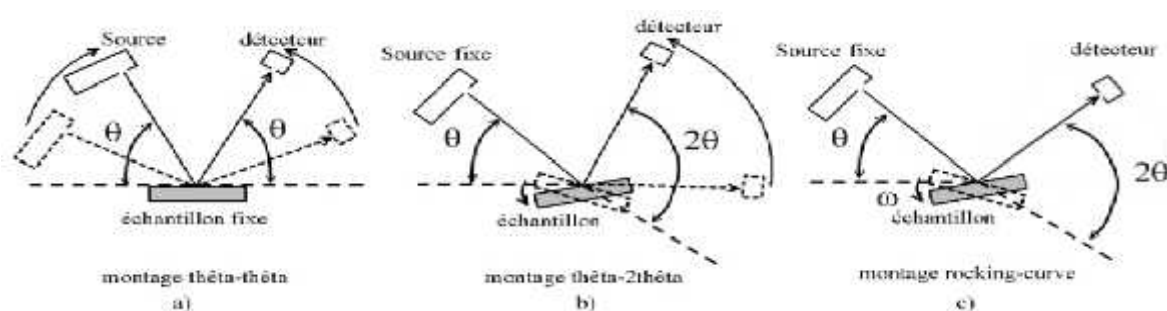


Figure. II.4 Schéma des montages Bragg-Brentano et rocking curve



Figure. II.5 Spectre de diffraction $\theta/2\theta$

Notons par ailleurs que la comparaison avec des simulations basées sur la théorie dynamique de la diffraction de rayons x est habituellement utilisée pour interpréter les courbes expérimentales et déduire l'épaisseur et la composition des couches et des multicouches cohérentes.

II.2.1.2. Analyse des spectres de diffraction de rayons X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- 1. La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- 2. La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- 3. L'intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [8].

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS

(Joint Committee For Powder Diffraction Standards) [9].

II.2.1.3. Calcul de la taille moyenne des cristallites

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

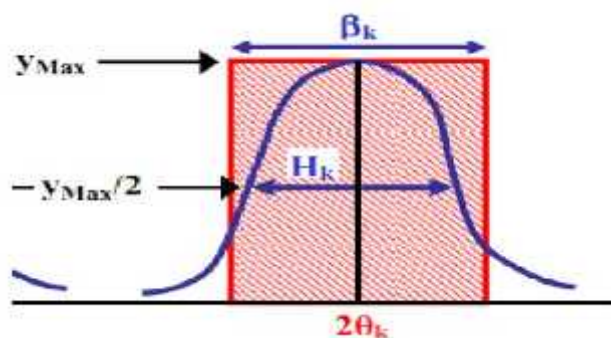


Figure II .6 : représentation schématique d'une raie de diffraction

Le profil d'une raie de diffraction est caractérisé par différentes grandeurs:

- ❖ Largeur angulaire à mi-hauteur **HK** :
- ❖ la largeur intégrale β_k définie comme la largeur du rectangle de même hauteur $y_{\max}$ et de même surface S que le pic : $\beta_k = S/y_{\max}$ avec $S = \int 2\theta y(2\theta) d(2\theta)$
- ❖ Le paramètre de forme Γ de la raie est défini par : $\Gamma = HK/\beta_k$

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées, la formule de Scherrer s'écrit [33]:

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{H_k \cos \theta}$$

(II. 6)

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

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

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å° (1.54 Å°)

θ : Angle de Bragg en (°).



Figure II.7 : diffractomètre de type D8 Advance- Brucker

II.2.3.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR):

II.2.3.1.Principe de la spectroscopie IRTF

Quand on irradie une substance avec un faisceau infrarouge large bande, cette substance transmet un faisceau dont l'intensité est généralement plus faible que l'intensité du faisceau incident. Cette diminution d'intensité traduit le fait que la substance absorbe certaines fréquences infrarouges caractéristiques de sa composition moléculaire. Le graphe qui représente l'intensité transmise en fonction de la fréquence (exprimée en cm^{-1}) constitue le spectre d'absorption infrarouge caractéristique de la substance étudiée.

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

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes:

Qualitative:

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

Quantitatives :

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption [34]. L'interprétation des spectres infrarouges des pérovskites ABO_3 cubiques a été faite en tenant compte des résultats d'un calcul théorique de vibrations normales effectué par Nakagawa et col. [35] sur des pérovskites fluorées KNiF_3 , KMgF_3 , KZnF_3 . Les trois modes optiques Fu_1 ; n_1 , n_2 et n_3 sont actifs en infrarouge. Selon ces auteurs, le mode n_1 correspond à la vibration d'élongation BO, n_2 à une déformation de l'angle OBO mais entraînant également un déplacement du cation A et n_3 à une translation de l'ensemble des octaèdres BO_3 par rapport au réseau des cations A. Quant au mode n_4 inactif en infrarouge pour une pérovskite cubique, il correspond à une déformation des angles OBO et traduit donc le degré de distorsion de cette structure..

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



Figure II.8: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FT-IR

II.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules .De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux.



Figure II.9: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L

Chapitre II : Méthodes de synthèses et techniques d'analyses

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons incidents très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon (Fig. II.10).

Sous l'impact d'un faisceau d'électrons incidents: des électrons Augers, des électrons rétrodiffusés (BSE), des électrons secondaires (SE) et des rayons X (RX) sont émis par l'échantillon puis sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

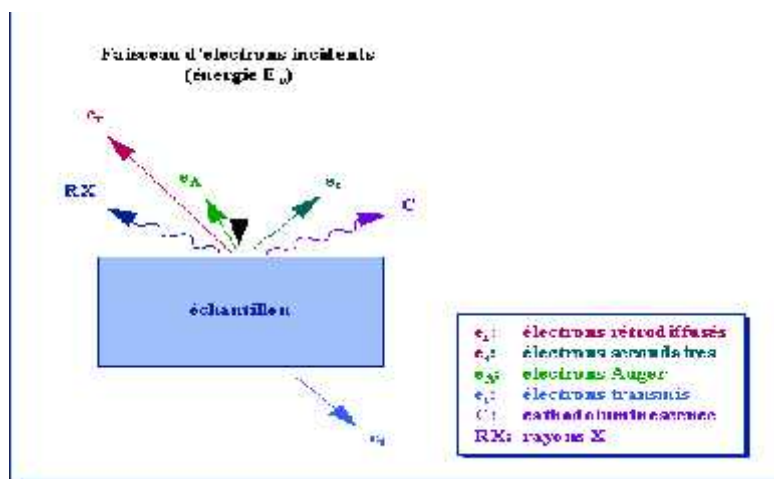


Figure II.10: Représentation schématique de l'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon

Sous l'effet de l'interaction entre les électrons du faisceau incident et les électrons des couches électroniques de l'atome, certains électrons incidents de faible énergie (< 50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires (SE) produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm) et qui nous donnera une information topographique de l'échantillon. A cet effet, la microscopie électronique à balayage est un outil de choix dans l'analyse granulométrique.

Les examens micrographiques par MEB ont été réalisés à l'aide d'un appareil "Philips ESEM FEG XL30" sur des fractures de céramiques sous faible pression de vapeur d'eau. Cette pression permet d'éviter la métallisation et d'atténuer les effets de charge d'espace. Elle permet aussi d'évacuer la chaleur due à l'échauffement de l'échantillon sous l'effet du faisceau électronique (effet Joule).

Par ailleurs, une analyse semi-qualitative des grains est effectuée à l'aide d'un EDAX (analyseur X à énergie dispersive) en exploitant les rayons X, les photons ou bien les électrons Auger et elle nécessite la mesure de l'intégrale des pics qui est proportionnelle à la concentration de l'élément

concerné et ce en extrayant le fond continu du spectre obtenu. Cette analyse est faite en prenant en considération les corrections de numéro atomique, celle de l'absorption et de la fluorescence (correction ZAF).

II.2.5. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.2.5.1. Généralités

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

La force de cette technique par rapport aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.

II.2.5.2. Principe

La SIE est une technique de caractérisation électrique permettant d'accéder aux propriétés de transport et aux propriétés électro catalytiques des matériaux par l'étude de réactions de type solide/gaz. Dans le cas d'études d'architectures complexes (par exemple un assemblage électrolyte/électrodes), les différentes contributions de chaque élément peuvent être dissociées.

Le principe consiste à appliquer à l'échantillon étudié une tension alternative de faible amplitude $E(\omega) = E_0 \exp(i\omega t)$ puis à mesurer le courant alternatif résultant $I(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \varphi)$.

On déduit pour chaque pulsation de mesure l'impédance du système notée $Z(\omega) = |Z| \exp(-i\varphi)$, définie comme le rapport de la tension sur le courant:

$$Z(\omega) = \frac{U}{I} \quad (\text{II.7})$$

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

$$Z(\omega) = Z' + i Z'' = |Z| \cos \varphi + i |Z| \sin \varphi$$

(II.8)

L'impédance peut être représentée dans le plan complexe de Nyquist $-Z'' = f(Z')$ où l'extrémité du vecteur impédance décrit, en fonction de la pulsation, une courbe caractéristique du système étudié. Il est possible de modéliser la courbe obtenue à l'aide de circuits électriques équivalents, ce qui permet de quantifier les différents paramètres de la cellule étudiée. Les systèmes électrochimiques les plus simples peuvent être modélisés par des associations RC correspondant à un diagramme d'impédance en forme de demi-cercle dans la représentation de Nyquist (Figure II.8 et Figure II.9).

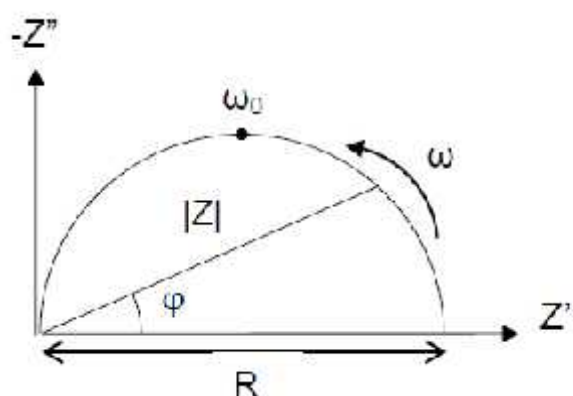


Figure II.8 : Allure d'un diagramme d'impédance

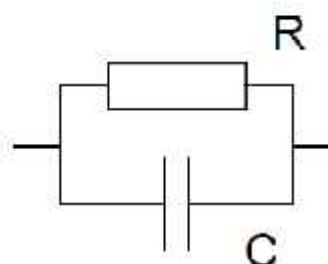


Figure II.9 : Circuit électrique équivalent associé au diagramme de la Figure II.8..

A partir des données de spectroscopie d'impédance, on peut ensuite déterminer par régression les valeurs de R , de C et de la pulsation caractéristique ω_0 (ou f_0 la fréquence de relaxation) associées à chaque élément, ces trois grandeurs étant liées par la relation suivante :

$$\omega_0 = 2\pi f_0 = \frac{1}{RC}$$

(II.9)

Dans le cadre de cette étude, les contributions mesurées sont généralement des demi-cercles décentrés par rapport à l'axe des abscisses (Z'). Pour en tenir compte, l'impédance équivalente utilisée n'est pas définie à partir d'une capacité pure mais d'un élément de type CPE (Constant Phase Element), pour lequel un terme n prend en compte l'angle de déviation entre l'axe des réels et le centre du demi-cercle. Une capacité équivalente (C_{eq}) peut alors être calculée par la relation suivante :

$$C_{eq} = \frac{1}{\omega} \times \frac{1}{Z''} \quad (II.10)$$

La valeur de f_0 est alors calculée en combinant les équations II.9 et II.10 :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi R C} \quad (II.11)$$

Dans le cas de céramiques conductrices ioniques, l'étude des fréquences caractéristiques de chacune des contributions observées en fonction de la température permet d'identifier la nature de chaque élément du système les engendrant, comme démontré par Schouler et al. [36].

La Figure II.9 représente le diagramme d'impédance "théorique" qui serait obtenu en réalisant une mesure sur un échantillon composé d'un électrolyte solide recouvert de part et d'autre par des électrodes identiques. Le diagramme est idéalement composé de quatre contributions. Depuis les plus hautes fréquences vers les plus basses (de gauche à droite), les demi-cercles observés peuvent être attribués aux contributions suivantes :

- phénomènes de transport ionique dans le cœur des grains de l'électrolyte (R_g)
- phénomènes de transport ionique aux joints de grains de l'électrolyte (R_{jdg})
- transfert des ions entre les électrodes et l'électrolyte (R_t)
- réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes (R_e)

Chacune de ces contributions est associée à une fréquence de relaxation caractéristique qui lui est propre (respectivement f_g , f_{jdg} , f_t , f_e) en fonction de la température.

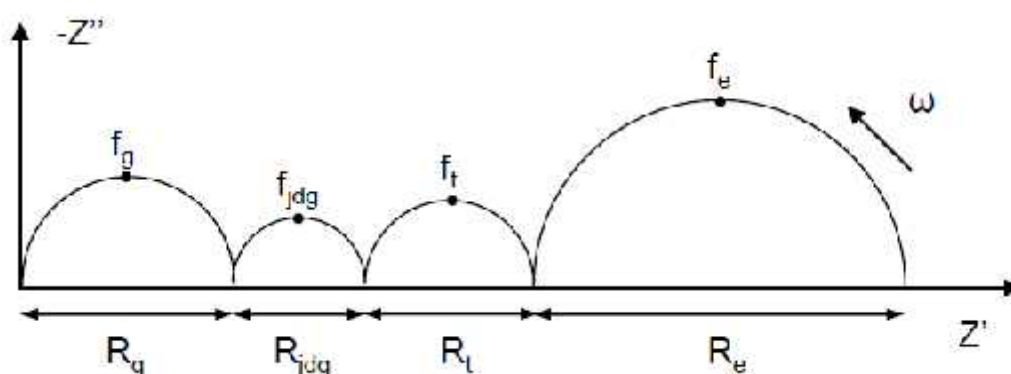


Figure II.9 : Diagramme d'impédance « théorique » d'une cellule composée d'un électrolyte et de deux électrodes déposées symétriquement sur celui-ci.

Lorsque les fréquences sont proches ($f_1/f_2 < 50$), les contributions se chevauchent et leur déconvolution est délicate. La contribution correspondant aux réactions aux électrodes se traduit le plus souvent par un diagramme correspondant à un circuit équivalent plus complexe.

Chapitre II : Méthodes de synthèses et techniques d'analyses

Ceci est dû à la multiplicité des étapes élémentaires composant la réponse globale des électrodes. Dans le cas de ce travail, l'analyse des spectres d'impédance nous a permis de séparer les contributions de l'électrolyte ($R_{\text{électrolyte}} = R_g + R_{\text{jdg}}$) de celles de l'électrode ($R_t + R_e = R_p$, résistance de polarisation). La résistance spécifique de la cathode, notée ASR (Area Specific Resistance), est ensuite calculée par la relation :

$$ASR = \frac{R_p}{S} \quad (\text{II.12})$$

Avec ASR la résistance spécifique ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), R_p la résistance de polarisation (Ω) et S la surface de la cathode (cm^2).

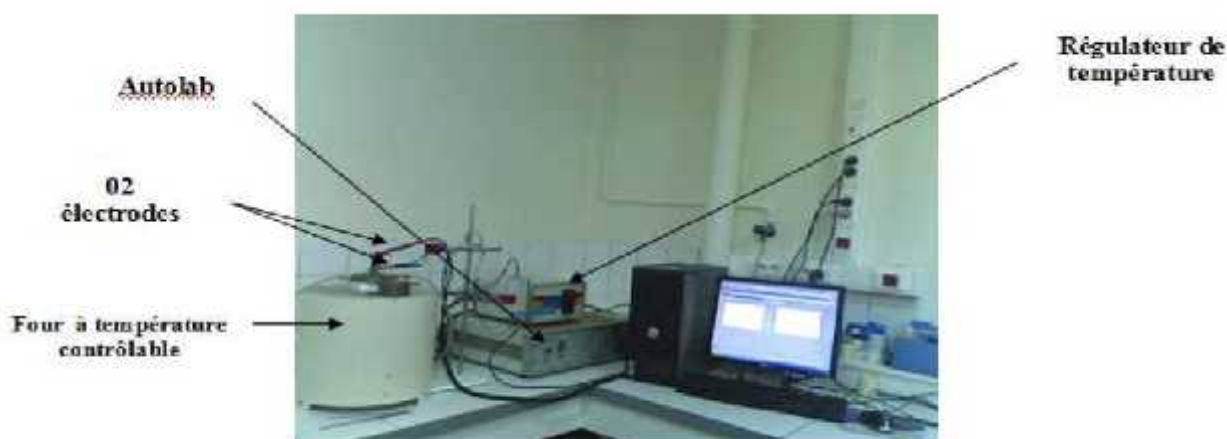


Figure. III.11-. Appareillage de mesure par spectroscopie d'impédance



Bibliographies

- [1] D.H. Kim, H.S. Kwok, « Pulsed laser deposition of BaTiO₃ thin films and their optical properties », *Applied Physics Letters*, 67 (1995), 1803-1805.
- [2] R. Fournié, R. Coehlo, « Diélectriques—Bases théoriques », *Techniques de l'ingénieur* ; D2-300.
- [3] S. Orlowska, « Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale », Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, soutenue le 31 janvier 2003.
- [4] P. Robert, « Matériaux pour l'électronique ». Chap. 4 p 225, Dunod.
- [5] J.M. Dorlot, J.P. Baïlon, J. Masounave, « Des matériaux », Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, (1989) 267-269.
- [6] J.C. Niepce et J.M. Haussonne, « BaTiO₃: matériau de base pour les condensateurs céramiques », collection forceram, Editions Septima, 1994.
- [7] J.C. Mage, M. Labeyrie, " Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquence ", *L'onde électrique*, 70[5] (1990) 6-13.
- [8] C. Kittel, « Introduction to solid state physics », John Wiley and son, New York.) 1961(,
- [9] V. Tolmer, « Optimisation du frittage et des propriétés diélectriques de la perovskite complexe BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O₃ », Thèse, Université de Caen, (1996).
- [10] R.D. Richtmyer, « Dielectric Resonators », *Jour. Applied Physics*, 10 (1939) 391-398.
- [11] J. C. Mage, « Les résonateurs diélectriques », *Revue technique Thomson-CSF*, 14 (1982) 19-26.
- [12] E. E. Havinga, « The temperature dependence of dielectric constants », *J. Phys. Chem. Solids*, 18 (1961) 253- 255
- [13] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, « Solid State Physics », Edited by the Saunders College—USA (1976) (ISBN 0-03-083993-9).

- [14] A.G. Cockbain., P.J. Harrop, « The temperature coefficient of capacitance », British Journal of Applied Physics (Journal of Physics D), 1 (1968) 1109-1115.
- [15] P.J. Harrop, « Temperature coefficient of capacitance of solids », Journal of Material Science, 4)1969(370-374.
- [16] A. Langrage, « Condensateurs », Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique.
- [17] S.J. Fiedzuiszko, I.C. Hunter, T. Itoh, Y. Kobayashi, T. Nishikawa, S.N. Stitzer, K.Wakino, « Dielectric materials, devices and circuits ». IEEE Transactions on microwave theory and techniques, 50 (2002), 706-720.
- [18] G. Mouriès, « Condensateurs utilisés en électronique de puissance », Techniques de l'ingénieur, 1989,D3-280.
- [19] D. Hennings, « Barium titanate based ceramic materials for dielectric use », International Journal of High Technology Ceramics, 3 (1987) 91-111.
- [20] N. Iwata, K. Yamaguchi, T. B. Nishimura, K. Takemura, Y. Miyasaka, Li-ion battery operated power amplifier MMICs utilizing SrTiO₃ capacitors and heterojunction FETs for PDC and CDMA cellular phones », Solid State Electronics, 43 (1999) 747-753.
- [21] J. Ravez, « Les diélectriques de type pérovskite pour condensateurs céramiques », L'actualité chimique, 9 (1986) 3-14.
- [22] S. G. Lu, K. Li, H.L.W. Chan, C. L. Choy, « Dielectric properties of titanate based ceramic capacitors using electroless Ni as contact electrodes », Materials Chemistry and Physics, 88)2004(113-118.
- [23] Brevet international WO 98/25281.
- [24] R.E. Mistler, E.R. Twinn, « Tape Casting: Theory and Practice », Edited by the American Ceramic Society - Newman (2000) [ISBN 1-57-498029-7].
- [25] R. Ward, "Mixed Metal Oxides", Clarendon Press, Oxford.)1966(
- [26] A.F. Wels, « Structural Inorganic Chemistry », Clarendon Press, Oxford.)1962(
- [27] F.S. Galasso, "Structure properties and preparation of perovskite-type compounds », pergamon press, (1969) pp. 207.

- [28]V.M. Goldschmidt, «Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII.)1928/1927(»
- [29]Landolt-Bornstein, «Magnétic oxides and related compounds III/4a », Springer Verlag.)1970(
- [30]J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, « Structural and doping effects in the halfmetallic double perovskite A_2CrWO_6 ($A=$ Sr, Ba, and Ca) » *Phys. Rev. B* 68 (2003) pages(13, 14, 31, 44)
- [31]J.B. Goodenough, J. Longo, «Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related compounds», *Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a*, Springer-Verlag ,Berlin (1970).
- [32]B.D. Cullity and S.R. Stock. *Elements of X-rays diffraction – Third Edition*. Prentice Hall, (2001).
- [33]Ø. Borg; E. Blekkan, et al., *Topics in Catalysis* 2007. 45: (1), 39-43.
- [34]R. Kamel, *SYNTHESE, CARACTERISATION ET PROPRIETES CATALYTIQUES* Thèse de doctorat, Soutenue le : 16 / 04 / 2008.
- [35]I.Nakagawa, A.Tsuchida, T.Shimanouchi, *J.Chem.Phys.* 47 ,982(1967)
- [36]S. Hull, S. Norberg, I. Ahmed, S. Eriksson, D. Marrocchelli, P. Madden. Oxygen vacancy ordering within anion-deficient Ceria. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 2815–2821.

Chapitre III :
Synthèse et
caractérisation d'oxyde
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

III.1.Introduction

Les propriétés des oxydes type pérovskite, de la formule générale ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leurs états de valence [1,6]. Généralement les ions du site A, contrairement à ceux du site B, sont catalytiquement inactifs 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 création des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux.

Ces effets peuvent augmenter l'activité catalytique de l'oxydation de ce type de système, en facilitant la mobilité de l'oxygène [1, 3, 7, 8,9].

Il a été rapporté que la pérovskite $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (LFN) présente une activité élevée dans le reformage du méthane à la vapeur. En particulier, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ montre la meilleure performance catalytique [3].

Les effets de la substitution des sites A ont été maintenant décrits. La substitution partielle pour les sites B appellerait les effets semblables si les cations de substitution ont une valence différente. En outre, car les cations des sites B sont habituellement activés catalytiquement, le mélange des métaux des sites B appelle parfois un effet synergique fort même lorsque les cations de remplacement ont la même valence [4].

Dans cette partie du travail, on s'intéresse en plus de la préparation et caractérisation de LaSrFeNiO_3 , à la substitution partielle du lanthane par le $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (jusqu' à 20 % dans les oxydes).

III.2.Préparation des oxydes ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$):

La pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ avec $x = 0.0, 0.1, 0.2$, a été synthétisée par la méthode sol-gel, dite, la combustion des citrates en utilisant les précurseurs : $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ et l'acide citrique, comme des réactifs, Les nitrates de lanthane, strontium, Fer et nickel sont soumis ensemble avec 4 moles d'acide citrique comme agent complexant, une quantité d'eau distillée est ajoutée en excès puis, sous agitation, le mélange est chauffé sous 120°C jusqu'à l'obtention d'un gel, après séchage dans un étuve sous 120°C pendant une nuit et après le broyage, on obtient des poudres.

A fin d'obtenir nos poudres finales, on fait calciner ces poudres sous différentes températures pendant 5 heures. L'organigramme suivant présente les différentes étapes d'élaboration de notre matériau :

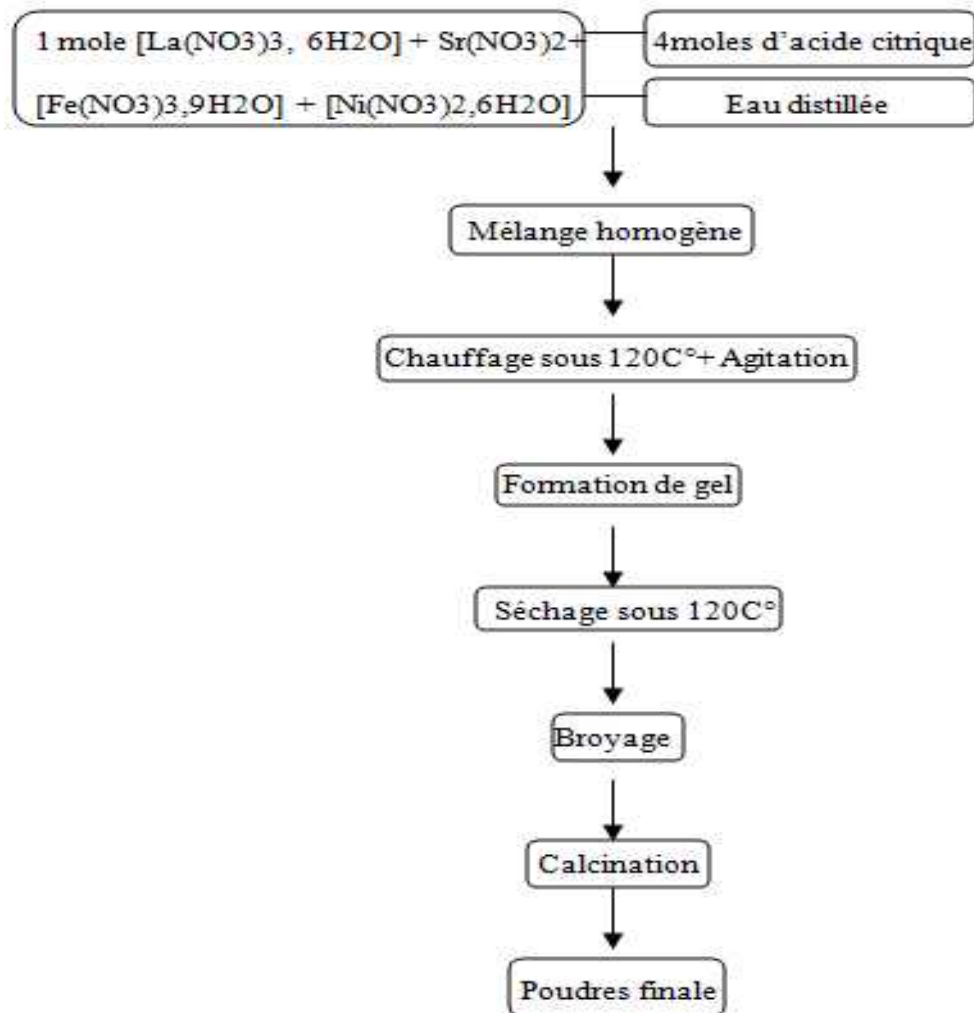


Figure.III.1. Organigramme montre les différentes étapes de synthèse des poudres par la méthode sol-gel

III.3. Caractérisations physico-chimique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

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

d'où le pas est $0.02^\circ/\text{min}$. on a introduit une analyse par spectroscopie d'IR-TF en utilisant un appareil Shimadzu 8400S

III.4.Résultat et discussion

III.4.1.Analyses par diffraction des rayons X

Pour s'assurer de la pureté des poudres, une analyse par diffraction des rayons X (**Figure III. 2**) Après calcination sous 700°C pendant 5 h pour chaque échantillon de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ d'où ($x = 0.0, 0.1, 0.2$.) on a obtenu les spectres suivants :

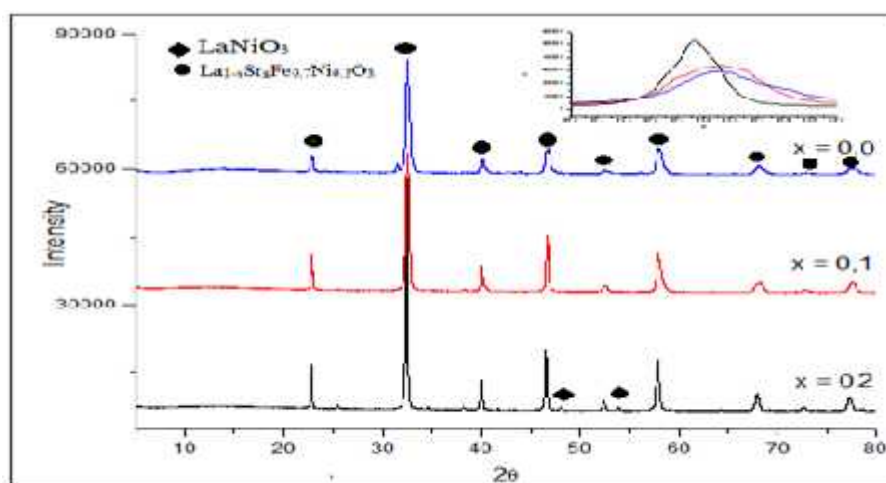


Figure III.2. : Spectres de diffraction des RX des échantillons de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ calciné à 700°C pendant 5h

Tous les pics correspondent à la pérovskite $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ sont indexés dans la base de la structure cristalline orthorhombique dont le groupe d'espace est le Pbnm qu'on peut observer facilement que la structure reste stable jusqu'à $x = 0.2$ où on commence à observer l'apparition des pics ($2\theta = 26.3, 46.6$) qui correspondent au composé La_2O_3 [5], qu'on peut l'expliquer par une limite de substitution de La^{3+} par Sr^{2+} dans la matrice $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$.

Les informations structurales qui correspondent à cette structure sont une structure orthorhombique avec un groupe d'espace Pbnm d'où : $a = 5.5389\text{\AA}$, $b = 5.5162\text{\AA}$, $c = 7.8130\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (JCPDS dossier n° :37-1493).

Taille moyenne des cristallites

En suivant la position de raie la plus intense et en appliquant la relation de **Scherrer** [19]:

$$D = \frac{\lambda}{\Delta 2\theta \cos \theta}$$

(III.1)

D'où :

D : taille moyenne des cristallites en (nm)

λ : longueur d'onde de la radiation CuK α (1.54Å°)

$\Delta 2\theta$: Largeur à mi- hauteur en (rad).

Les résultats de l'application de la relation de Scherrer sont regroupés dans le tableau ci-après :

Tableau III.1 : taille moyenne des cristallites

Taille moyenne des cristallites (nm)	Largeur à mi- hauteur H (rad)	Position de la raie la plus intense 2 θ (°)	Oxydes	
43.31	0.0038	32.3964	LaFe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	X = 0.0
31.5	0.0053	32.4630	La _{0.9} Sr _{0.1} Fe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	X = 0.1
30.8	0.0053	32.3044	La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	X = 0.2

Le décalage du spectre de diffraction ainsi que l'évolution non significative de la taille des cristallites en fonction du taux de substitution trouve son explication dans la distorsion de la structure sous l'influence de la substitution de La³⁺ (1.03Å°) par le Sr²⁺ (1.18Å°) qui ont des rayons ioniques presque égaux.

De la même manière on a étudié l'effet de la température de calcination sur le précurseur du composé La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O₃, l'évolution de la structure est représentée dans la figure ci – dessous :

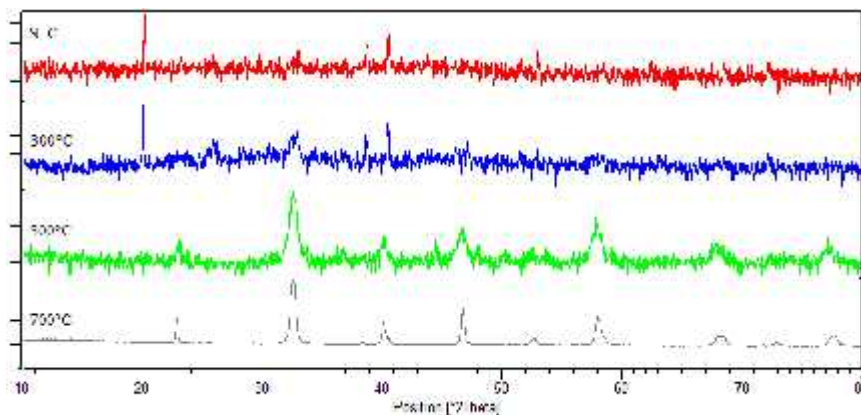


Figure.III.3 : DRX du composé x = 0.1 en comparaison des poudres non calciné avec ceux calcinées sous 300, 500 et 700C° pendant 5h.

L'évolution de la taille moyenne des cristallites, après chaque calcination est montrée dans le tableau suivant :

Tableau.III. 2. Tailles moyennes des cristaux en fonction de la température de calcination

Taille moyenne des cristallites (nm)	Largeur à mi- hauteur H (rad)	Position de la raie la plus intense 2θ (°)	Température de calcination (C°)
69.3	0.2200	20.1202	Non calciné
99.0	0.2200	20.2707	300
19.8	0.2283	32.0070	500
31.5	0.0053	32.4630	700

III.4.2.Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

L'analyse a été effectuée dans l'intervalle $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$, l'évolution du spectre IR de pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ en fonction de la composition est présentée dans la (fig. III.5).

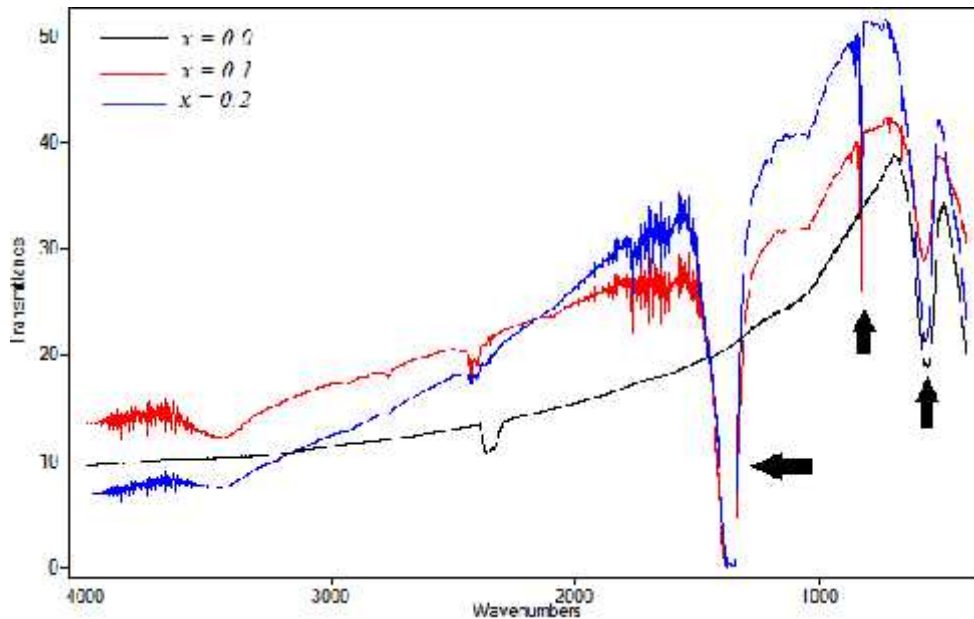


Figure. III.4 : IR- TF de pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ en fonction de la composition.

On a introduit une analyse par spectroscopie de l'évolution du spectre IR de pérovskite $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ en fonction de la température est présentée dans la figure ci- après :

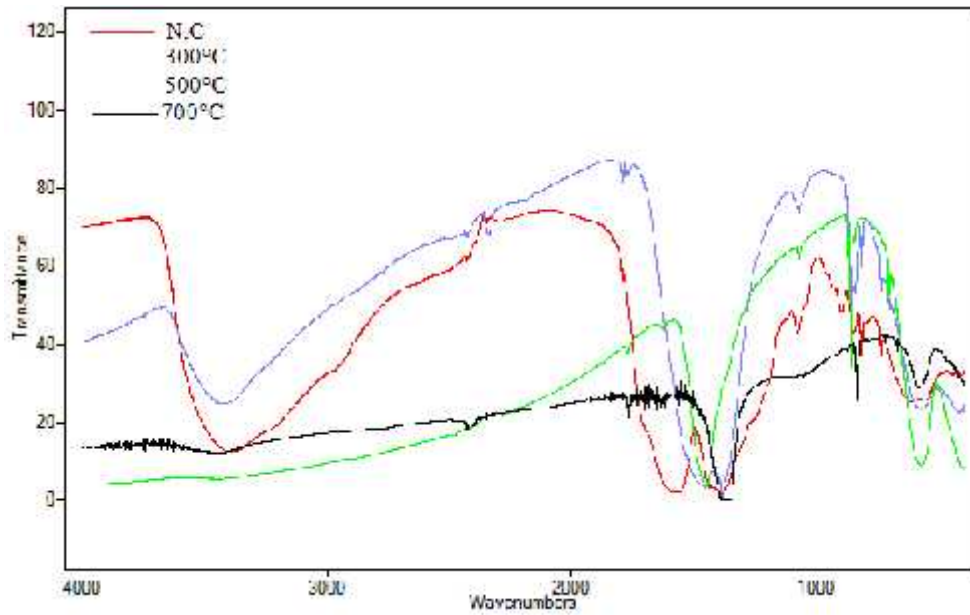


Figure.III.5. Evolution des TF-IR d'oxyde $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ en fonction des températures de calcination

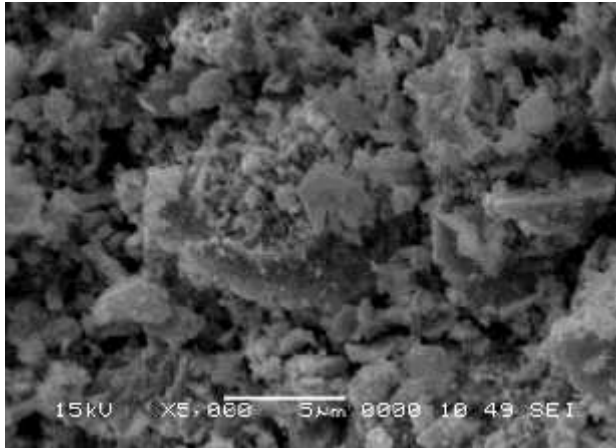
La comparaison entre les différents spectres d'IR- TF correspondent au traitement thermique du composé $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ représente une large bande dans 3432.16cm^{-1} indique la présence d'eau de hydratation [15], cette bande se disparaît totalement sous l'effet de la température de calcination. Une bande aiguë située à 824.82cm^{-1} et qui a été observée après la calcination sous 300°C et commençait à s'éclaircir par augmentation de la température de calcination ainsi qu'une large bande à 1388cm^{-1} peuvent être expliquées par la substitution du Lanthane par le Strontium [16]. Les bandes situées entre $1440\text{-}1582\text{cm}^{-1}$ correspondent à l'élongation de la liaison N-O ainsi que les vibrations dues aux groupements (COO^-) des complexations bidentées acide citrique- ion du métal [17], comme les cations Ni^{3+} et La^{3+} [18]. La bande située à 566cm^{-1} peut être attribuée à la vibration asymétrique de la liaison Fe-O de l'octaèdre FeO_6 [19] comme peut être attribuée à la liaison Ni-O et la déformation O-Ni-O dans la pérovskite [18].

III.4.3.Caractérisation microstructurale des poudres

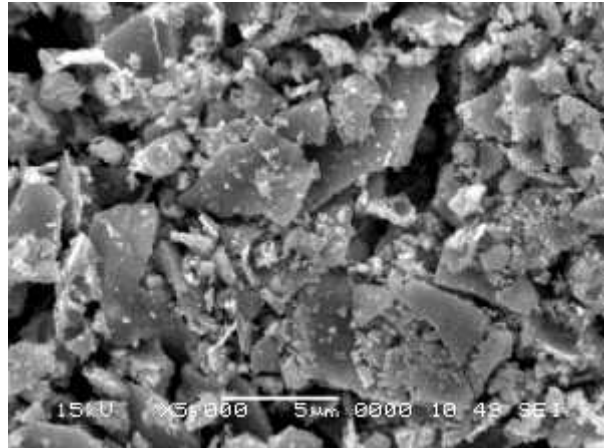
Pour accéder à la morphologie des particules d'oxydes nous avons utilisé la microscopie électronique balayage. l'échantillon est déposé sur un détecteur permettant d'analyser ces rayonnement pour reconstruire une image de la surface et déterminer la présence des éléments dans la zone analysée la microscopie électronique à 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.

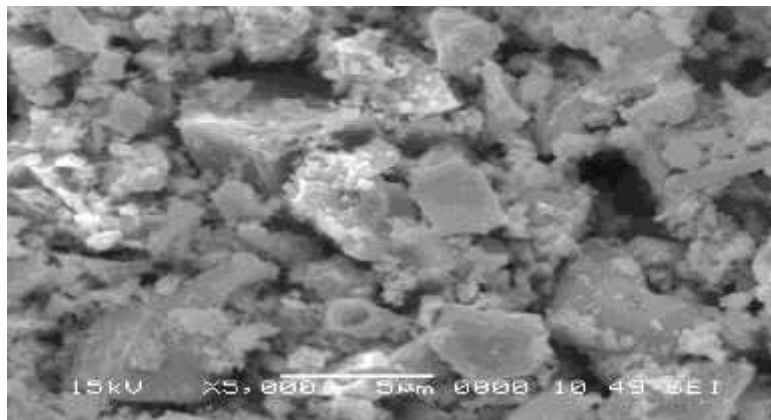
Les images MEB pour différentes compositions sont présentées dans la figure III.6



a) pour $x = 0.0$



b) pour $x = 0.1$



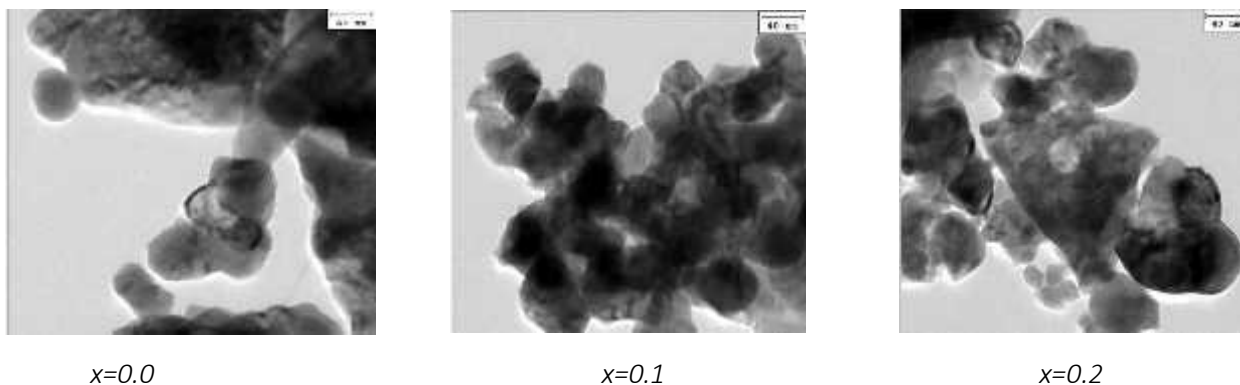
c) pour $x = 0.2$

Figures III.6 : Micrographies électronique à balayage

Les images suivantes montrent les résultats obtenues par la DRX qui introduire la diminution de taille du structure en fonction de taux de dopage.

III.4.4. Caractérisation par microscopie électronique à transmission :

Les résultats obtenus par l'application de la relation de Scherrer ont été confirmés par la microscopie électronique à transmission, les figures ci-dessous représentent les tailles réelles des cristallites qui sont en accord avec ceux obtenus d'après les diffractogrammes.



Figures III.7 : Micrographies électronique à transmission

A partir de l'analyse par les techniques de MEB et MED on peut observer la différence du structure selon le taux de dopage et on peut déterminé la taille réelle de structure à l'aide de logiciel IMAGE J.

CONCLUSION

Après la synthèse de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) par la méthode sol-gel, et après le traitement thermique on peut conclure que la caractérisation de poudre par (DRX ; IR-TF ; MEB) montre que la phase pérovskite pure apparait après la calcination sous 700°C , pendant 5h.



Bibliographies

- [1] Lunsford, J. H., Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, *Catal. Today*, 2000, 63, 2-4, 165-174.
- [2] Oil & Gas Journal, Vol. 102, n°47, Worldwide Report, 20/12/2004.
- [3] Pleins gaz pour les carburants synthétiques, *L'usine nouvelle*, 01/11/2001.
- [4] Sammells, A. F., Schwartz, M., Mackay, R. A., Barton, T. F. and Peterson, D. R., Catalytic membrane reactors for spontaneous synthesis gas production, *Catal. Today*, 2000, 56, 1-3, 325-328.
- [5] Dyer, P. N., Richards, R. E., Russek, S. L. and Taylor, D. M., Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production, *Solid State Ionics*, 2000, 134, 1-2, 21-33.
- [6] Balachandran, U., Dusek, J. T., Mieville, R. L., Poeppel, R. B., Kleefisch, M. S., Pei, S., Kobylinski, T. P., Udovich, C. A. and Bose, A. C., Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1995, 133, 1, 19-29.
- [7] Balachandran, U., Dusek, J. T., Sweeney, S. M., Poeppel, R. B., Mieville, R. L., Maiya, P. S., Kleefisch, M. S., Pei, S., Kobylinski, T. P. and Udovich, C. A., Methane to syngas via ceramic membranes, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1995, 74, 1, 71-75.
- [8] Wilhelm, D. J., Simbeck, D. R., Karp, A. D. and Dickenson, R. L., Syngas production for gas to-liquids applications: technologies, issues and outlook, *Fuel Process. Technol.*, 2001, 71, 1-3, 139-148.
- [9] Schwartz, M., White, J. H. and Sammells, A. F., Solid state oxygen anion and electron mediating membrane
- [10] A. Firdous et al. / *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 3855–3862
- [11] J.J. Joshi, B.B. Parekh, K.D. Vohra, M.J. Joshi, *Bull. Mater. Sci.* 29 (2006) 307.
- [12] K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compound*, 4th Ed., Wiley, New York, USA (1986).
- [13] Fernandes J D G, Melo D M A, Zinner L B, Salustiano C M, Silva Z R, Martinelli A E, Cerqueira M, Alves Junior C, Longo E, Bernardi M I B. Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO₃ perovskite via Pechini method. *Mater. Lett.*, 2002, 53: 122.

- [14] A. Davydov, Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxide, 3rd Ed., Wiley, England (1990).
- [15] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. Electronic conduction un oxides. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [16] H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, C.R. Acad. Sci. Paris, Se´rie IIc, Chim./Chem 4 (2001) 57.
- [17] H.M. Zhang, Y. Teraoka , N. yamazoe. J. Mat. Sci. Lett. 8 (1989) 995.
- [18] Sania M. de Lima et al, AppliedCatalysis A: General 377 (2010) 181–190
- [19] Esnouf Claude, Méthodes des poudres en DRX, Formation, INSA, Grenoble, 2011.

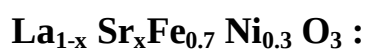
Chapitre IV :
Elaboration d'électrode à
base de
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

IV.1.Introduction

L'objectif de ce chapitre consiste à explorer la performance de l'oxyde pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ tant que électrode symétrique (cathode et anode en même temps) dans une pile à combustible pour cela nous avons effectué l'étude électrochimique suivante :

Puisque la phase pérovskite pure n'est que pour les trois composés $0.0 \leq X \leq 0.2$, nous limiterons l'étude électrochimique sur ces composés.

IV.2.Elaboration et caractérisation de l'électrode bi fonctionnelle à base de



L'étude consiste à étudier la Résistance de Surface Spécifique (Area Specific Resistance ASR) en utilisant des électrodes Symétriques préparées à base de nos composés en suivant les étapes suivantes :

IV.2.1.Préparation des échantillons

Les poudres d'électrodes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ($x=0.0 ; 0.1 ; 0.2$) ont été mélangées à 50.% de masse avec DECOFLUXTM (WB41, Zschimmer et Schwarz) comme liant pour obtenir une suspension qui a été utilisé pour peindre les électrodes symétriques sur des pastilles denses de l'électrolyte LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$). Les électrodes étaient frittées à 1100 ° C pendant 1 heure pour assurer une adhérence adéquate à l'électrolyte. Pastilles denses de l'électrolyte LSGM ont été préparées à partir de poudres lyophilisées [1]. Après, on a peint ces pastilles (cathode-électrolyte- anode) avec de l'encre de platine comme agent collecteur de courant, et pour éliminer les espèces organiques de nos échantillons nous avons les soumis dans un four sous 800°C pendant 30 min.

IV.2.2.La cellule d'impédance :

Des mesures d'impédance ont été effectuées à une température élevée avec une cellule comprenant principalement de l'alumine tubulaire formant le corps de la cellule (figure IV.1). Le comprimé est placé dans une extrémité du tube supporté dans un grand comprimé pressé d'alumine et avec des électrodes de platine à l'aide de deux ressorts et à un fil métallique de nichrome résistant la haute température (alliage Ni-Cr). Pour éviter tout contact électrique avec les électrodes de Nichrome, le fil est inséré dans un tube mince d'alumine qui agit comme un

isolant. A l'autre extrémité de la cellule, des connexions électriques: l'électrode de travail, contre-électrode, de référence et les connexions du thermocouple. Trois fils de Pt sont introduits dans les connexions électriques avec analyseur d'impédance et le thermocouple, qui est situé à quelques millimètres de la pastille pour avoir une valeur correcte de température à travers l'échantillon. Thermocouple de type S est constitué de deux fils de Pt et Pt-Rh 10%. L'électrode de travail et la référence sont court-circuitées sur l'échantillon lui-même, même pour la contre-électrode et de référence. La résistance mesurée par l'analyseur d'impédance est due uniquement à l'échantillon sans aucune contribution associée aux effets ohmiques des fils de Pt reliant l'analyseur d'impédance avec la pastille, qui lui permet de mesurer des valeurs aussi basses que la résistance $0,01\Omega$.

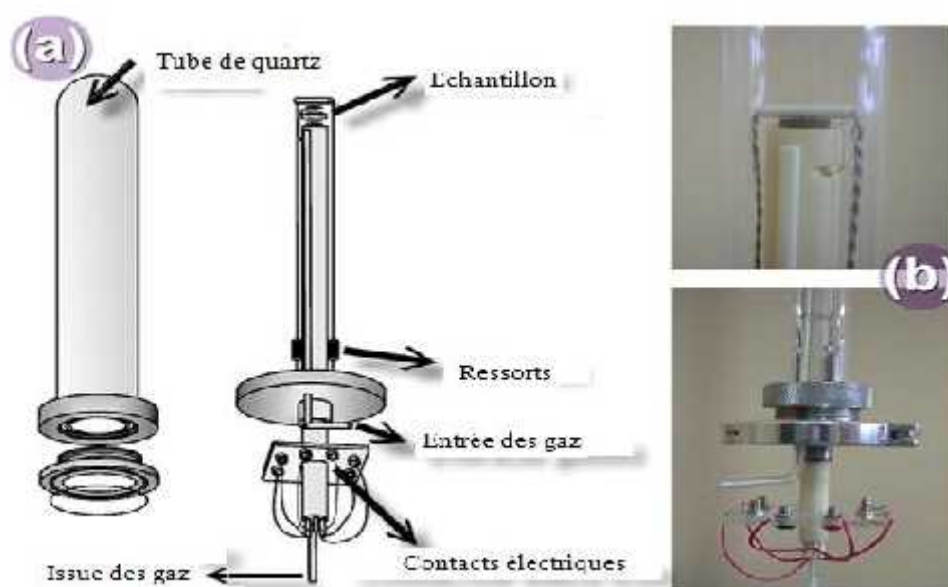


Figure .IV.1 : Schéma montrant les détails de connexions d'une cellule de gaz dans un montage expérimental pour des mesures d'impédance

IV.2.3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est montré de manière schématisée dans la figure ci-dessous :

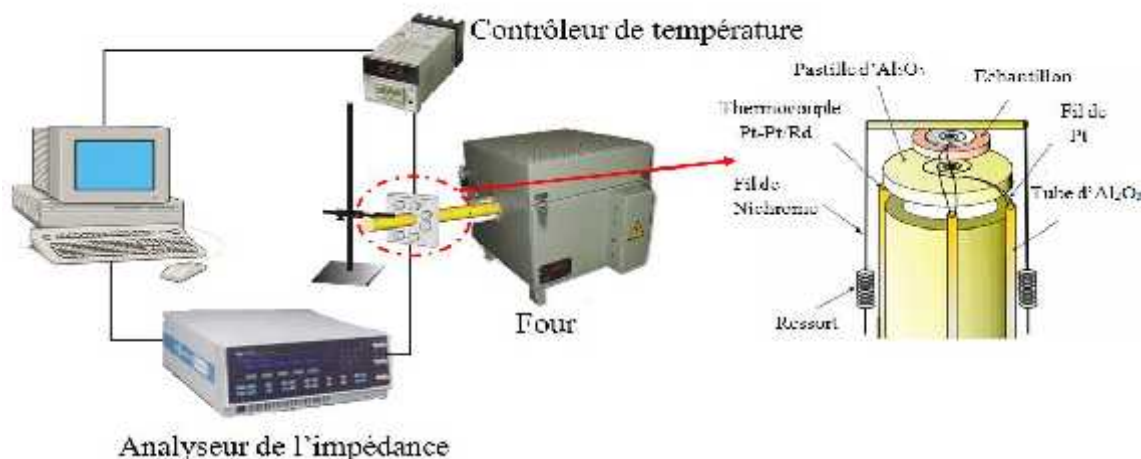


Figure .IV.2 : dispositif expérimental et différentes composition de la cellule électrochimique de la spectroscopie de l'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance sont effectuées dans un analyseur de fréquence, Solartron 1260 modèle, Perturbations du courant alternatif qui a été utilisées vont de quelques millivolts à 0,5 V, en fonction du type d'échantillon. L'analyseur d'impédance est commandé par un ordinateur. L'acquisition des données est disponible à partir de programme Zplot et a également conçu un logiciel (CDT v.3.0), pour le contrôleur de température Eurotherm 808 qui fonctionne à l'extérieur de la Zplot. Cela permet des mesures de manière entièrement automatisée. Dans ce travail, les mesures ont été effectuées entre 900 et 150 ° C, le traitement des résultats obtenus a été faite par le logiciel Zview.

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

IV.2.4. Résistance de polarisation surfacique

La résistance de polarisation R_p (Ω) est déterminée à partir du diagramme d'impédance qui affiché avec logiciel Zview comme la figure suivant le représente :

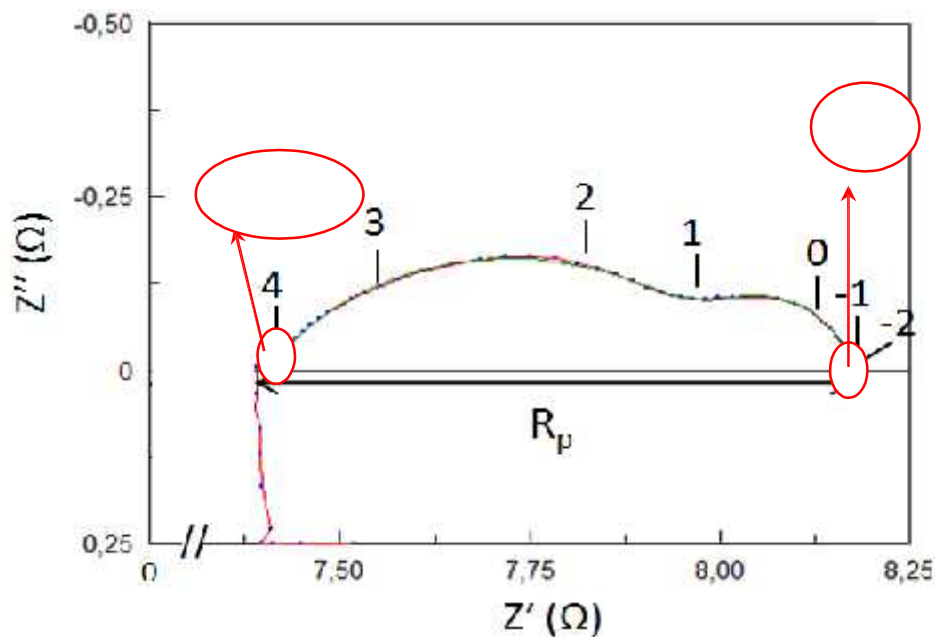


Figure IV.3 : Exemple de diagramme d'impédance expérimental avec la courbe de modélisation superposée correspondant au circuit équivalent indiqué (les logarithmes de fréquence sont indiqués).

$$= + [2, 3, 4]$$

Avec : à Moyenne Fréquence
à Basse Fréquence

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

IV.2.5.Résistance surfacique (ASR)

La résistance superfécique (ou Area Specific Resistance) est donnée par la relation suivante :

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

(IV.1)

D'où:

R_p : Résistance de polarisation en (Ω)

S : Surface de l'échantillon (pilule) en cm^{-1} .

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

IV.3. Résultat et discussion :

➤ POUR (X=0.0)

Tableau IV.1 : l'évolution R_p de et ASR en fonction de température pour (X=0.0)

$S = 0.05499 \text{ cm}^2$			
$ASR(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p(\Omega)$	$1000/T(K)$	$T(C)$
0,08692	0,3167	0,85251	900
0,31164	1,1355	0,89047	850
0,8309	3,0275	0,93197	800
2,22949	8,1235	0,97752	750
7,18027	26,1624	1,02775	700
24,99455	91,0714	1,08342	650
43,27722	157,6871	1,11359	625
73,6438	268,3323	1,14548	600
117,0849	426,6165	1,17925	575
202,44843	737,6514	1,21507	550

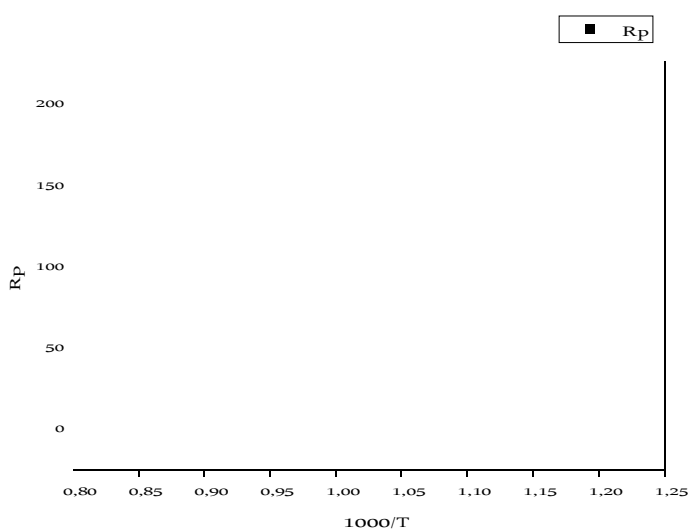


Figure .IV.4 : Evolution de la résistance de polarisation pour (X=0.0)

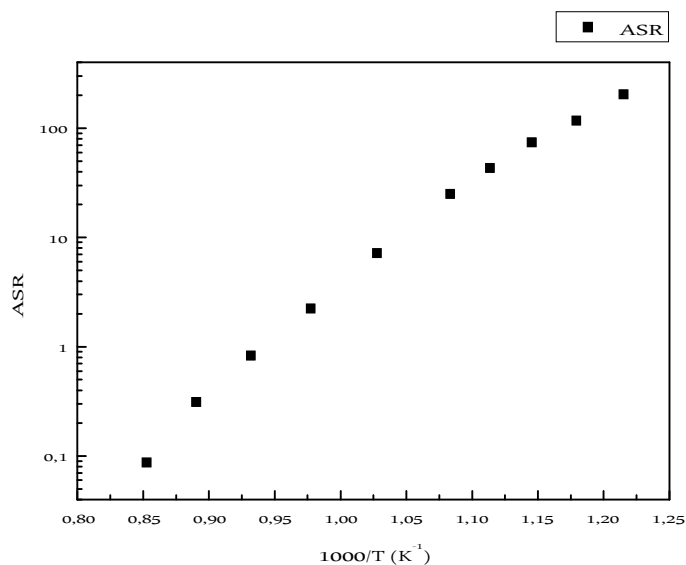


Figure .IV.5 : Evolution de la résistance superféique en fonction de la température pour ($X=0.0$)

D'après les résultats qui nous avons attribué dans le tableau au dessus on observe que les valeurs de R_p et ASR pour $X=0.0$ et $S=0.05499 \text{ cm}^2$ sont diminuées en fonction de l'augmentation de la température comme les montrent dans les figures IV.4, IV.5

➤ POUR ($X=0.1$)

Tableau IV.2 : l'évolution R_p de et ASR en fonction de température pour ($X=0.1$)

$S = 0.05489 \text{ cm}^2$			
$ASR \text{ (}\Omega\cdot\text{cm}^2\text{)}$	$R_p(\Omega)$	$1000/T(K)$	$T(C)$
0,08056	0,293	0,85251	900
0,22604	0,8221	0,89047	850
0,57783	2,1016	0,93197	800
1,67964	6,1089	0,97752	750
5,15537	18,7502	1,02775	700
24,1364	87,7847	1,08342	650
34,12509	124,1138	1,11359	625
63,82197	232,1221	1,14548	600
98,59457	358,5909	1,17925	575

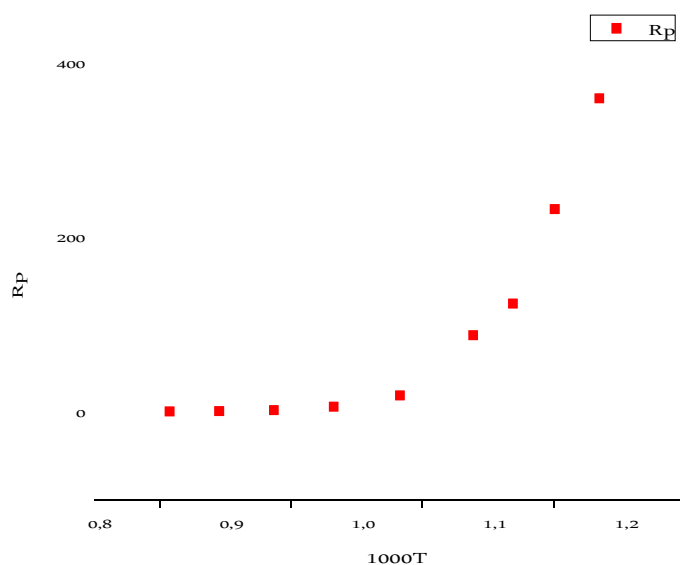


Figure .IV.6 : Evolution de la résistance de polarisation pour ($X=0.1$)

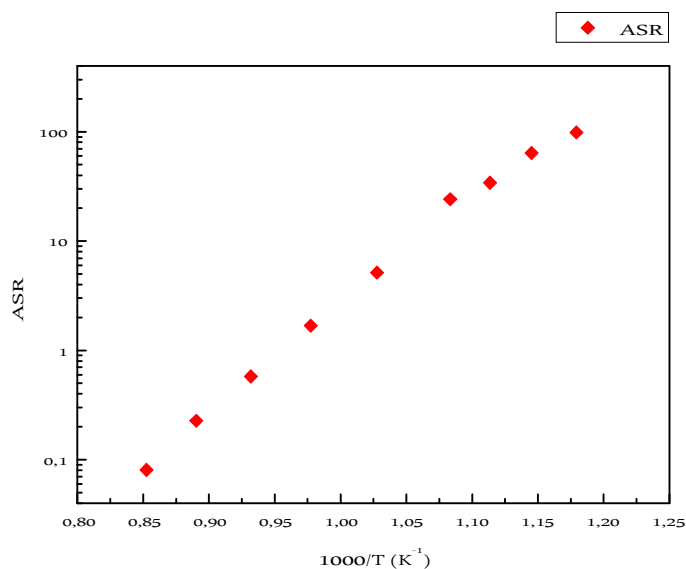


Figure .IV.7 : Evolution de la résistance superfécique en fonction de la température pour ($X=0.1$)

➤ POUR (X=0.2)

Tableau IV.3 : l'évolution R_p de et ASR en fonction de température pour (X=0.2)

$S = 0.5447 \text{ cm}^2$			
ASR ($\Omega.\text{cm}^2$)	$R_p(\Omega)$	$1000/T(K)$	$T(^{\circ}\text{C})$
0,07492	0,2751	0,85251	900
0,18939	0,6954	0,89047	850
0,50072	1,8385	0,93197	800
1,35818	4,9869	0,97752	750
3,94251	14,4759	1,02775	700
11,16572	40,9977	1,08342	650
38,47216	141,26	1,11359	625
62,31254	228,7958	1,14548	600
124,9691	458,8548	1,17925	575

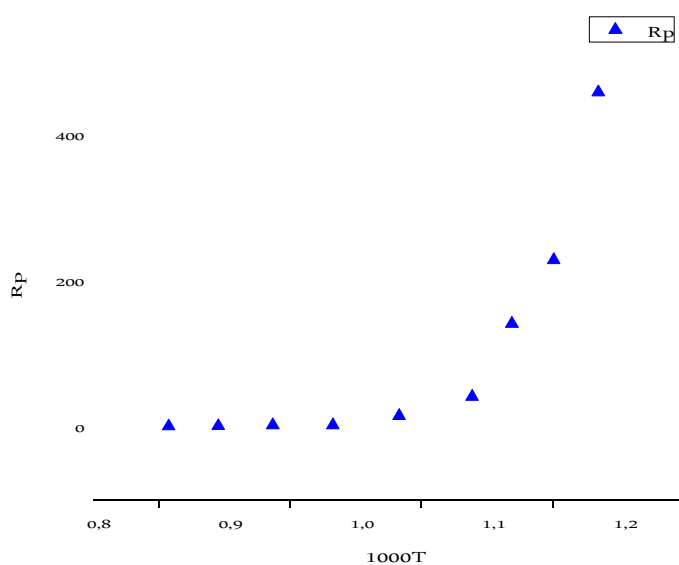


Figure .IV.8 : Evolution de la résistance de polarisation pour (X=0.2)

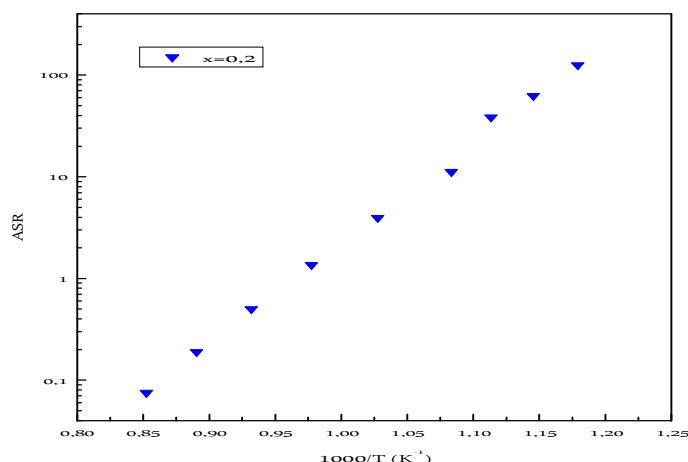


Figure .IV.9 : Evolution de la résistance superfécique en fonction de la température pour (X=0.2)

On observe que les résultats sont les mêmes pour $x=0.1$ et $x=0.2$ Dans les figures suivants nous avons regroupé les courbes de R_p et ASR pour les dévers échantillons pour comparer entre eux.

L'évolution de logarithme de (R_p) en fonction de la température pour les trois échantillons est présentée dans la figure ci-dessous :

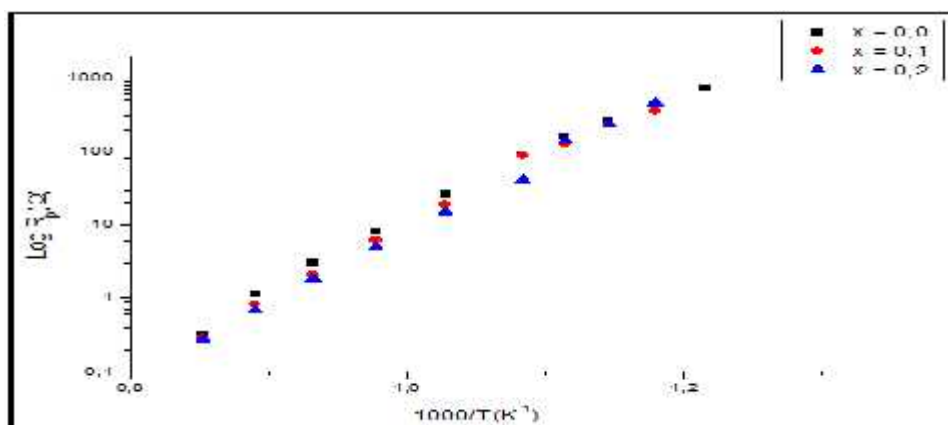


Figure. IV.10 : résistance de polarisation des cellules symétriques en fonction de la température

Pour toutes les compositions, la résistance de polarisation (R_p) évolue d'une façon inversement proportionnelle à la température : dans les haute températures, la résistance est dans ses basses valeurs et vice versa

La Figure IV.11 présente (en échelle logarithmique) l'évolution des ASR en fonction de $1000/T$. Globalement, l'ASR suit bien une loi de type Arrhenius mais on observe pour certains échantillons une légère déviation à haute température (à partir de 700 °C la pente peut devenir plus faible). La valeur de celle-ci peut être déduite de la valeur de la pente de la droite $\log(\text{ASR}) = f(1000/T)$

:

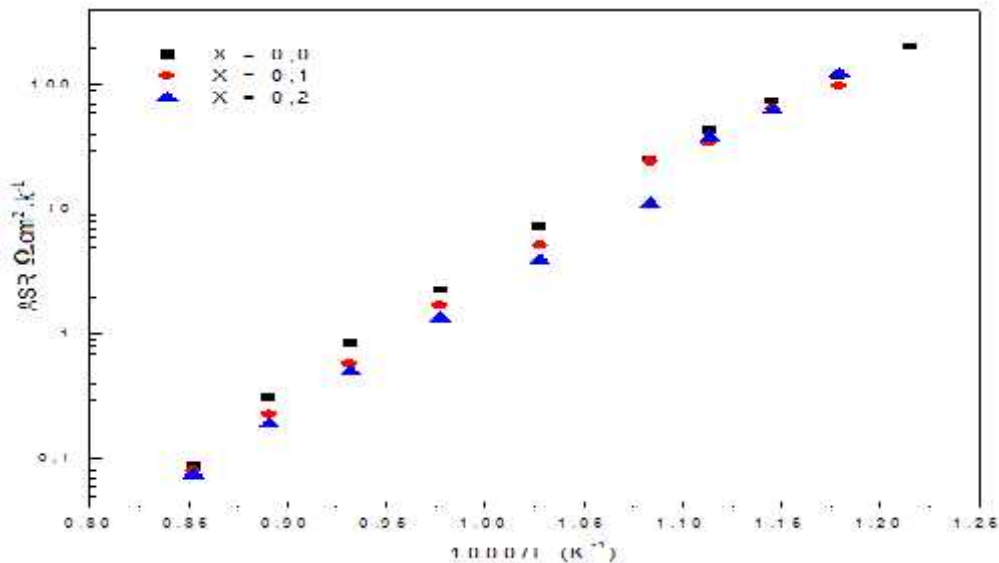


Figure .IV.11 : Evolution de la résistance superféicique en fonction de la température

Les valeurs ASR pour les échantillons S_r -dopés sont inférieure par rapport à la composition non dopés à la température 900 °C :

- ✓ $\text{ASR} = 0,08692 \Omega.\text{cm}^2$ pour $x=0.0$;
- ✓ $\text{ASR} = 0,08056 \Omega.\text{cm}^2$ pour $x=0.1$;
- ✓ $\text{ASR} = 0,07492 \Omega.\text{cm}^2$ pour $x=0.2$

La valeur de l'ASR correspondante diminue lorsque la température augmente.

Par exemple : pour $x=0.2$ on a :

- ✓ $T=600^\circ\text{C}$ $\text{ASR}=62.31254 \Omega.\text{cm}^2$;
- ✓ $T=800^\circ\text{C}$ $\text{ASR}=0.50072 \Omega.\text{cm}^2$;
- ✓ $T=900^\circ\text{C}$ $\text{ASR}=0.07492 \Omega.\text{cm}^2$

Ce résultat indique que des poudres initialement bien cristallisées contribuent à minimiser la résistance de polarisation d'électrode.

Les résultats pour les échantillons montre qu'une faible taille de particules de la poudre de départ conduit à une importante diminution de l'ASR de l'électrode. Une faible concentration de la solution de précurseurs permet de minimiser la taille des particules (ainsi que leur dispersion en taille) synthétisées. Les résultats montrent que la diminution des tailles et dispersion en taille des particules conduisent à un léger abaissement de l'ASR des électrodes.

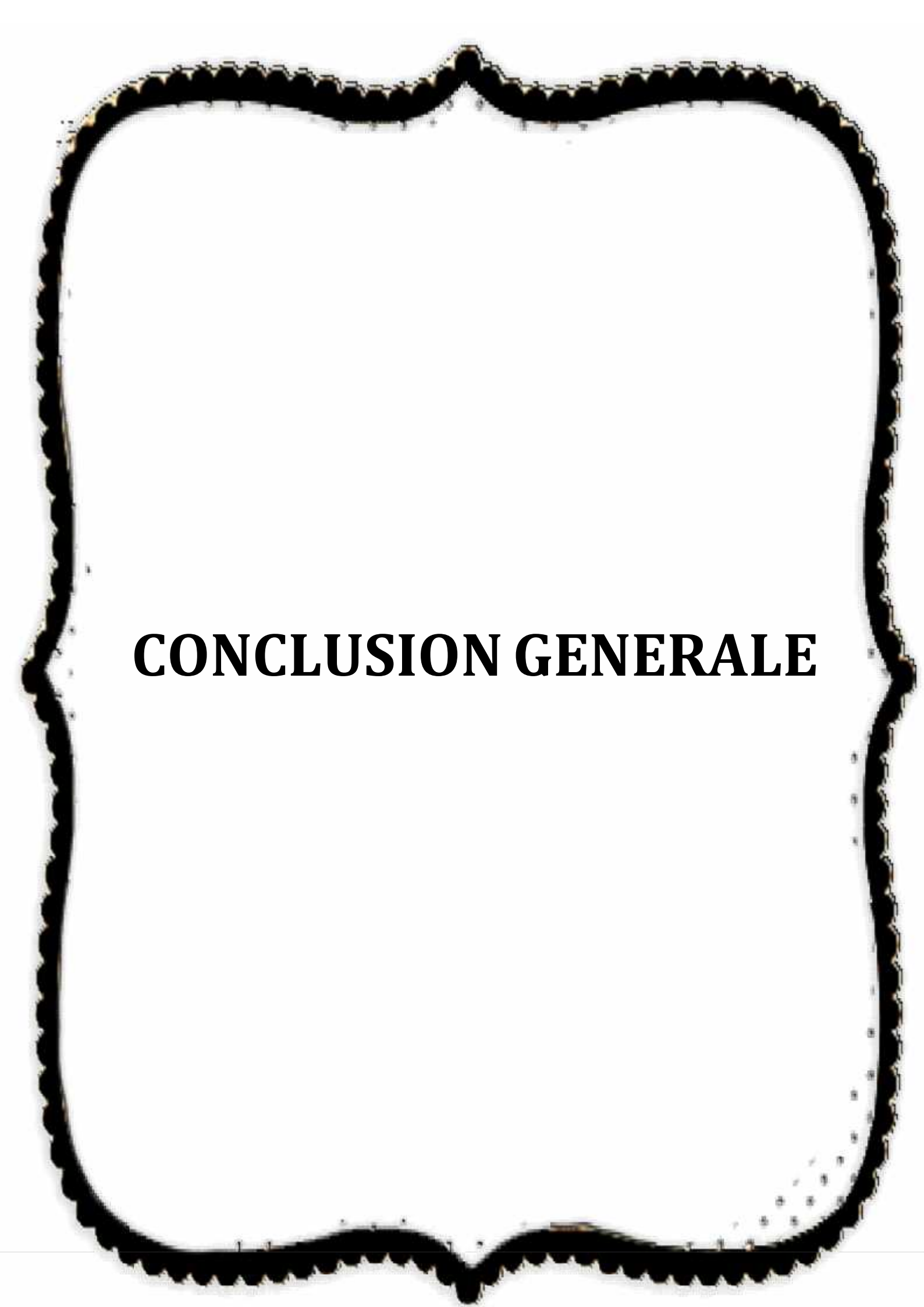
Conclusions

Suite à l'étude par spectroscopie d'impédance, on peut déduire que le $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ présente, entre 500°C et 900°C, la plus faible résistance de polarisation ainsi la résistance surfacique parmi les trois composées et que la surface spécifique assez importante des différents oxydes et qui ont été améliorées par dopage du strontium dans le site A de la matrice $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ augmente la performance du matériau et nous permettre de bien le mettre en compte comme électrode bi fonctionnel.



Bibliographies

- [1]C. Palmonari, G. Timellini, «Specialceramics», Ceramica (Florence), 39 (1986) 2-14.
- [2]S. Nomoto, H. Nakata, K. Yoshioka, A. Yoshida, H. Yoneda, «Advanced capacitors and theirapplications», Journal of Power Sources, 97-98 (2001) 807-811.
- [3]S.B. Adler, Solid State Ionics 135, 603-612, (2000) *Limitations of charge-transfermodels for mixed-conductingoxygenelectrodes*.
- [4]ISHIHARA T., Matsuda H. and Takita Y. (1994) Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxideionicconductor. J. Am. Chem. Soc. 116, 3801-3803.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les piles à combustible SOFC sont des dispositifs électrochimiques qui permettent de convertir l'énergie chimique d'un combustible en électricité. La diminution de leur température de fonctionnement de 900 °C vers 700 voire 600 °C permettrait de diminuer les contraintes importantes sur les matériaux. Cependant, les réactions mises en jeu étant thermiquement activées, cette diminution est associée à une importante baisse du rendement électrique associé à des phénomènes de surtensions aux électrodes, notamment l'électrode à air (cathode). Ainsi de nombreux travaux sont consacrés à l'exploration de nouveaux matériaux, plus performants à température intermédiaire mais aussi à l'optimisation de leur synthèse et de leur mise en forme.

En effet, la microstructure de l'électrode influence ses propriétés de conduction, le contrôle des propriétés physico-chimiques de la poudre de départ par l'intermédiaire de la voie de dépôt employée est donc essentiel à l'optimisation des propriétés électrochimiques. Le travail présenté ici est ainsi focalisés sur l'élaboration d'une électrode symétrique à base de l'oxyde pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ avec ($0 \leq x \leq 0,2$) et l'étude de leur performance.

Dans la première partie, le travail vise l'étude de l'effet de la substitution du lanthane par le strontium dans les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$). Les échantillons préparés par la méthode sol gel et l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ et $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ et calcinés à différentes températures, ont été caractérisés par plusieurs techniques (FTIR, DRX, MEB et MET)

- ❖ L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase du système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ à une température de calcination 700°C, et d'estimer la taille des cristallites. La taille moyenne des cristallites augmentent progressivement lorsque le taux de dopant de strontium augmente.
- ❖ Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ montrent qu'une formation adéquate de la structure a été atteinte jusqu'à la température 700°C.
- ❖ La morphologie des surfaces des oxydes est visualisée par microscopie électronique a balayage (MEB), Les micrographies MEB de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ et $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ après calcination montrent respectivement la microstructure des échantillons. La taille moyenne des grains varie de 43.31 à 30.8 nm Les particules ce qui est prouvé par les images de MEB.

Nous avons étudié, dans la seconde partie, l'effet de la substitution du lanthane par le strontium dans les oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) tant que électrode symétrique dans une pile à combustible avec l'électrolyte LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$) pour cela nous avons

Conclusion générale

utilisé la technique de spectroscopie d'impédance complexe pour caractérisé leur comportement électrochimique. Les principaux résultats obtenus sont :

- ❖ Les résultats des mesures électrochimiques montrent qu'une valeur minimale d'ASR a été atteinte pour les électrodes élaborées à partir des poudres de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ bien cristallisées.
- ❖ Il faut souligner la diminution de la taille des particules, pourrait permettre d'atteindre des valeurs d'ASR encore plus faibles (la plus faible ASR obtenue est de $0.07492 \Omega.\text{cm}^2$ à 900°C pour $x=0.2$).
- ❖ la surface spécifique assez importante des différents oxydes qui ont été améliorées par dopage du strontium dans le site A de la matrice $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ augmente la performance du matériau et nous permettre de bien le mettre en compte comme électrode bi fonctionnel.

Résumé : Les oxydes de type pérovskite de la structure ABO_3 , sont connues ces dernières années par leurs applications dans les domaines des piles à combustibles (SOFC). Elle est connue que la pureté de la phase pérovskite du matériau ainsi que la taille fine des particules et la surface spécifique assez importante ont la grande influence sur la performance. Les poudres de pérovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ ($x=0.0; 0.1; 0.2$) ont été élaborées par la méthode sol – gel et ces poudres sont caractérisées par DRX et spectroscopie infrarouge jusqu'à l'obtention de la structure pure. L'étude électrochimique par la spectroscopie d'impédance complexe montre que l'échantillon le plus riche en strontium présente la meilleure performance tant que électrode symétrique (cathode et anode en même temps) dans une pile à combustible.

Abstract: The perovskite- type oxides of the ABO_3 structure, are known in recent years for applications in the fields of fuel cells (SOFC). It is known that the purity of the perovskite phase of the material as well as fine particle size and surface area large enough to have great influence on performance. Powders of perovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ ($x= 0.0; 0.1; 0.2$) were prepared by sol - gel method and these powders were characterized by XRD and infrared spectroscopy until the pure structure.

The electrochemical study by the complex impedance spectroscopy shows that the richest sample of strontium showed the best performance as a symmetrical electrode (cathode and anode same time) in a fuel cell.

ملخص : المواد من نوع البيرفسكايت من البنية ABO_3 ، أصبحت في السنوات الأخيرة معروفة بكونها ذات تطبيقات في مجالات خلايا الوقود (SOFC). من المعروف أن نقاء المرحلة البيرفسكايت من المادة وكذلك حجم الجسيمات الدقيقة والمساحة السطحية الكبيرة بما فيه الكفاية لها تأثير كبير على الأداء. تم إعداد المساحيق البيرفسكايت $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ ($x=0.0; 0.1; 0.2$) بالطريقة sol - gel وتم characterization هذه المساحيق بواسطة DRX والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء حتى يتم الحصول على البنية النقية. تظهر الدراسة الكهروكيميائية بواسطة التحليل الطيفي للتعامل مع المعاوقة المعقدة أن العينة الغنية بالسترونشيوم أظهرت أفضل أداء كإلكترود متماثل (كاثود وأنود في نفس الوقت) في خلية وقود.

Abstract: The perovskite- type oxides of the ABO_3 structure, are known in recent years for applications in the fields of fuel cells (SOFC). It is known that the purity of the perovskite phase of the material as well as fine particle size and surface area large enough to have great influence on performance. Powders of perovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ ($x= 0.0; 0.1; 0.2$) were prepared by sol - gel method and these powders were characterized by XRD and infrared spectroscopy until the pure structure.

The electrochemical study by the complex impedance spectroscopy shows that the richest sample of strontium showed the best performance as a symmetrical electrode (cathode and anode same time) in a fuel cell.



République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique Université

d'El Oued

Faculté des sciences et de la Technologie

Département des sciences et de la Technologie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

*Elaboration et caractérisation d'une
électrode bi fonctionnelle*

À base d'une pérovskite



Soutenu le 02/06/2015

Présenté par : OUANIS ABDELALI

MERAGHNI MESSAOUD

DEVANT LE JURY

Université d'El Oued
Université d'El Oued
Université d'El Oued

Professeur
M.A.A
M.A.B

Lanez Touhami
Chaabiah Nacer
Ben Mya Omar

Président
Examineur
Directeur de mémoire

Promotion: 2015