



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature  
et de la Vie  
Département de science de la matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : science de la matière  
Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie des matériaux

---

Présenté et soutenu par :

**Hachani Samira et Bourezg Souhila**

## Caractérisation physicochimique d'oxydes mixtes

---

Jury :

<b>Dr.</b>	<b>Bousshel Hamida</b>	M.C.A. Université Med Khider de BISKRA	<i>Présidente</i>
<b>Pr.</b>	<b>Omari Mahmoud</b>	Prof. Université Med Khider de BISKRA	<i>Rapporteur</i>
<b>Dr.</b>	<b>Abdessalam Noura</b>	M.C.A. Université Med Khider de BISKRA	<i>Examineur</i>

Année universitaire : 2020/2021

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'université Mohamed Khider de Biskra. Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout Puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail*

*La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur Pr.Omari Mahmoud (professeur à l'université de BISKRA) pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : Mlle boussehel Hamida (M.C.A à l'université de BISKRA) et Mme. Abdessalam Noura (M.C.A à l'université de BISKRA) pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner, et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous remercions aussi le technicien de laboratoire de chimie en l'université de Biskra « DEKHILI Mourad» pour leur aide.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans nos études.*

*Enfin, on remercie tous ceux qui, de près on de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*

## Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère «**Khadija Soufi**»*

*A mon père «**Elhachmi**» école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

*Que dieu les garde et les protège.*

*A mes sœur : **Aïcha, Kadouj.***

*A mes frères : **Okba, Rami.***

*A mes amies : **Khouloud, Zineb, Dalal, Hasna.***

*A ma grand-mère, mes oncles et mes tantes*

*A toute promotion «**Master 2** » **Chimie Matériaux 2021***

*A tous ceux qui me sont chères.*

*A tous ceux qui m'aiment.*

*A tous ceux que j'aime.*

*Je dédie ce travail...*



*Hachani Samira 2021*



## *Dédicaces*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te préserver et t'accorder santé, longue vie à toi mon père*

*Bourezg Ammar*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, que dieu te garde dans son vaste paradis, maman que*

*j'adore. Aoun Zohra*

*A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet mon marie : Ali Boubeche*

*Aux personnes dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour leurs conseils, aides, et encouragements, à mon beau frère Mohamed: et*

*mes belles sœurs Samah et Amira*

*A Mon binôme : Hachani Samira*

*Mes amis qui ont toujours été à mes cotés et avec eux j'ai partagé les meilleurs moments de ma vie : khouloud et Zeineb*

*Bourezg Souhila*

---



---

**SOMMAIRE**
**LISTE DES TABLEAUX****LISTE DES FIGURES****LISTE DES PRINCIPALES ABREVIATIONS**
**INTRODUCTION GENERALE** .....1

**REFERENCES** .....3
**CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes.....5

I.2. Généralités sur la structure pérovskite.....5

I.2.1. Description générale de la structure pérovskite.....5

I.2.2. La structure pérovskite idéale.....6

I.2.3. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite.....7

I.2.4. Facteurs de stabilité de structure pérovskite.....8

I.2.4.1. Ionicité des liaisons anions-cations.....8

I.2.4.2. Facteur de tolérance de Goldschmidt.....9

I.3. Type de pérovskite.....9

I.3. 1. Pérovskite tétragonale.....9

I.3. 2. Pérovskite Rhomboédrique.....10

I.3. 3. Pérovskite Orthorhombique.....11

I.3. 4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....11

I.3. 5. Polymorphisme.....11

I.4. Propriétés des pérovskites.....12

I.4.1. Propriétés électriques des pérovskites.....12

I.4.2. Propriétés catalytiques des pérovskites.....12

I.4.3. Propriétés photocatalytique des pérovskites.....13

 I.5. Applications des oxydes de type pérovskite ( $ABO_3$ ).....13

I.5.1. Piles à combustible.....13

I.5.2. Les conducteurs.....14

---

I.5.2.1. La réduction de l'oxygène.....	14
I.5.2.2. Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes.....	15
I.5.2.3. Influence d'une sur-stoechiométrie en oxygène.....	16
I.6. Structure du $\text{LaCoO}_3$ .....	19
Références bibliographiques.....	21
<b>CAPIREII : METHODE DE SYNTHESE ET CARACTERISATION</b>	
II.1 Méthodes de préparation des oxydes mixte .....	25
II.1.1 La méthode céramique.....	25
II.1.2. Méthode Sol-Gel.....	25
II.1.2.1. GENERALITE .....	25
II.1.2.2. Le principe de la méthode sol-gel.....	26
II.1.2.3. Les étapes de la réaction Sol-Gel .....	27
II.1.2.4. Le xérogel et l'aérogel .....	28
II.1.2.5. Catégories du procédé sol-gel.....	28
II.1.2.6. Les paramètres influençant la synthèse sol-gel .....	29
II.1.3. La méthode de Co-précipitation.....	29
II.1.4 La comparaison entre ces méthodes .....	30
II.2 Techniques de caractérisation .....	31
II.2.1. Diffraction des rayons X.....	31
II.2.1.1. Méthode des poudres .....	32
II.2.1.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre .....	32
II.2.1.3. Identification des phases .....	33
II.2.1.4. Limites d'identification des phases .....	33
II.2.2. Spectroscopie Infrarouge .....	34
II.2.2.1. Appareillage d'IR.....	34
II.2.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du solide.....	35
II.2.3.1. Principe.....	35
II.2.4. Microscopie électronique à balayage .....	37
II.3 .Caractérisations électrochimiques.....	38
II.3.1. Matériel électrochimique.....	38

---

II.3.2. Etude par voltammétrie cyclique à balayage .....	39
II.3.2.1 Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques.....	40
II.3.3. Etude par Chronoampérométrie .....	41
Références bibliographiques.....	43
<b>CHAPITRE3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
III.1. Introduction.....	46
III.2. Préparation de l'oxyde $\text{LaCoO}_3$ par voie sol-gel .....	46
III.2.1. Produit de départ .....	48
III.2.2. Synthèse d'oxyde $\text{LaCoO}_3$ par voie Sol-gel .....	49
III.3. Etude de comportement électrochimique des poudres.....	51
III.3.1. Introduction.....	51
III.3.2. Etude par voltammétrie cyclique à balayage.....	51
II.3.2.1 Effet de la température de calcination.....	52
III.4 Spectroscopie Infrarouge.....	54
III.4.1 Analyse par infrarouge IR.....	54
III.5 Spectroscopie UV .....	56
Références bibliographiques .....	58
Conclusion général.....	59
Résumer .....	60

---

---

**LISTE DES TABLEAUX**

**CHAPITRE I :**

**Tableau I.1 :** Evolution des structures cristallines en fonction de  $t$  .....8

**Tableau I.2 :** Propriétés physique de certains composés présentant la structure de type pérovskite.....17

**CHAPITRE II :**

**Tableau II.1 :** Etude comparative des différentes méthodes de synthèse.....28

**CHAPITRE III :**

**Tableau.III.1:** Quantités des produits de départ.....44

**Tableau III.2:** Liste des réactifs ; puretés et producteur.....44

**Tableau III.3 :** les bandes caractéristique de  $\text{LaCoO}_3$  (d'IR).....52

**Tableau III.4 :** les bandes caractéristique de  $\text{LaCoO}_3$  (UV).....54

## LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I :

<b>Figure I.1 :</b> Tableau périodique montrant les éléments occupant les positions cationiques du site A ou B dans la structure pérovskite.....	5
<b>Figure I.2 :</b> Représentation de la structure pérovskite cubique $ABO_3$ .....	6
<b>Figure I.3 :</b> Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite.....	7
<b>Figure I.4 :</b> (a) pérovskites cubique, (b) pérovskite tétragonale orientation [001].....	9
<b>Figure I.5 :</b> Maille rhomboédrique de l'oxyde mixte $LaCoO_3$ .....	10
<b>Figure I.6:</b> Point triple (TPB).....	14
<b>Figure I.7:</b> Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs mixtes.....	15
<b>Figure I.8:</b> Représentation schématique de la réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2,3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2,4 et 5).....	16
<b>Figure I.9 :</b> La structure cristalline de $LaCoO_3$ .....	19

## CHAPITRE II :

<b>Figure II.1 :</b> Le procédé sol-gel.....	25
<b>Figure II.2 :</b> Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel.....	25
<b>Figure II.3 :</b> Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel.....	26
<b>Figure II.4 :</b> Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique .....	30
<b>Figure II.5:</b> Le diffractomètre des rayons X.....	31
<b>Figure II.6:</b> Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S .....	33
<b>Figure II.7 :</b> Phénomène de réflexion : spéculaire (A) et diffuse (B).....	34
<b>Figure II.8 :</b> Principe d'un microscope Électronique à Balayage.....	35
<b>Figure II.9 :</b> Schéma de la cellule d'électrochimie à trois électrodes et différents éléments la composant.....	36

**Figure II. 11 :** Voltampérogramme cyclique entre  $E_i$  et  $E_\lambda$  d'un système rapide.....37  
**Figure II.12:** évolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.....40

**CAPITRE III :**

**Figure III.1.** Poudres de départ.....45  
**Figure III.2:** Organigramme de synthèse des oxydes  $\text{LaCoO}_3$  par la méthode Sol-gel.....46  
**Figure III.3:** les différentes étapes de la synthèse sol-gel .....47  
**Figure III.4:** Voltammogrammes cycliques d'échantillon calcinés à 600 ,700 ,800 °C pendant 6h à vitesse 50mv.....50  
**Figure III.5:** Spectre infrarouge des oxydes  $\text{LaCoO}_3$ .....52  
**Figure III.6:** Spectres d'absorption UV-Visible de composés  $\text{LaCoO}_3$ .....53

**LISTE DES PRINCIPALES ABREVIATIONS**

**LaCoO<sub>3</sub>** : Oxyde de cobalt de lanthane.

**KBr** : Bromure de potassium.

**ABO<sub>3</sub>** : oxydes de type pérovskite.

**d (hkl)** : distance entre les plans réticulaires.

**a, b, c** : paramètres de maille de la structure pérovskite.

**IR** : Spectroscopie Infrarouge.

**UV** : Spectroscopie uv-visible.

**CV** : Voltammétrie cyclique.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**SOFC** : Solid Oxide Fuel Cell.

**MIEC** : Mixed Ionic Electronic Conducting .

**TPB** : Triple Phase Boundary.

**YSZ** : oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**EDS** : Spectroscopie à Dispersion d'Énergie.



# Introduction Générale

Beaucoup de domaines de la chimie moderne sont basés sur les oxydes métalliques mixtes dont les oxydes de type pérovskite en raison de leur grande stabilité, leur excellente activité d'oxydation, leur prix le moins cher. Ils ont diverses applications en raison de leurs propriétés électroniques, catalytiques, optiques et magnétiques. Les oxydes de type Pérovskite ont la formule générale  $ABO_3$  où A peut être un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, B peut être un métal de transition. Les ions métalliques au site A et/ou B peuvent être partiellement substitués par d'autres ions métalliques [1].

Les propriétés des oxydes type pérovskite  $ABO_3$  reliée à la nature des ions A et B et de leur état de valence. En générale, les ions du site A sont catalytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.) [2].

Les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours sur les matériaux de type pérovskite démontrent la richesse de cette famille. En effet, il existe de multiples combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations utilisés, on peut avoir des combinaisons I-V comme  $KNbO_3$ , II-IV comme  $SrCoO_3$  ou bien III-III comme  $LaCoO_3$ . D'autres combinaisons sont encore possibles en remplaçant l'oxygène par un autre anion comme S ou F.

Les pérovskites, ayant une formule générale  $ABO_3$ , sont intéressantes comme catalyseurs d'électrodes d'oxygène en raison de leur haute mobilité ionique. Par substitution partielle des cations A ou B, avec différence de valence, les défauts Ioniques ou des changements dans les états de valence de l'actif catalytique métal B peut

être induite dans la pérovskite influant sur son activité catalytique et la conductivité [3-4].

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, Co-précipitation, la technique hydrothermale et la sol-gel [5].

Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser par la méthode sol-gel et la caractérisation des oxydes mixtes de formule  $\text{LaCoO}_3$  par différentes techniques (IR, la voltammétrie cyclique).

Notre travail est composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre fait une brève présentation générale des pérovskites de type  $\text{ABO}_3$  ainsi que les propriétés physiques et électrochimiques.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des méthodes expérimentales de préparation des oxydes type pérovskites par voie solide et par voie humide qui comporte la technique sol-gel et la technique de la co-précipitation. On présente aussi la méthode de caractérisation utilisée (IR) et la voltammétrie cyclique comme une méthode d'étude de comportement électrochimique d'oxyde.
- Le troisième chapitre présente la synthèse de l'oxyde  $\text{LaCoO}_3$  Ainsi que la caractérisation des échantillons par l'analyse thermique (IR); avec une partie d'étude électrochimique des oxydes. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

En fin, une conclusion générale de ce travail qui rassemble le résumé des résultats obtenus.

## Références bibliographique

- [1] Abdelhakim Benaicha, synthèse et propriétés des oxydes  $\text{La Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra, (2018).
- [2] Haliouche Abdelhak, Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes  $\text{La Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ , mémoire de magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [3] O. Haas, F. Holzer, K. Muller, S. Muller, Fundamentals Technology and Applications John Wiley & Sons, Ltd., England, 2003.
- [4] L. Jorissen, J. Power Sources, Vol 155,23,2006.
- [5] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, Appl, Catal. A, Vol 245, 231, 2003.

*CHAPITRE I :*  
*ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

Dans ce chapitre nous présenterons des définitions générales sur les oxydes mixtes et les aspects de base sur les oxydes de type pérovskite. Ensuite nous donnerons les Propriétés physiques des pérovskites comme Supraconductivité Piézoélectricité ....etc

Enfin nous présenterons les applications des oxydes de type pérovskite ( $\text{LaCoO}_3$ ).

## I.1. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes qui contiennent plusieurs types de cations métalliques de différents états d'oxydations. Ces cations se combinent avec les ions oxydes  $\text{O}^{2-}$  donnant une structure cristallographique bien définie. Ainsi, les méthodes de préparations, la nature chimique, la composition chimique de ces oxydes ont une importance évidente.

La variation des propriétés physiques comme la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, avec des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux sont due aux ces cations. [1]

Ils existent trois familles des oxydes mixtes qui sont comme suit :

- **Les pérovskites** : cette famille contient des composés de formule  $\text{ABO}_3$  ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, par exemple :  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ .
- **Les spinelles** : cette famille contient des oxydes de formules  $\text{AB}_2\text{O}_4$  ou A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe encore deux formes de spinelles qui sont : spinelles formés des cations  $\text{A}^{+2}$  et  $\text{B}^{+3}$  cas de  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$  et spinelles formés des cations  $\text{A}^{+4}$  et  $\text{B}^{+2}$  ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ).
- **Les pyrophores** : cette famille contient des composés de formule  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  où A est un cation de degré d'oxydation +3 et B de degré d'oxydation +4, par exemple :  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . [2]

## I.2. Généralités sur la structure pérovskite

### I.2.1. Description générale de la structure pérovskite

Le terme pérovskite revient à l'année **1830** par le minéralogiste Gustav Rose à partir d'échantillons provenant de l'Oural ramenés par Lev Alexeïevitch Perovski ou ce composé à été associé au minéral  $\text{CaTiO}_3$  au départ .Par la suite, ce terme à été généralisé à un nombre extrêmement important de composés qui possèdent la même structure cristalline. [3]

La forme générale de la structure pérovskite est  $ABX_3$  qui rassemble à la structure de minéral d'origine ou l'anion X peut être :  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ , F, Cl<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup>.

Le tableau périodique ci- dessous donne les éléments qui occupent généralement les sites cationiques des sites A ou B. [4]

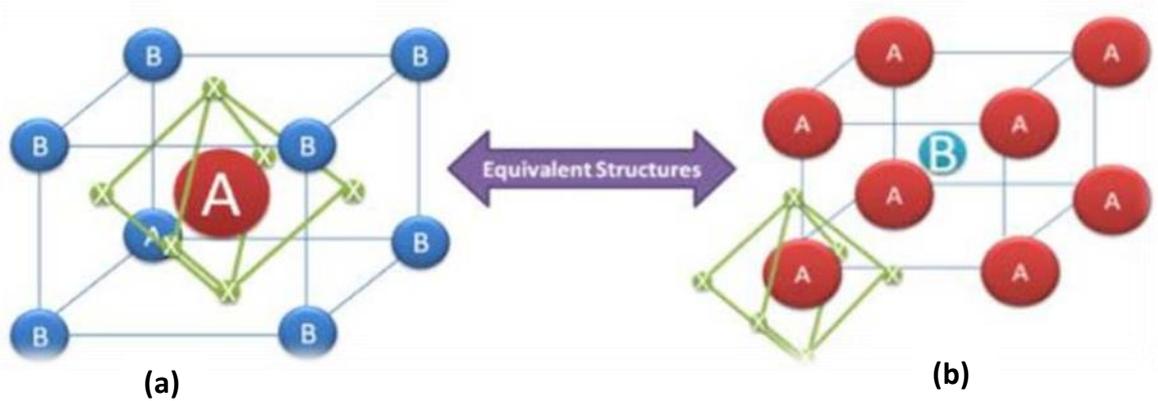
IA	A-Site Cation																0	
H	B-Site Cation																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII				IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Tc	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure I.1 : Tableau périodique montrant les éléments occupant les positions cationiques du site A ou B dans la structure pérovskite.

### I.2.2. La structure pérovskite idéale

Il existe de nombreuses façons de représenter la pérovskite; parmi eux, l'idéale qui considérait la plus simple. Sa maille consiste d'une seule molécule  $ABO_3$  où **A** représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (par exemple : Ba, Pb, Sr, K...) et **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, Zr, Ta, ...) et **O** qui est l'ion d'oxygène. La structure pérovskite idéale est caractérisée par une maille cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  où les atomes **A** occupent les sommets de la maille, les atomes **B** occupent le centre et les atomes d'oxygène occupent les centres des faces. [5]

En fonction du choix de l'origine, deux façons équivalentes de présenter une structure pérovskite idéale ont été utilisées. La figure I.2 (a) représente la première façon où **A** se trouve à l'origine, dans la position  $(0, 0, 0)$ , **B** se trouve au centre du cube, dans la position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position  $(0, 0, \frac{1}{2})$ . La Figure I.2 (b) représente la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , ce qui amène **A** à occuper la position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , **B** la position  $(0, 0, 0)$  et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . [6]



**Figure I.2 :** Représentation de la structure pérovskite cubique  $ABO_3$ .

Ils existent deux types de pérovskite grâce à la fonction de positionnement en sites **A** et **B**

qu'ils sont :

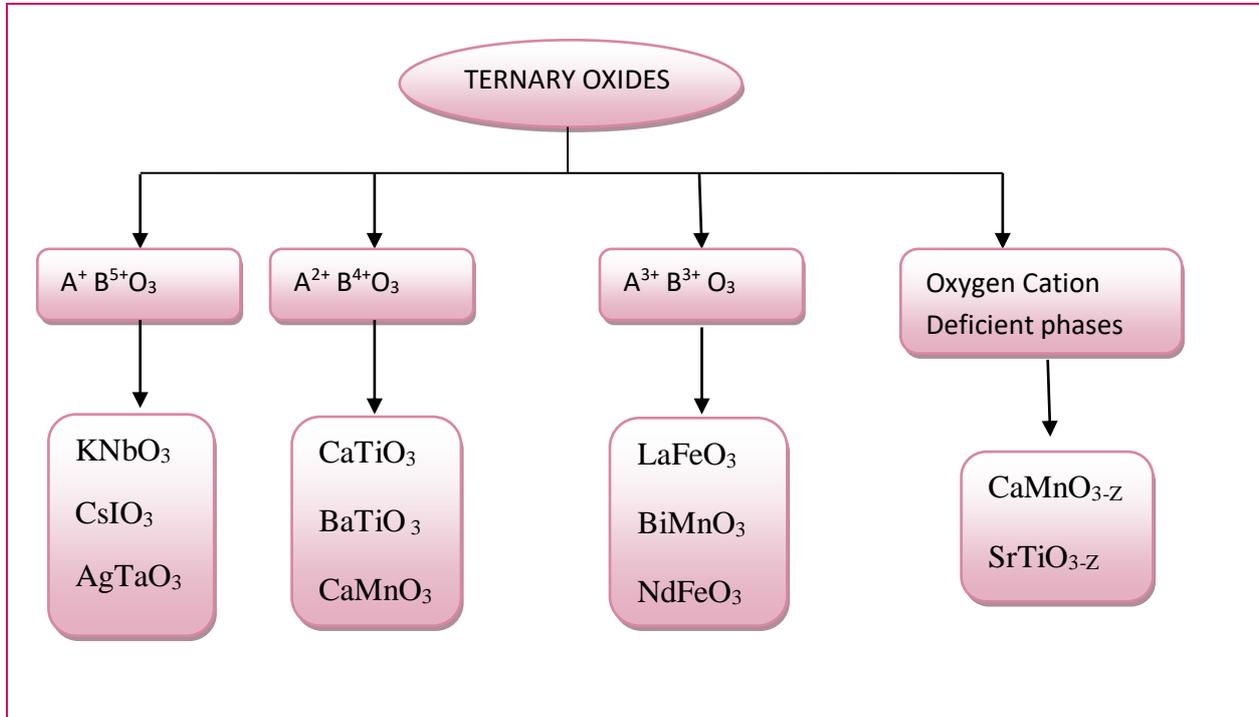
- **Les pérovskites simples :** sont des pérovskites dont les sites A et B sont occupés d'un seul type d'ions:  $PbTiO_3$ ,  $KNbO_3$ .
- **Les pérovskites complexes :** sont des pérovskites dont les sites A ou B sont occupés par deux ou plusieurs ions différents comme :  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ ,  $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$ . [7]

### I.2.3. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Les systèmes de pérovskite peuvent cristalliser dans une variété de compositions. Il peut avoir des combinaisons différentes de cations comme  $A^+ B^{5+}$ ,  $A^{2+}$ ,  $B^{4+}$ ,  $A^{3+}$ ,  $B^{3+}$  et une

multitude de compositions de défauts dans  $ABX_3$  systèmes. La somme des états de valence des cations A et B

doit être égale à +6 pour préserver la neutralité électrique. La Figure I.3 représente l'organigramme avec des exemples illustrant ce concept. [4]



**Figure I.3 :** Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite.

#### I.2.4. Facteurs de stabilité de la structure pérovskite

Dans la structure pérovskite idéale, les octaèdres  $BO_6$  forment un réseau 3D non déformé. La structure cristalline peut voir sa symétrie abaissée ou bien être distordue suivant la nature des cations A et B. Deux facteurs influent essentiellement sur la stabilité de la structure pérovskite : l'ionicité des liaisons anion-cation et le facteur de tolérance de Goldschmidt. [8]

##### I.2.4.1. Ionicité des liaisons anions-cations

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling [9] :

$$\delta = \chi_{A-O} + \chi_{B-O} / 2 \quad (\text{I.1})$$

Où :  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  représentent les différences d'électronégativité entre A et O d'une part et B et O d'autre part.

### I.2.4. 2. Facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t$ )

Le facteur de **Goldschmidt** [8], permet de quantifier et d'expliquer d'une manière globale la compacité, la stabilité, l'existence des distorsions dans la structure pérovskite ainsi que la stabilité de la structure cristalline pour différentes valeurs relatives des rayons ioniques.

Ce facteur de tolérance ( $t$ ) est exprimé par la relation suivante :

$$(\mathbf{R}_A + \mathbf{R}_O) = t \sqrt{2}(\mathbf{R}_B + \mathbf{R}_O) \quad (\text{I.2})$$

$R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  représentent, respectivement, les rayons ioniques des cations A, B et de l'ion oxygène.

Normalement, dans la structure pérovskite cubique idéale  $t$  vaut 1. Ainsi, tout écart à cette valeur implique une déformation de la maille. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

$0.75 < t < 1.06$ pérovskite				
$t < 0.75$ <b>Ilménite</b>	$0.75 < t < 0.99$	$0.75 < t < 0.99$	$0.75 < t < 0.99$	$t > 1.06$
	Distorsion	Distorsion	<b>Cubique</b>	<b>Hexagonal</b>
	<b>orthorombique</b>	<b>Rhomboédrique</b>	( $\text{SrTiO}_3$ , $\text{BaZrO}_3$ )	( $\text{BaTiO}_3$ , $\text{NaNbO}_3$ )
	( $\text{CaTiO}_3$ , $\text{GdFeO}_3$ )	( $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , $\text{BiFeO}_3$ )		

**Tableau I.1 :** Evolution des structures cristallines en fonction de  $t$  [10].

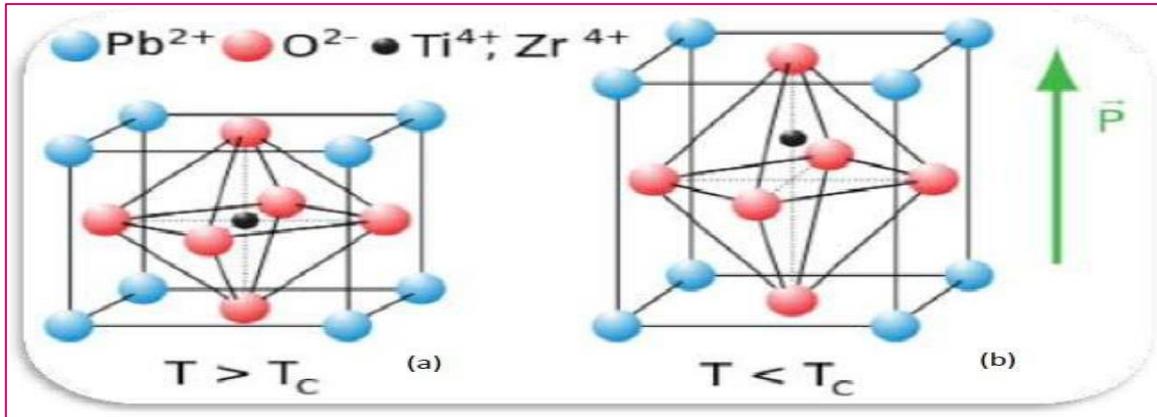
En pratique, il est assez rare de trouver un matériau présentant la structure pérovskite idéale cubique. Celle-ci est le plus souvent distordue suite à une déformation vers une nouvelle symétrie du réseau cristallin (décentrage du cation B, changement de paramètre de maille...) ou une rotation des octaèdres  $\text{BO}_6$ . [11]

## I.3. Types de Pérovskite

### I.3.1. Pérovskite tétragonale

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

2.00 Å et une plus longue à 2.17 Å). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 Å, quatre à 2.83 Å et quatre autres à 2.88 Å.



**Figure I.4 :** (a) pérovskites cubique, (b) pérovskite tétragonale orientation [001].

Dans l'iso-type  $\text{PbTiO}_3$ , les polyèdres  $\text{TiO}_6$  sont plus tordus que dans  $\text{BaTiO}_3$ , cela peut être lié à la plus grande puissance de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation. [12]

### I.3.2. Pérovskite Rhomboédrique

La maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédrique  $\alpha = 90^\circ$  ou  $\alpha = 60^\circ$ , les anions sont déplacées comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha = 60^\circ$ . Les exemples types d'une pérovskite à structure rhomboédrique sont ;  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$  (Figure I.8) [13].

$\text{LaCoO}_3$  a la structure rhomboédrique à température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes 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. Au-dessus de  $937^\circ\text{C}$  une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace  $R3$  est maintenu mais l'angle change abruptement de  $60.4$  à  $60.0^\circ$  [14].

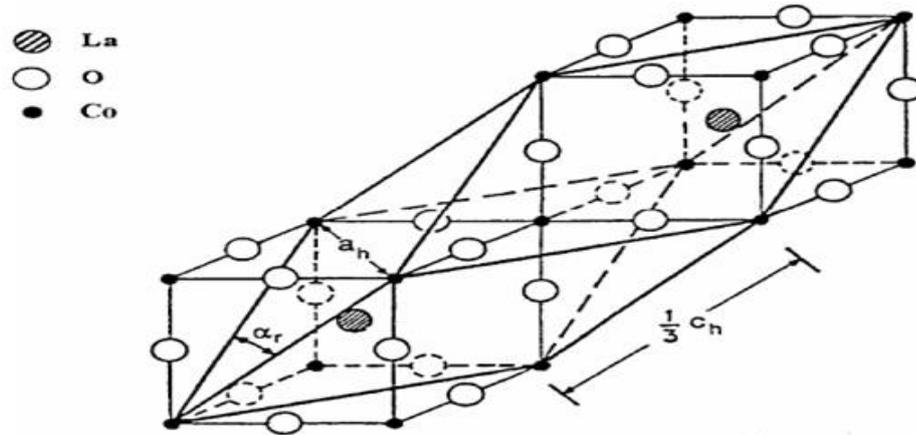


Figure I.5 : Maille rhomboédrique de l'oxyde mixte **LaCoO<sub>3</sub>**.

### I.3.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure  $\text{GdFeO}_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites Orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est  $\text{Pbnm}$  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  $c \sim 2a$  [15].

Dans cette structure les octaèdres de  $\text{FeO}_6$  sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre  $\text{GdO}_{12}$  est sévèrement distordu, montrant des coordinations. D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont  $\text{NaUO}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$  et un grand nombre de composés de lanthanide de type  $\text{LnCrO}_3$ ,  $\text{LnGaO}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{LnRhO}_3$ , ...etc.

### I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ( $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiScO}_3$ ) monocliniques ou ( $\text{AgCuF}_3$ ,  $\text{CsPbI}_3$ ,  $+\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$ , etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup des cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type  $\text{GdFeO}_3$  ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo-maille monoclinique avec  $a \sim b \sim a'$  et  $\beta \sim 90^\circ$  [16].

### I.3.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes pour les

propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

*Rhomboédrique* ↔ *orthorhombique* ↔ *tétraogonale* ↔ *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 [17].

#### **I.4. Propriétés des pérovskites**

Ces dernières années, les matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants en raison de la structure cristalline particulière qui influe sur les propriétés physiques, tels que la ferroélectricité, diélectrique, piézoélectrique, magnétorésistance, supraconductivité, l'activité catalytique et photo catalytique.

##### **I.4.1. Propriétés électriques des pérovskites**

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique). Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

##### **I.4.2. Propriétés catalytiques des pérovskites**

Les pérovskites ont été largement étudiées ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [18], notamment, comme des électro catalyseurs dans les piles à combustibles [19]. Plusieurs études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalin [20,21]. Elles ont révélé un comportement électro catalytique très important vis-à-vis de dégagement et de la réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Notons que ces travaux ont signalé que l'activité catalytique des pérovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes.

### I.4.3. Propriétés photo catalytique des pérovskites

Les oxydes pérovskites parmi les nombreux matériaux photo catalytiques qui se sont révélés très prometteurs et efficaces comme photo catalyseurs sous irradiation de la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influe fortement sur la séparation des porteurs de charge photogénèses. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur les matériaux de pérovskites tels que les titanates [22,23], les tantalites [24,25], les pérovskites à base de vanadium et de niobium [26,27], et les ferrites [28] ont montré une excellente activité photo catalytique sous irradiation UV-Vis.

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

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils a micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide Elles sont supraconductrices a des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux très promoteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. Pour cette raison A.Reller et T. Williams les ont appelé «**les caméléons chimiques Pérovskites-chemical chameleons**»[29].

#### I.5.1. Piles à combustible

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

- ✓ elles polluent peu
- ✓ elles sont silencieuses

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

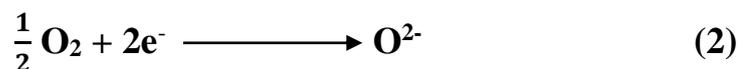
### I.5.2. Les conducteurs

Les matériaux conducteurs électroniques ou essentiellement électroniques utilisés comme cathode de pile SOFC sont des pérovskites formulées  $ABO_3$  où A est généralement une terre rare et B un métal de transition. Les SOFC sont en réalité des objets relevant d'une technologie extrêmement délicate. La raison de cette complication réside dans l'assemblage et le fonctionnement dans des conditions physico-chimiques et thermiques extrêmes d'un électrolyte compact, d'électrodes poreuses et de matériaux d'interconnexion. La plupart des phases solides présentent une conductivité électrique mesurable à température ordinaire, même en l'absence d'un champ électrique élevé. Suivant la nature, la concentration des porteurs de charges et la structure du réseau, cette conductivité s'échelonne à température ordinaire, entre des valeurs très faibles ( $10\text{-}15 \text{ S.m}^{-1}$ ) dans le cas des métaux. On peut distinguer trois types de conducteurs, suivant que le transport du courant est assuré de manière prédominante :

- Par des électrons: conducteurs électroniques (métaux, semi-conducteurs, Supraconducteurs)
- Par des atomes chargés: conducteurs ioniques, ou à la fois avec des contributions de même ordre de grandeur.
- Par des électrons et des atomes chargés: conducteurs mixtes.

#### I.5.2.1. La réduction de l'oxygène

La cathode de pile à combustible (SOFC) ; est le siège de la réduction de l'oxygène ; selon la réaction suivante :



Donc elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions  $\text{O}^{2-}$  grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons

de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux sont appelés point triple ou triple contact (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais). Ce processus est schématisé sur la figure I.9. Et peut-être résumé par la réaction (4) selon la notation de Kröger et Vink.



Où  $\text{V}''_{\text{O}}$  représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte et  $\text{o}$  un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

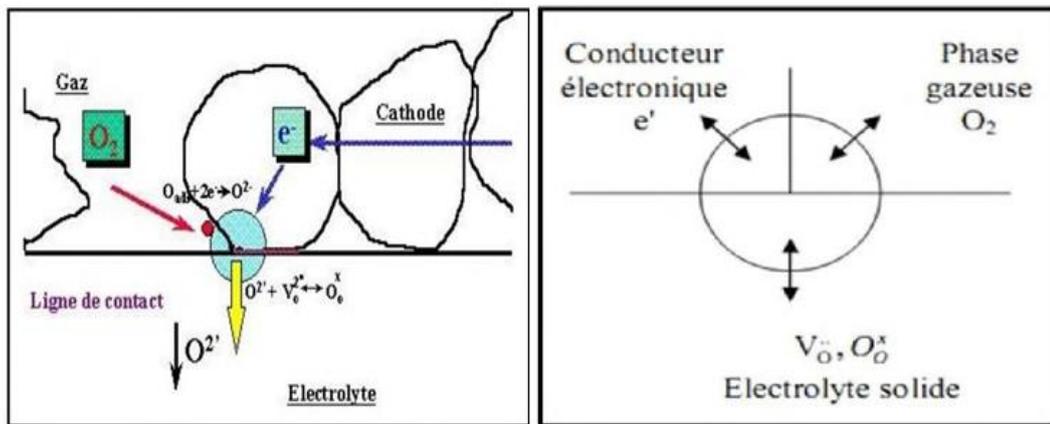
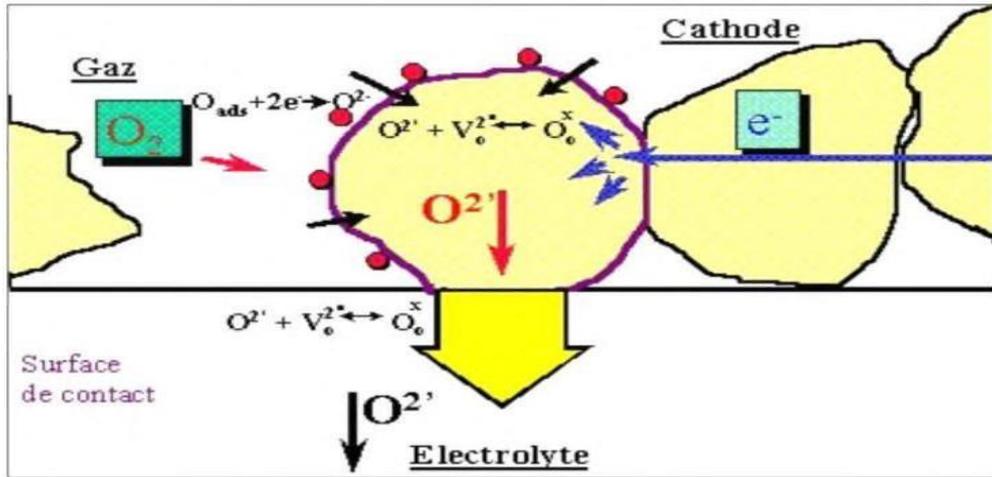


Figure I.6: Point triple (TPB).

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer les mécanismes de diffusion des oxygènes dans les composés stœchiométriques et sur-stœchiométriques en oxygène [30,31].

**I.5.2.2. Matériaux d'électrode à conducteurs mixtes**

Ainsi que détaillé à la figure I.6, la présence simultanée de l'oxygène de la phase gazeuse, des électrons de la cathode et des lacunes d'oxygène de l'électrolyte limitent la surface de la zone réactionnelle. Une amélioration possible consiste à utiliser une cathode conductrice mixte, c'est-à dire à la fois conductrice électronique et ionique (Mixed Ionic Electronic Conducting, MIEC), permettant de délocaliser la réduction de l'oxygène sur toute la surface de la cathode et ainsi de diminuer les surtensions des électrodes (figure I.7).



**Figure I.7:** Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs Mixtes

En effet, les ions formés peuvent migrer à travers la cathode jusqu'à l'électrolyte. Cela implique que le matériau de cathode soit non seulement un bon conducteur électronique, mais aussi un bon conducteur ionique et qu'il possède de bonnes propriétés électro catalytiques vis à vis de la réduction de l'oxygène. Celles-ci sont caractérisées par le coefficient d'échange des surfaces ( $k$ ). La plupart des études concernant les conducteurs mixtes portent sur les oxydes de type pérovskite formulés  $ABO_3$ . Les cations en site A appartiennent à la famille des terres rares (lanthane, gadolinium, praséodyme, néodyme, samarium ou cérium). Les cations en site B sont des métaux de transition (Chrome, manganèse ou cobalt, etc.). Les matériaux les plus couramment rencontrés sont du type  $LaCO_{3,\delta}$ . Récemment, de nouveaux matériaux des structures pérovskite.

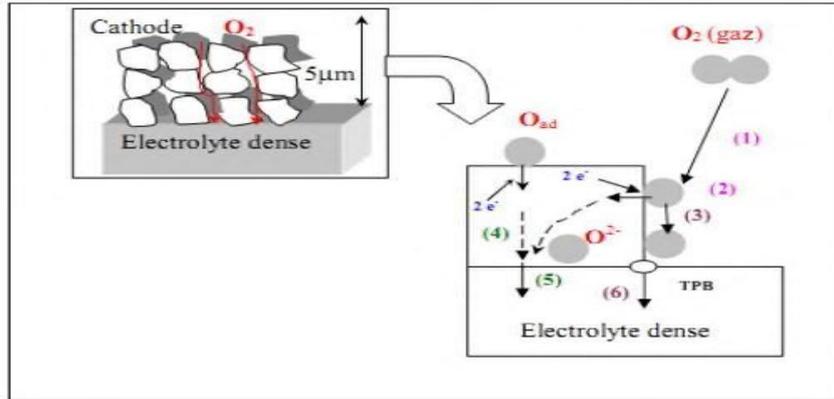
### I.5.2.3. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène

Par ailleurs, la conductivité ionique peut être améliorée par l'existence d'une sur stœchiométrie en oxygène [32].

La réaction électrochimique globale qui se produit à la cathode d'une pile SOFC est la réduction de l'oxygène :



Elle peut être décomposée en plusieurs étapes, les principales étant schématiquement représentées à la figure I.8 [33]. Il est à noter immédiatement que l'existence de toutes ces étapes n'est pas totalement démontrée à ce jour.



**Figure I.8:** Représentation schématique de la réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2,3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2,4 et 5).

- 1-diffusion de molécules gazeuses  $O_2$
- 2- adsorption, dissociation, réduction d' $O_2$  et insertion des ions dans la cathode
- 3- diffusion en surface de l'oxygène adsorbé
- 4- diffusion à cœur des ions
- 5- transfert des ions de la cathode vers l'électrolyte
- 6- incorporation dans l'électrolyte de **l'oxygène** adsorbé via le point triple TPB.

Selon le type de matériau utilisé, c'est-à-dire selon sa composition chimique et, de ce fait, selon ses propriétés de transport (matériau conducteur électronique pur ou conducteur mixte électronique et ionique), certaines des étapes précédentes sont privilégiées :

- Pour un conducteur essentiellement électronique, elles peuvent être résumées de la manière suivante [34] :

Étape n°1: diffusion de  $O_2$  dans la phase gazeuse ou à l'intérieur des pores de la cathode.

Étape n°2: adsorption moléculaire ou dissociative de l'oxygène à la surface de l'électrode.

Étape n°3: diffusion de l'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode jusqu'à la ligne de triple contact cathode / électrolyte /gaz.

Étape n°6: réduction et insertion de l'oxygène au niveau du point du triple contact, diffusion des ions dans l'électrolyte.

- Pour un conducteur mixte, les étapes élémentaires sont :

Étape n°1: diffusion de  $O_2$  dans la phase gazeuse ou à l'intérieure des pores de la cathode

Étape n°2: adsorption de l'oxygène à la surface du matériau de cathode, dissociation et réduction en à l'aide des  $e^-$  provenant de

Étape n°4: diffusion de l'ion Au Sein du matériau de cathode

Étape n°5: transfert des de la cathode vers l'électrolyte.

Dans le cas des matériaux conducteurs électroniques, la réduction ne peut avoir lieu qu'au point de contact gaz/électrolyte/cathode (TPB). L'ensemble de ces points forme "la ligne de triples contacts" où les électrons issus de la cathode, les sites lacunaires de l'électrolyte et les molécules d'oxygène gazeux peuvent réagir.

Dans le cas des matériaux conducteurs mixtes, les électrons et les molécules d'oxygène peuvent réagir sur toute la surface des grains de la cathode. Le matériau étant conducteur des ions, ceux-ci peuvent migrer vers l'électrolyte, puis s'insérer dans ses lacunes. Ce sont des électrodes dites à double interface ou à diffusion interne (ID). Cette situation est largement plus favorable du point de vue cinétique.

**Tableau I.2 :** Propriétés physique de certains composés présentant la structure de type pérovskite [35].

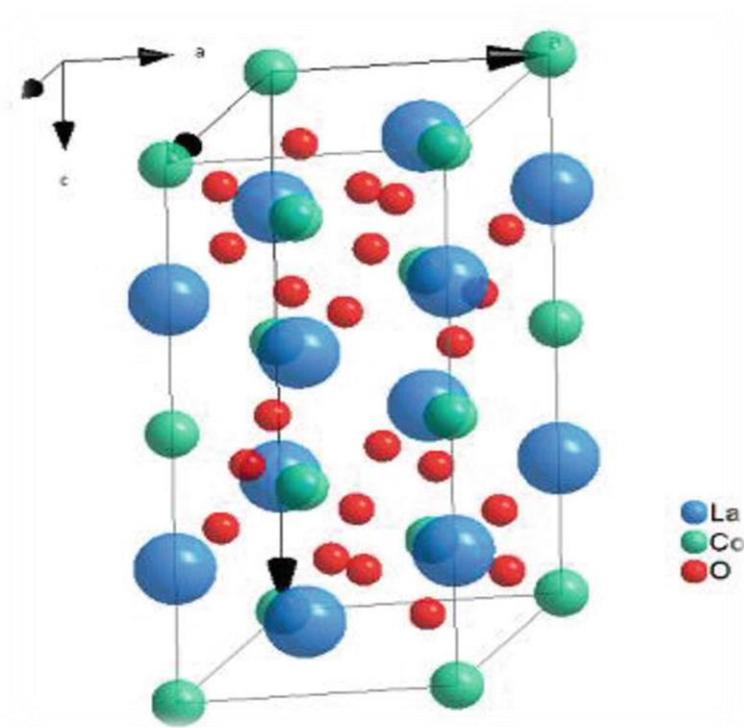
Composition	Propriété physique	Application
$\text{CaTiO}_3$	Diélectricité	Micro-onde
$\text{BaTiO}_3$	Ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles
$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	Piézo-électricité	Sondes
$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$	Semi-conducteur	Semi-conducteur
$\text{Y}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{CuO}_{3-\delta}$	Super-conducteur	Détecteurs des signaux magnétiques
$(\text{Ln}, \text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$	Conducteur mixte ionique et électronique	Diffusion de gaz membranes
$\text{BaInO}_{2.5}$	Conducteur ionique	Electrolyte en piles a combustible
$\text{AMnO}_{3-\delta}$	Magnéto résistance géante	Têtes de lecteur pour des disques durs

## I.6. Structure du $\text{LaCoO}_3$

L'oxyde de type pérovskite de cobaltite de lanthane ( $\text{LaCoO}_3$ ) est un matériau céramique conducteur important qui trouve un large éventail d'applications techniques. Les propriétés physiques et chimiques du matériau de poudre d'oxyde de cobalt de lanthane final obtenu dépendent fortement du procédé de préparation. Compte tenu de ces considérations, nous concentrons notre recherche sur le processus de réaction à l'état solide. La caractérisation du matériau d'oxyde de cobalt de lanthane préparé a été étudiée en utilisant la diffractométrie des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (MEB), la thermogravimétrie-calorimétrie à balayage différentiel (TG-DSC) et les propriétés de conduction. Suite aux résultats expérimentaux, on peut conclure qu'avec une amélioration appropriée, le processus de réaction à l'état solide peut également fournir une méthode de préparation efficace pour la poudre de  $\text{LaCoO}_3$  de type pérovskite. Il est important de mentionner que nous avons examiné les aspects pour produire à nouveau la même chose, ce qui a montré une reproductibilité constante des propriétés de la poudre d'un lot à l'autre. C'est un facteur clé pour surmonter une commercialisation réussie du développement de nouveaux matériaux de synthèse [36].

Le cobalt Co cation un métal de transition de plus petite taille que le cation La, est responsable de l'activité catalytique. Dans ses composés, le cobalt présente presque toujours un état d'oxydation +2 ou +3, bien que les états +4, +1, 0 et -1 soient également connus. Les électrons externes de l'élément sont soit dans la sous-couche 3d ou 4s. La chimie du cobalt est dominée par le comportement des électrons 3D. L'état d'oxydation du Co contribue à l'activité catalytique de  $\text{LaCoO}_3$  pour les REL qui peut être associée à l'état d'oxydation du  $\text{Co}^{3+}$ . Les sites actifs  $\text{Co}^{3+}$  par absorption de  $\text{HO}^-$  peuvent agir comme réactifs pour les REL. L'électro catalyse à température ambiante, en corrélation avec la structure électronique fondamentale, n'est pas encore totalement élucidée. Pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec la bande interdite de 1,9 eV et  $\text{LaCoO}_3$  avec environ 0,8 eV, la résistivité est de 104 et 10  $\Omega$  cm, respectivement.

La structure cristalline de  $\text{LaCoO}_3$  comme le montre la figure **I.9** Les atomes La en bleu, aux coins; Atomes O en rouge au centre du visage et les atomes de Co en vert au centre du réseau est un rhomboèdre ayant une symétrie  $R3c$  à température ambiante. Celle-ci est considérée comme la plus stable: structure  $\text{LaCoO}_3$  jusqu'à environ 1698 K lorsque le cristal est cubique [37].

Figure I.9: La structure cristalline de  $\text{LaCoO}_3$ 

Références Bibliographiques

- [1] Benaïcha A. Synthèse et propriétés des oxydes  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ . Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra(2018).
- [2] Djenhi R, Chouikh, F. Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddelsohden-Popper  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  en vue de les utiliser comme electrocatalyseur. Mémoire de Magister, Université de Jijel (2007).
- [3] Marlec, F. Nouveaux matériaux pérovskites ferroélectriques: céramiques et couches minces issues de la solution solide  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_x\text{O}_7)_{100-x} (\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ . Thèse de doctorat, université de Rennes1 (2018).
- [4] Viswanathan, B., Suryakumar, V.S., Venugopal, B., Roshna, S., & Hariprasad, N. Perovskite Materials-An introduction. National centre for Catalysis Research Department Of Chemistry Indian Institute of Technology Madras (2019).
- [5] O. Ben Mya. Synthèse et Caractérisation de la pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ . Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra(2015).
- [6] Perca, C. Structure cristalline et magnétique de pérovskites  $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$  (où  $d=0$  et  $0.5$ ). Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI(2005).
- [7] Adaïka, K. Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes.  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ . Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra(2015).
- [8] V. M. Goldschmit, *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927).
- [9] Pauling, *The nature of chemical bonds*. Cornell University Press, New-York, p. 267 (1967).
- [10] Philipp, J.B., et al. Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite  $\text{A}_2\text{CrWO}_6$  (A=Sr, Ba, and Ca). *Physical Review B*. 68 (14) (2003) p. 144431
- [11] J.B. Goodenough, J.L., *Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related Compounds*. Landolt-Bornstein Tabellen Serie III/4a, Springer- Verlag,, Berlin, (1970).
- [12] M.T. Tlili, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, M.A. Valente, E.K. Hlil, *Materials Characterization* 62 (2011) 243.
- [13] W.H. Bragg, *Phil.Mag*, Ishikawa, *Math.Phys.Soc*, 8, p199. (1915).
- [14] P.M. Raccach, J.B. Goodenough, *Phys.Rev.* 155-932. (1967).
- [15] J. Deisenhofer, D. Braak, H-K A. rug von Nidda, J. Hemberger, RM. Eremina, V A. Ivanshin, AM. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, Kimura T and Tokura Y. *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005). 257202

- [16] Lioz Etgar, Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology (2016).
- [17] C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang, *J. Power Sources* 241(2013) 225.
- [18] W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, *J. Catal.* 344 (2016) 578.
- [19] R. K. Nath, M. F. M. Zain, and A. A. H. Kadhum, *Adv. Nat. Appl. Sci.* 6 (2012) 1030.
- [20] L. Ni, M. Tanabe, and H. Irie, *Chem. Commun.* 49 (2013) 10094.
- [21] X. Liu, J. Lv, S. Wang, X. Li, J. Lang, Y. Su, Z. Chai, and X. Wang, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 894.
- [22] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy* 32 (2007) 2269.
- [23] Y. Sang, L. Kuai, C. Chen, Z. Fang, and B. Geng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6(2014) 5061.
- [24] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, *Int. J. Hydrog. Energy* 35(2010) 12161.
- [25] Y.-N. Feng, H.-C. Wang, Y.-D. Luo, Y. Shen, and Y.-H. Lin, Ferromagnetic and Photocatalytic Behaviors Observed in Ca-Doped BiFeO<sub>3</sub> Nanofibres. *Journal of Applied Physics* 113(2013) 146101.
- [26] D. Q. Fei, T. Hudaya, and A. A. Adesina, *Catal. Commun.* 6 (2005) 253.
- [27] M. Misono, in *Stud. Surf. Sci. Catal.* Elsevier (2013) 97–155.
- [28] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures.
- [29] Reller, T. Williams, ((Perovskites-chemical chameleon = Pérovskites – caméléonschimiques)), *Chemistry in Britain*, 1227-1230 25[12] (1989).
- [30] J.E.H. Sansom, L. Hildebrandt et P.R. Slater, *Ionics* 8-155.(2002).
- [31] J.E.H. Samson, J.R. Tolchard, P.R. Slater et M.S. Islam, *Solid State Ionics* 167-17. (2004).
- [32] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara et Y. Takita, *Solid State Ionics* 31-136.(2000).
- [33] Ivers-Tiffée, E., Weber, A. and Herbstritt, D, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21,1805-1811.(2001).

[34] Steele; B.C.H.; Solid State Ionics 94,239-248.(1997).

[35] R.Eoherre, perovskites de manganèse nanométriques: vers des applications biomédicales, these doctorat, Université Bordeaux I, (2010).

[36] A. Manzak, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.86260.

[37] Stanica. E Cobaltite de lanthane de type pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ : aspects de la voie de traitement vers des applications pratiques 86260 , ( 2018 )

*CHAPITRE II :*

*METHODE DE SYNTHÈSE ET  
CARACTÉRISATION*

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation et parmi elles, celles que j'ai utilisées dans ce travail, en deuxième lieu aux techniques de caractérisation.

## **II.1 Méthodes de préparation des oxydes mixte**

Dans la préparation des oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore, etc.), différentes méthodes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques sont utilisées. Les propriétés de ces oxydes dépendent du mode et des conditions de préparation, ainsi que de la température de synthèse. Le but est également d'augmenter leurs surfaces spécifiques par effet géométrique, ce qui leur confère une plus grande activité catalytique. Différents procédés de synthèse d'oxydes mixtes sont connus: par voie solide, ou par voie liquide comme la méthode sol-gel, la Co-précipitation, la combustion, la microémulsion, l'hydrolyse à la flamme, etc.

### **II.1.1. La méthode céramique**

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle reste utilisée, pour les préparations industrielles [1] du fait de sa simplicité et de son large domaine d'application. Elle consiste à broyer une quantité stœchiométrique de composés solides, en général des oxydes ou des carbonates métalliques, puis à calciner le produit obtenu à la température de cristallisation. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyage et de traitements thermiques seront nombreuses. Le faible coût des matières premières ainsi que la simplicité de cette méthode sont ses deux principaux avantages. Cependant, le grand coût énergétique, l'hétérogénéité ainsi que les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent l'utilisation de cette méthode. [2]

### **II.1.2. Méthode Sol-Gel**

#### **II.1.2.1. GENERALITE**

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température.

Le vocable « sol-gel » traduit le passage d'un état appelé « *sol* » à un autre état de la matière appelé « *gel* ». Selon la voie considérée, le système physico-chimique est différent et nécessite d'être explicité :

Un « *sol colloïdal* » est une dispersion stable de particules dans un solvant. Afin que les particules solides restent dispersées, il est nécessaire que leur taille soit suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (Van-der-Waals, forces browniennes...) puissent surpasser les forces de sédimentation telles que la gravité. Les particules sont dites colloïdales si elles n'excèdent pas 100 nm.

Un « *sol polymérique* » est une dispersion homogène de précurseurs organométalliques polymérisés ou non.

Un « *gel* » est un réseau solide, amorphe et tridimensionnel de macromolécules gorgé de solvant et contenant des pores submicrométriques. Si les particules sont reliées par des forces physiques, le gel d'agrégats ramifiés est dit « *colloïdal* », et si la cohésion est due à des liaisons chimiques, le gel est appelé « *polymérique* » [3].

### II.1.2.2. Le principe de la méthode sol-gel

A priori, la méthode sol-gel est très simple, correspondant à l'abréviation «solution- gélification», utilisée par les chimistes dans la fabrication d'un matériau polymérique (polymérisation). Cette polymérisation est basée sur la transformation en phase solide d'une solution liquide contenant des précurseurs.

#### ► Le précurseur

Le précurseur est considéré comme un réactif chimique permettant d'amorcer la réaction: c'est soit un alcool (formule alcool  $M(OR)_n$ : où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupement alkyle organique ( $C_n H_{n-1}$ ) ou un sel métallique. Il existe deux façons de la synthétise sol-gel qui sont:

#### ➤ Voie inorganique ou colloïdale

Construit à partir d'une solution aqueuse de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures). Cette voie est peu coûteuse mais difficile à contrôler, elle est donc rarement utilisée. Par conséquent, c'est la méthode préférée pour obtenir des matériaux céramiques.

#### ➤ Voie métallo-organique ou polymérique

Obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Ce chemin est relativement coûteux mais permet d'un contrôle assez facile de la taille des particules (La granulométrie) [4].

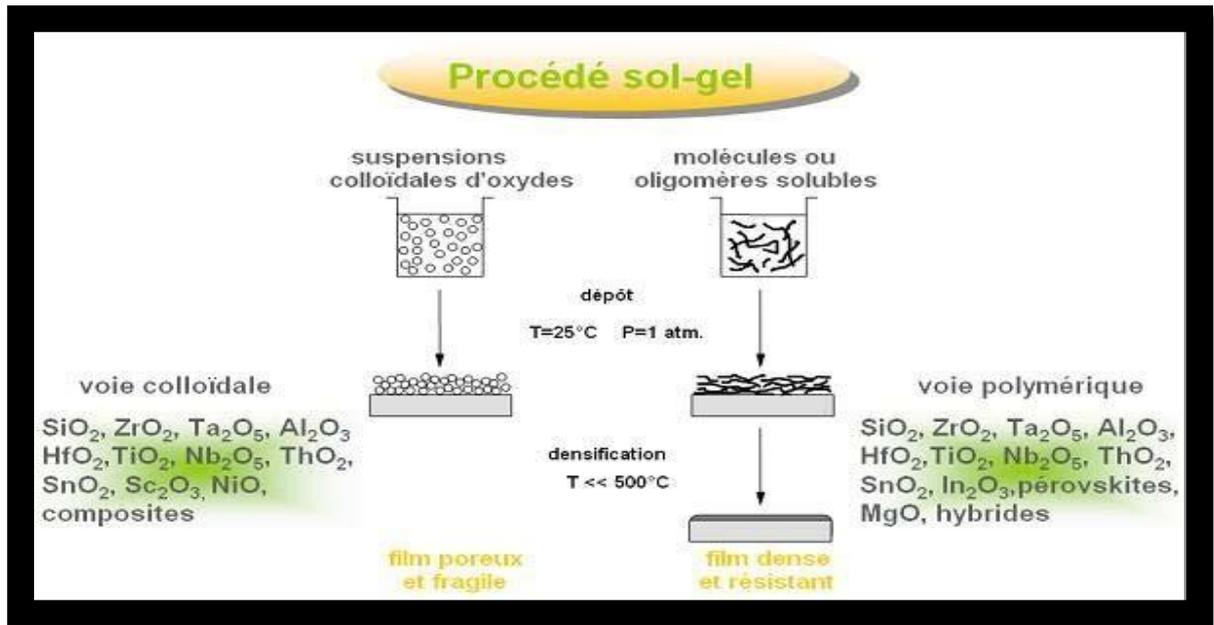


Figure II.1 : Le procédé sol-gel [4].

### II.1.2.3. Les étapes de la réaction Sol-Gel

La préparation des matériaux par voie sol-gel au laboratoire doit passer par les étapes suivantes (**figure II.1**) :

- Formation d'un sol : mise en solution des précurseurs de base
- Gélification
- Formation d'un xérogel par le séchage

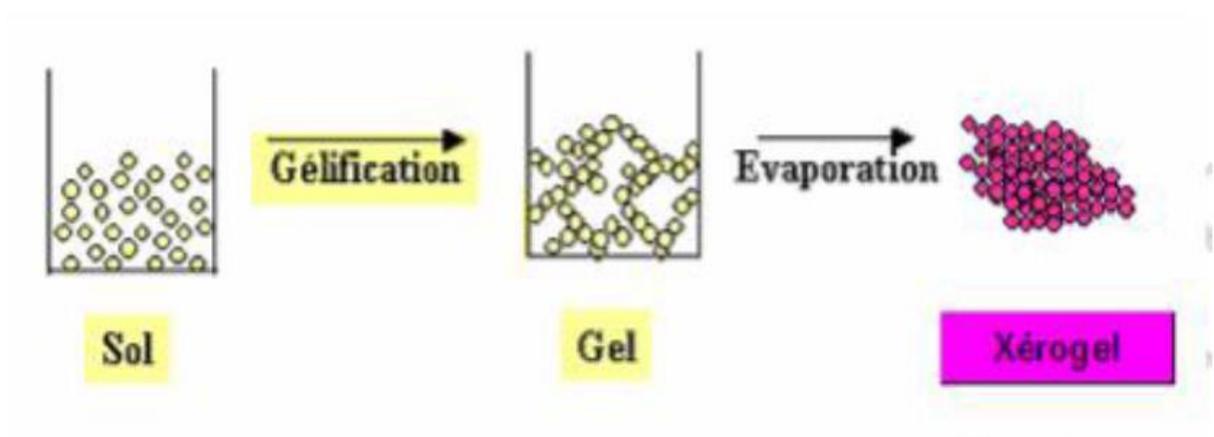


Figure II.2. Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel [4].

Afin d'obtenir une poudre cristallisée, le xérogel doit passer au traitement thermique [5,6].

#### II.1.2.4. Le xérogel et l'aérogel

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées pour la transition gel-poudre amorphe (**Figure II.2**).

- Le gel peut être séché dans des conditions douces. Il durcit en se compactant : c'est un xérogel (formation des verres et céramiques denses).
- Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est l'aérogel.

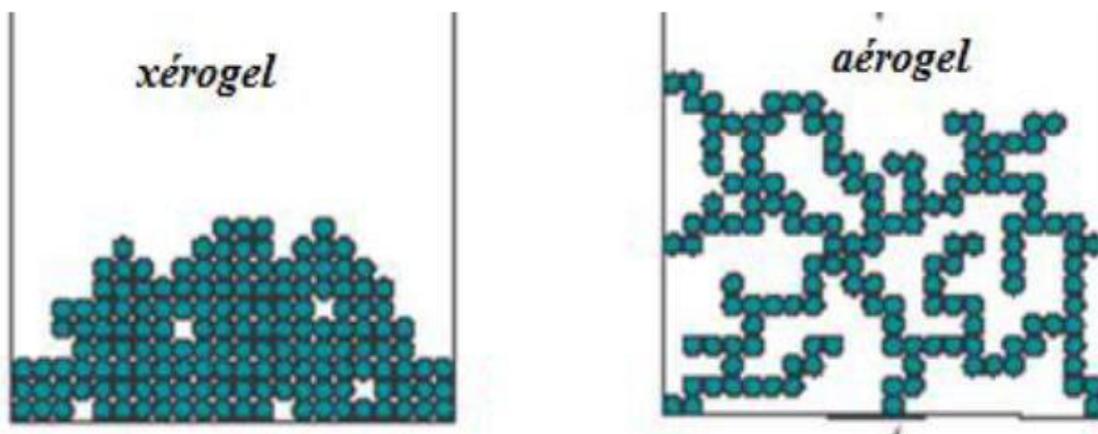


Figure II.3. Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel.

#### II.1.2.5. Catégories du procédé sol-gel

Les procédés de synthèse par voie sol-gel sont classés en deux catégories : la voie Polymère et la voie alcoxyde.

##### a) Matières premières

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1  $\mu\text{m}$ ), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

### b) Mélange, Broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stoechiométriques prévues par l'équation de réaction.

### c) Calcination

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de **diffusion** en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau. [7].

#### II.1.2.6. Les paramètres influençant la synthèse sol-gel sont : [8]

- ✓ la nature du métal (coordinence, charge)
- ✓ la nature du solvant
- ✓ la nature de l'atmosphère réactionnelle
- ✓ la catalyse acido-basique
- ✓ la température de réaction
- ✓ le temps de réaction

#### • Influence de l'eau

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide, et d'un ordre zéro (donc indépendante) sous catalyse basique [7].

D'autres études [9]. Ont confirmé que la concentration en eau a effectivement un effet sur la cinétique du procédé sol-gel, sous catalyse acide. Le temps de gel diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite.

#### II.1.3. La méthode de Co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [10].

Cette méthode est la plus ancienne dans les techniques de préparation des oxydes (pérovskites) par voie chimique. La co-précipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau.

Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de Hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Une fois séché, le précipité amorphe est ensuite calciné jusqu'à obtention de la phase pérovskite. Cette méthode permet l'obtention de cristaux très fins.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la Co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la Co-précipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules.

Les paramètres suivants ont une grande importance :

- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique
- Contrôle de la température ambiante [11].

#### II.1.4 La comparaison entre ces méthodes

Les méthodes présentées permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une utilisation en catalyse. Le tableau 4 reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode [12].

**Tableau II.1 : Etude comparative des différentes méthodes de synthèse**

Méthode	Avantages	Inconvénients
Voie solide	Surface élevées. Structure à basse T	Contamination. Stabilité thermique.
Sol-Gel	Flexible, dispersion homogène technologie mature	Solvant. Résidus carbonés
Co précipitation	Forte surfaces. Faible contamination C. Stabilité thermique.	Solvants. Méthode dépendant de la pérovskite

Toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la pérovskite préparée, et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent aussi des facteurs importants

## II.2. Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Dans ce qui suit nous allons rappeler les principes de fonctionnement de quelques méthodes en indiquant les conditions de mesure pour chaque méthode.

### II.2.1. Diffraction des rayons X

Les techniques de diffractions des rayons X ont pris leurs essors à partir de 1912, date à laquelle Max Von Laue et ses collaborateurs Friedrich et Knippng Munich réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés.

Des progrès considérables ont été réalisés depuis, en particulier grâce au développement des méthodes de mesure précise et grâce à l'utilisation de l'informatique [13]. Lorsqu'un matériau poly cristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plan donne lieu à un pic de diffraction pour un angle  $2\theta$ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

$$2d (hkl) \sin \theta = n \lambda$$

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$\theta$ : Angle de diffraction  $d (hkl)$  : distance inter réticulaire caractérisant la famille de Plans repérée par les indices h, k, l. n : nombre entier.

Cette formule comporte deux paramètres expérimentalement variables,  $\theta$  et  $\lambda$ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plan (hkl), un seul des deux paramètres peuvent être arbitrairement fixés.

Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- $\theta$  fixé,  $\lambda$  variable : méthode de Laué
- $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable : méthode du cristal tournant méthode des poudre.

### II.2.1.1. Méthode des poudres

La méthode des poudres consiste à l'étude de la diffraction des rayons X par les solides cristallisés à l'état des microcristaux ou poudres. En raison de sa facilité de mise en oeuvre, cette méthode est la plus répandue et la plus générale : la très grande majorité des substances, à l'état solide, peuvent être obtenus à l'état de poudre, l'expérimentation est relativement simple et rapide [14].

Cette méthode a été inventée par P. Debye et P. Scherrer, le rayonnement utilisé est monochromatique et l'échantillon se compose d'un grand nombre de microcristaux, orientés au hasard les uns par rapport aux autres. Pour chaque plan réticulaire (hkl), on trouve dans l'échantillon des cristallites en position de diffraction [15], la (figure II.2) montre les éléments principaux d'un diffractomètre automatique.

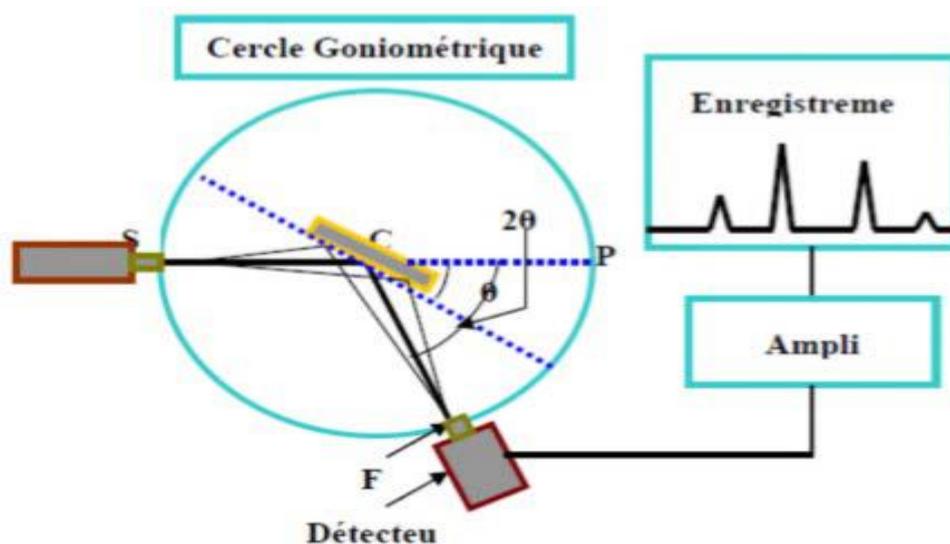


Figure II.4 : Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique

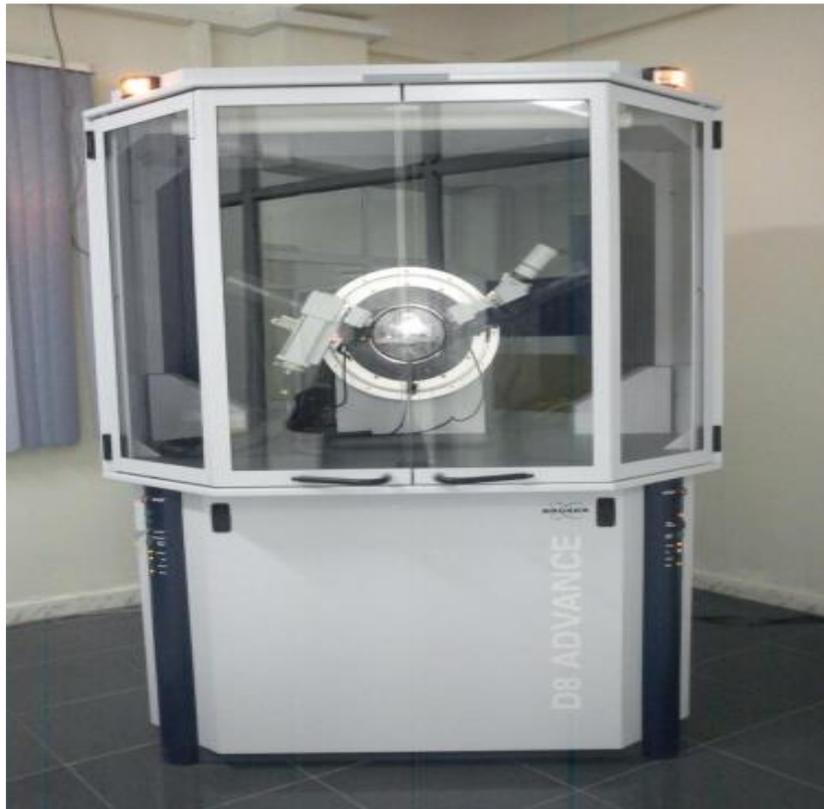
### II.2.1.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

Une analyse soignée des diagrammes de diffraction 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 [16].

### II.2.1.3. Identification des phases

L'identification des phases s'effectue par analyse du spectre puis par comparaison avec la base de données "Fiches ASTM". Ces fiches sont des références réalisées sur des matériaux connus et bien définis. Elles donnent pour une phase cristalline connue les indices des plans (hkl) diffractant, les positions angulaires des raies de diffraction ou la distance inter réticulaire et leur intensité [17].



**Figure II.5:** Le diffractomètre des rayons X

### II.2.1.4. Limites d'identification des phases

Il est difficile, voire impossible, d'identifier les phases dans les cas suivants :

- Substances non cristallisées ou amorphes.
- Composants présents à moins de 5 % car les raies de diffraction sont d'intensité trop faible pour être mesurées et exploitées.
- Trop grande imprécision de mesure (substances mal cristallisées).
- Echantillon présentant des orientations préférentielles prononcées.

## II.2.2.Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [18].

Le but principal de l'analyse spectroscopie infrarouge IR est de déterminer les groupes fonctionnels chimiques dans l'échantillon par l'identification, basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques.

Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

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

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par  $\text{cm}^2$  (10 k bars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre [19].

### II.2.2.1.Appareillage d'IR

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400S (Figure II.5) qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra.

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles qui consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec 200mg de bromure de potassium KBr (200 mg KBr/ 1 mg poudre) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant une nuit avant d'analyser.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 110°C, car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature [20].



**Figure II.6:** Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S

### II.2.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du solide

#### II.2.3.1. Principe

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des molécules dans le domaine énergétique de l'ultraviolet ( $\lambda$  : 200- 400 nm) et le visible ( $\lambda$  : 400- 800 nm) donne lieu à des transitions entre différents niveaux électroniques. L'envoi d'un photon de fréquence  $\nu$  provoque une variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique. L'énergie nécessaire pour passer de l'état  $E_n$  à l'état  $E_{n+1}$  ou l'inverse est :  $\Delta E = E_{n+1} - E_n = h \nu$  ( $h$  : constante de Planck).

La spectroscopie UV-Visible concerne les transitions des électrons de valence des ions entre les orbitales atomiques ou moléculaires. Les transitions électroniques peuvent être classées en plusieurs groupes selon la nature des sauts électroniques :

- Les transitions d-d rencontrées dans le cas des ions des métaux de transition.
- Les transferts de charge qui impliquent un transfert d'électrons d'une orbitale occupée localisée sur un donneur à une autre non occupée localisée sur un accepteur.
- Les transitions  $n-\pi^*$  et  $\pi-\pi^*$  qui concernent les sauts d'électrons  $\pi$  ou d'électrons  $n$  de doublets libres dans les orbitales moléculaires des molécules organiques.

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de la lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une

cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Ce dernier compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance.

La technique de transmission est utilisée pour les solutions homogènes. Dans le cas de catalyseurs solides ou de suspensions troubles, cette technique est remplacée par la réflexion diffuse ou réluctance :

### ✚ Transmission

Dans le cas des liquides, des gaz ou des solides transparents, on analyse la lumière transmise par l'échantillon et on définit généralement la transmittance  $T = I/I_0$

Ou absorbance  $A = \log_{10}(I_0/I)$

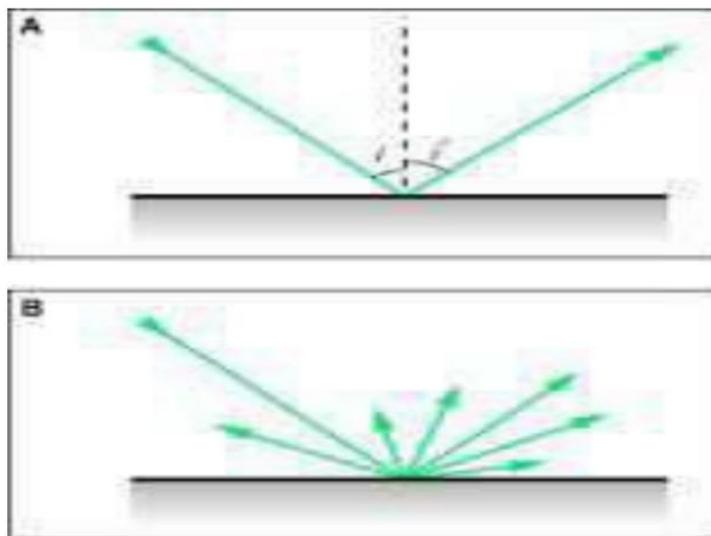
$I_0$  est l'intensité incidente et  $I$ , l'intensité transmise ou réfléchi.

La concentration de l'absorbant [Abs] est reliée a A par la relation :

$$A = \varepsilon [\text{Abs}] ; \text{ ou } \varepsilon \text{ est le coefficient d'extinction molaire.}$$

### ✚ Réflexion

La plus part des catalyseurs hétérogènes sont des poudres opaques peu transparentes et la technique par transmission est inapplicable. On opère donc par réflexion. Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité  $I_0$  arrive sur une poudre en lit plan, deux phénomènes de réflexion se produisent : la réflexion spéculaire pour laquelle les microcristaux constituant le lit agissent comme un miroir ; et la réflexion diffuse pour laquelle les grains diffusent le rayonnement dans tout l'espace (**Figure II.6**).



**Figure II.7:** Phénomène de réflexion : spéculaire (A) et diffuse (B).

L'échantillon absorbant une partie du rayonnement, l'intensité diffusée  $I$  sera plus faible que l'intensité incidente  $I_0$ . De plus le détecteur ne reçoit qu'une faible partie du rayonnement diffusé  $I$ . La mesure devient alors délicate et une sphère d'intégration doit être employée.

Cette sphère recouverte intérieurement d'un matériau hautement diffusant et peu absorbant ( $MgO$  ou  $BaSO_4$  par exemple) réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de  $I$  arrivant au détecteur (30 à 50 %). Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est comparé à celui d'un composé standard (blanc dans un grand domaine de longueur), l'intensité  $I_0$  étant envoyée alternativement sur l'échantillon et sur la référence [21].

#### II.2.4. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie employée pour connaître la morphologie (forme, dimension, arrangement de particules, etc.), la topologie de surface (relief, texture, etc.), la composition chimique (ratios relatifs d'éléments chimiques) et fournir de précieuses informations cristallographiques (structure atomique). Cette technique permet d'analyser d'une multitude d'échantillons de toutes formes, compositions et tailles. Il permet aussi d'obtenir des images à fort grossissement et à haute résolution [22].

##### ❖ Principe

Dans un microscope Électronique à Balayage, un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié ci-contre. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS) [23].

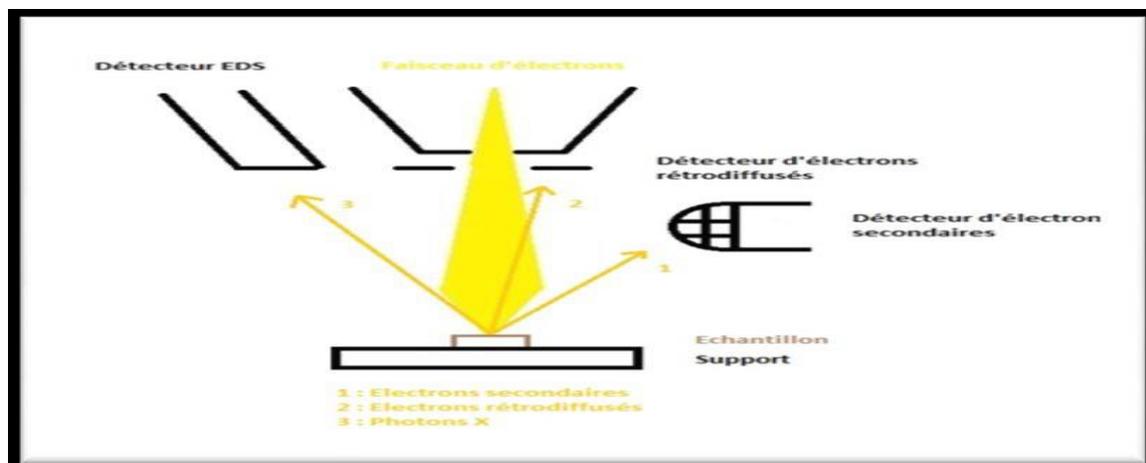
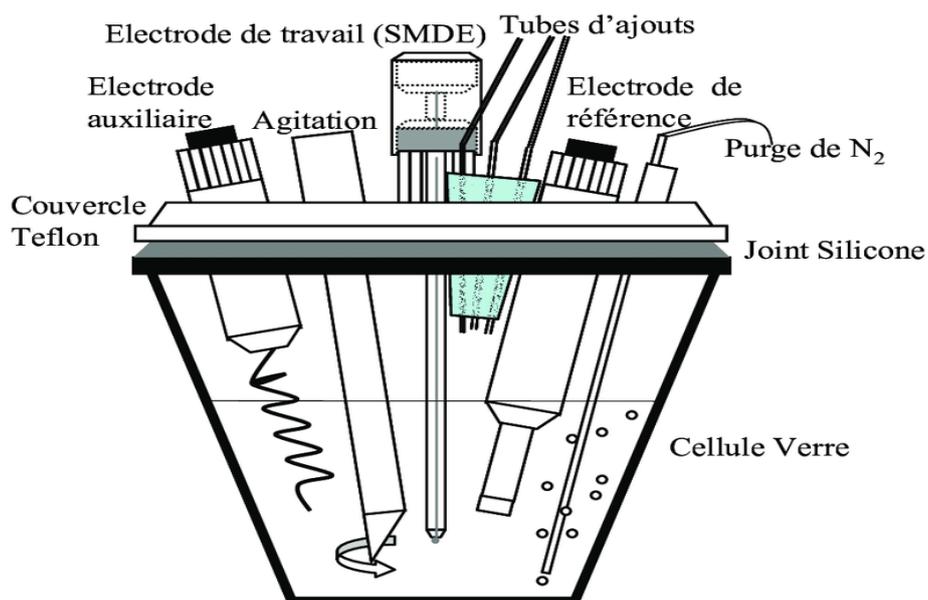


Figure II.8 : Principe d'un microscope Électronique à Balayage [23]

## II.3.Caractérisations électrochimiques

### II.3.1.Matériel électrochimique

Le dispositif utilisé pour l'étude du comportement des échantillons est, constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant les caractéristiques électrochimiques (suivi du potentiel libre et tracé des courbes de polarisation). Le montage expérimental utilisé est constitué de : Une cellule électrochimique en verre pyrex polycarbonate afin d'éviter toute contamination de la solution. Le schéma de la cellule est présenté Figure II.9.



**Figure II.9** Schéma de la cellule d'électrochimie à trois électrodes et des différents éléments la composant.

Le corps de la cellule électrochimique est composé de différents rodages qui permettent d'insérer tous les éléments nécessaires aux mesures. Les éléments composant la cellule sont les suivants :

- l'électrode de travail, composée d'une plaque en or sur laquelle sont déposés les matériaux catalytiques (après élaboration d'une encre).
- une contre-électrode en platine vitreux de grande surface, nettement supérieure à celle de l'électrode de travail.
- une électrode de référence (électrode Hg/HgO) saturé en KOH. Celle-ci est préparée avant chaque mesure avec le milieu électrolytique support.
- un pont de Luggin, celui-ci permet la connexion entre le corps de la cellule et l'électrode de référence et permet d'éviter les contaminations de la référence.

- élément en verre permettant l'insertion de gaz (Azote (Qualité U, Air Liquide)) pour désoxygéner le milieu électrolytique et permettre les mesures sous atmosphère inerte.
- le bulleur permet de contrôler le débit de gaz injecté dans la cellule.
- double corps permettant de thermostatier la cellule par le passage d'un fluide caloporteur à l'aide d'un bain thermostat programmable. [24]

### II.3.2. Etude par voltamètre cyclique à balayage

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode [25].

#### ❖ Principe

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

Cette méthode consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites  $E_i$  (potentiel initial) et  $E_f$  (potentiel final), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage  $v$ , nous avons dans le cas de l'oxydation,  $E(t) = E_i + vt$  (balayage aller) et  $E(t) = E_i - vt$  (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction [26].

Elles permettent d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (Cations, anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la Figure II.10.

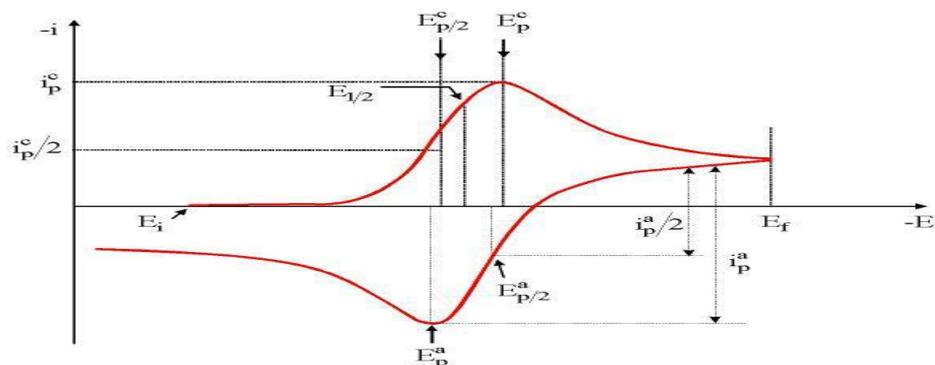


Figure II. 10 : Voltampérogramme cyclique entre  $E_i$  et  $E_f$  d'un système rapide

$I_{pa}$  : courant anodique

$I_{pc}$  : courant cathodique

$E_{pa}$  : potentiel d'oxydation anodique

$E_{pc}$  : potentiel de réduction cathodique.

$E_p/2$ : Le potentiel à mi-hauteur du pic cathodique.

Toutefois, la forme générale des voltampérogrammes peut être discutée afin d'en extraire les processus électrochimiques mis en jeu durant le balayage en potentiel. En effet, lors du balayage aller ( $E_i < E(t) < E_\lambda$ ), des réactions électrochimiques vont se produire. Elles vont développer des courants faradiques qui seront symbolisés par l'apparition de pics en courant sur le voltampérogramme. On va ainsi former une certaine quantité de produit au voisinage de l'électrode.

Lors du balayage retour ( $E_\lambda < E(t) < E_i$ ), il va y avoir inversion du sens des réactions électrochimiques. Ainsi, il est possible de reformer le réactif initial si celui-ci n'a pas subi de réactions chimiques irréversibles couplées au processus électrochimique. Cela va s'exprimer par l'apparition ou non de pics durant l'inversion du sens de balayage. On peut ainsi identifier les processus mis en jeu.

Par ailleurs, le contrôle de la vitesse de balayage en potentiel nous permet de caractériser la cinétique du système. En effet, si le système est lent, aucun pic n'apparaîtra pour des balayages plus rapides que sa cinétique.

Par contre, dans un système rapide composé d'étapes successives, celles-ci pourront être séparées par un balayage plus rapide que leur cinétique.

L'allure et la forme du voltampérogramme cyclique dépendent, donc, de la nature et de la Dans le cas d'un système rapide Ox/Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes. Dans le cas d'un système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer[27].

### II.3.2.1. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

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

- Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite passant par l'origine la réaction qui se produit à la surface de l'électrode est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite de pente nulle la réaction à l'électrode est rapide.
- Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption
- dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie que une réaction chimique est associée au Transfert de charge [28].

### II.3.3. Etude par Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Si une espèce électroactive s'oxyde ou se réduit au potentiel appliqué, une décroissance de la densité de courant avec le temps est observée.

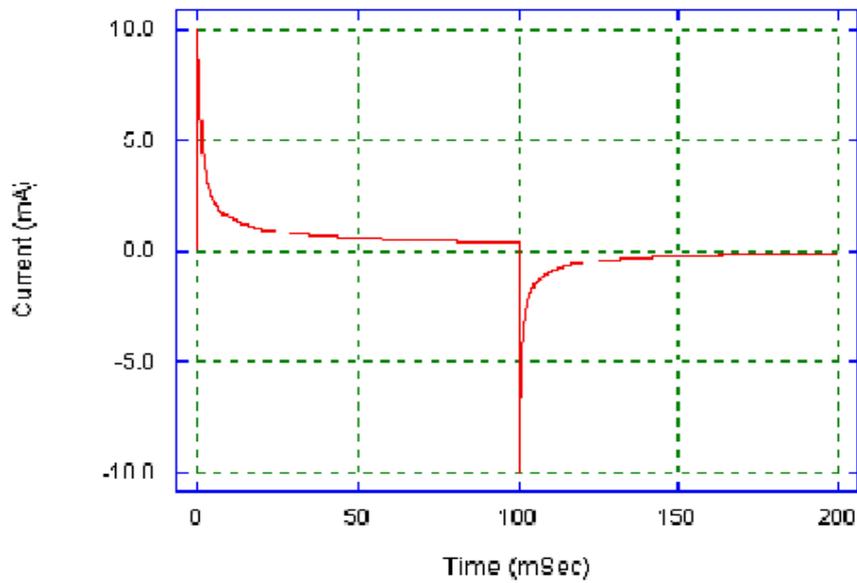
Dans le cas d'un régime de diffusion pure et pour des durées de manipulation de quelques dizaines de secondes, cette décroissance de courant suit la loi de Cottrell. Dans ce cas, la concentration en solution de l'espèce oxydée ou réduite est invariable (microélectrolyse). Au contraire, l'application d'un potentiel durant une longue période (macroélectrolyse) entraîne une modification de la composition de la solution. La concentration de l'espèce en solution diminue en fonction du temps, la loi de Cottrell n'est alors plus applicable. La loi de Cottrell est exprimée comme suit :

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot C \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

Où:

- F = Faraday constante = 96500 C/ mole.
- n = nombre d'électrons transférés / molécule.
- A = Surface d'électrode en (cm<sup>2</sup>).
- D = coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>).
- C = concentration (mol.cm<sup>-3</sup>).
- t = temps (seconde).

Comme illustré sur la figure.11.ci-dessous un exemple de chronoampérométrie.



**Figure II.11:** évolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.

L'aire sous la courbe  $I = f(t)$  représente la quantité totale d'électricité ( $Q$ ) passant à travers l'interface. Cette charge, exprimée en coulomb, est reliée à la quantité d'espèces consommées au cours de l'électrolyse.

$$Q = \int_0^t I(t)dt$$

D'après la loi de Faraday, la charge est également reliée à la quantité d'espèces oxydées ou réduites.

La chronoampérométrie ou coulométrique permet donc d'estimer la quantité totale d'espèces consommée au cours de l'électrolyse [29].

## Références Bibliographiques

- [1] C. D. Chandler, C. Roger et J. M. Hampden-Smith; Chem. Rev., 93(1993)1205.
- [2] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego et M. Saba ; Catal. Today, 75 (2002) 103.
- [3] Boukhalfa Fatima « synthèse par voie sol-gel caractérisation d'oxydes de type bimevox », Thèse de Magister, Université de Oran 2010.
- [4] <https://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologies-procedes/304-sol-gel-un-procede-issu-de-la-chimie-douce>.
- [5] D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, Solid State Ionics 109, 1998, 239 - 245.
- [6] Z.Cranjak Orel, I.Mušivec, Nanostructured Materials, Vol.12, 1999, 399 – 404.
- [7] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris 1992.
- [8] S.Sakka. “Sol gelScience and Technology: Processing, Characterization and Applications“.Kluwer Academic Publishers.
- [9] C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.Academic Press,San Diego.New York .(1990).
- [10] M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental, Vol 6, 325-337, 1995.
- [11] B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan, « Comprehensive treative of Electrochemistry», Ed Plenum press New York, 1982.
- [12] P. Miquel «Réduction catalytique de NOx par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base de pérovskite », Université de Lille 1. (2009).
- [13] R. Ouahes, Eléments de Radiocristallographie (1984).
- [14]R.Makhloufi, Thèse de Magister, Université de Biskra (2000) .

- [15] P. Nowakowski, thèse de doctorat, université du sud Toulon-VAR et Université de science et technologie AGH Cracovie-Pologne, (2008)
- [16] R. Kamel, SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES  
Thèse de doctorat, Soutenue le : 16 / 04 / 2008.
- [17] G.Cizeron. Le frittage sous son aspect physico-chimique. L'industrie céramique, Vol 611, No 10, 713-729, 1968.
- [18] M.J. Graves and S.L. HENDRIX (W.P.) ORR (C), (1972).
- [19] S. Makhloufi. Thèse de doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2016).
- [20] A. BENAICHA. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2018).
- [21] W. TIBERMACINE « Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle  $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$  », Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2019).
- [22] <https://www.fsg.ulaval.ca/recherche/lab-en-ligne/equipements/microscope-electronique-a-balayage-meb-ou-scanning-electron-microscope-sem/>.
- [23] <https://mea.edu.umontpellier.fr/meb/>
- [24] E. OMARI, « Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques  $LaFe_{1-x}M_xO_3$  (M : Cu, Zn, Co) », Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2021).
- [25] k Adaika; « synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes  $LaCr_{1-x}Cu_xO_3$  ». Thèse de doctorat ; Université de Mohamed Kheider Biskra, 2015.
- [26] K. Grosser, Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms, VCH Publishers (1993)
- [27] W.H. Reinmuth, J. Am. Chem. Soc., 79, (1957) p6358.
- [28] R. Nicholson. I. Schain; J. Anal. chem. 36 (1964) 706.
- [29] H.H. Girault, D. J. Schiffrin; pp. 1-141; in Electroanalytical Chemistry, A. J. Bard Marcel Dekker New York - ed., 1989.

## CHAPITRE III :

### *RESULTAT ET DISCUSSION*

Ce chapitre est consacré à la présentation du protocole de l'élaboration utilisé dans la synthèse des solutions solide ainsi la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

### III.1.Introduction

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la Co-précipitation, le séchage par atomisation et le sol gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [1]. Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique, la méthode sol-gel a été retenue [2].

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

Ce travail a consisté à l'élaboration par voie sol-gel de l'oxyde mixte de type pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ .

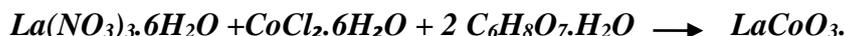
- La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse de la poudre  $\text{LaCoO}_3$  Par voie sol-gel.
- La seconde partie, décrit les différentes techniques de caractérisation tels que :
  - Les mesures électrochimique par la voltammogramme cyclique à trois températures (600, 700, 800) °C de calcination.
  - L'analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- L'analyse par la spectroscopie UV-VIS
- Enfin, nous discuterons les différents résultats d'analyses effectuées.

### III.2.Préparation de l'oxyde $\text{LaCoO}_3$ par voie sol-gel

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde  $\text{LaCoO}_3$ . Elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possédant la propriété de chelater les métaux et former un complexe soluble et très stable, et le volume du solvant correspondant  $n_{\text{solvant}} = 2 * n_{\text{Acide citrique}}$ .

Les précurseurs utilisés pour synthétiser le composé  $\text{LaCoO}_3$  sont Nitrates de Lanthane [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], Chlorure de Cobalt [ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], 2 Acide Citrique [ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] sont dissoutes dans l'éthanol.

La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 60- 65°C jusqu'à obtention d'un liquide visqueux (gel) (environ 3heures). Selon la réaction suivant :



Afin d'éliminer le solvant résiduel dans notre cas l'éthanol le gel est placé dans l'étuve pendant 24 heures à une température de 100°C ; Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique à différentes températures de calcination : 600, 700, 800°C; avec une vitesse de chauffage de 2°C/min.

**Tableau.III.1:** Quantités des produits de départs

<i>Produits</i>	<i>m(g)</i>	<i>M (g/mol)</i>
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	1.760	432.9
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.967	237.95
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O	1.708	420.00
LaCoO <sub>3</sub>	1	245.83

**Tableau III.2:** Liste des réactifs ; puretés et producteur

<i>Précurseur</i>	<i>Degré de pureté (%)</i>	<i>Producteur</i>
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	99,5%	<b>Biochem chemophama</b>
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	98%	<b>Biosurfactant</b>
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O	99,5%	<b>Biochemchemophama</b>
LaCoO <sub>3</sub>	99.99%	<b>Nanofibers</b>

### III.2.1. Produit de départ

Dans ce travail on a utilisé Nitrates de Lanthane et Chlorure de Cobalt comme des produits de départ et l'acide citrique comme un agent complexant



Nitrates de Lanthane

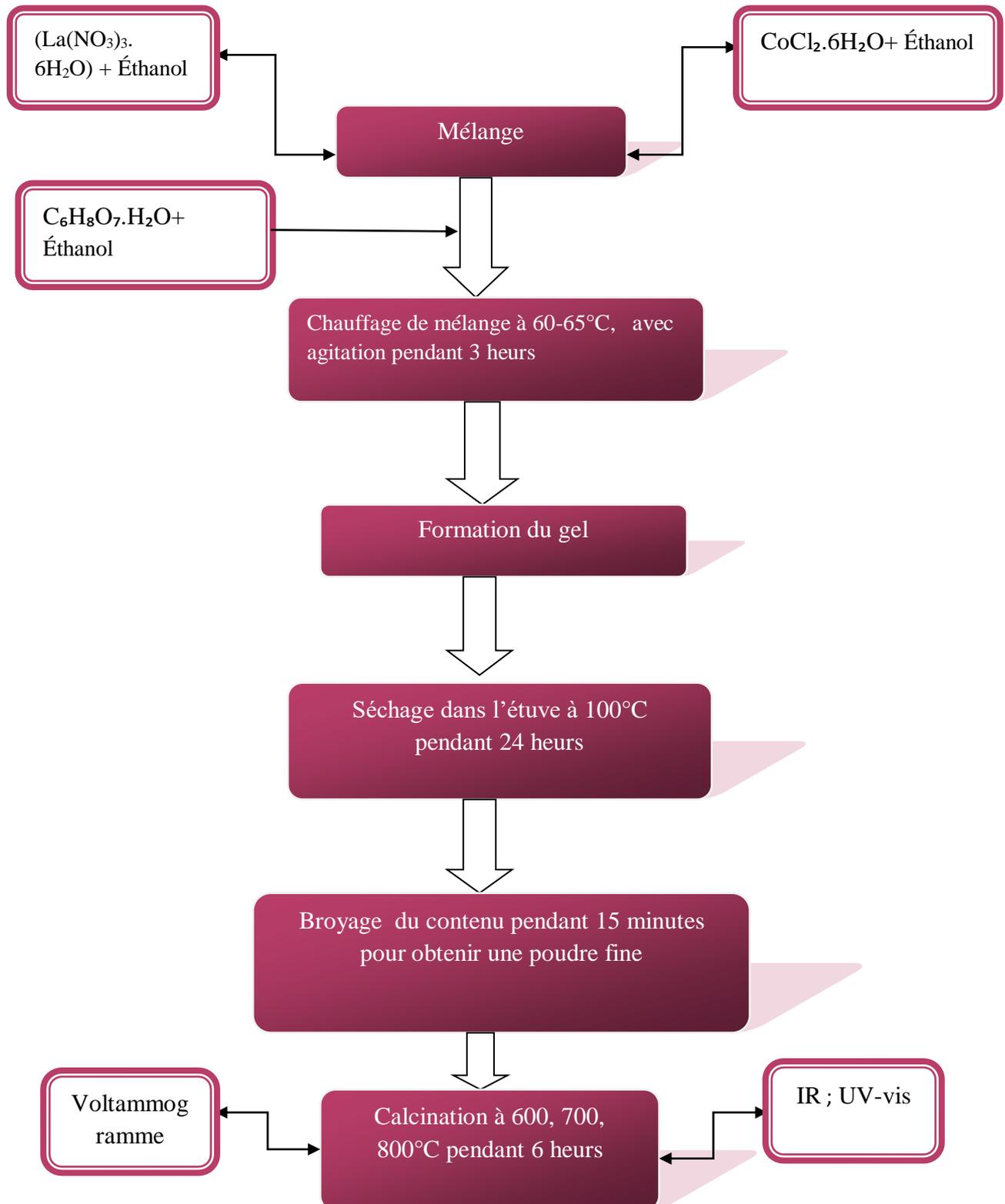


Chlorure de Cobalt



Acide Citrique

**Figure III.1.** Poudres de départ

III.2.2. Synthèse d'oxyde  $\text{LaCoO}_3$  par voie Sol-gelFigure III.2: Organigramme de synthèse des oxydes  $\text{LaCoO}_3$  par la méthode Sol-gel.

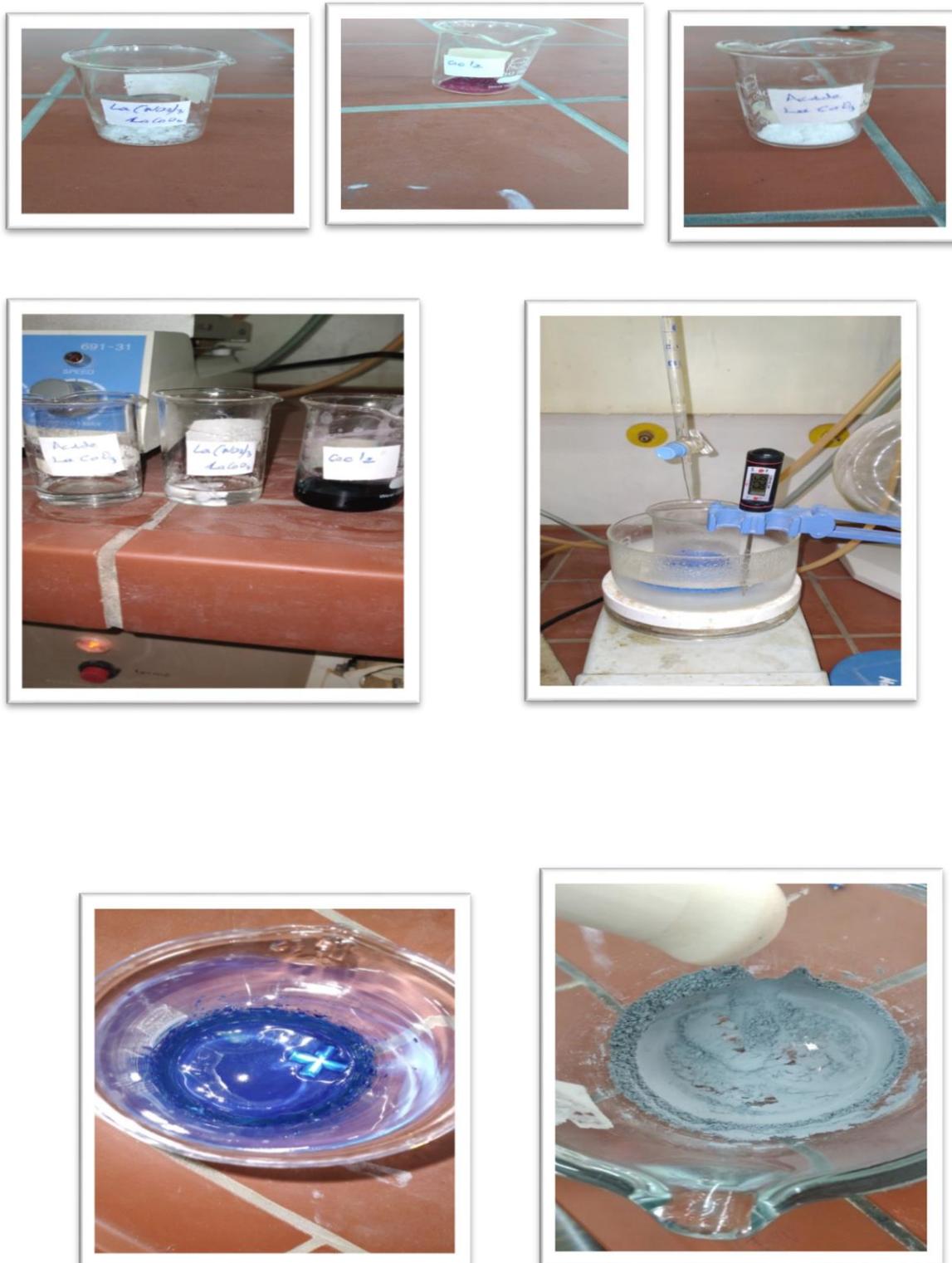


Figure III.3: les différentes étapes de la synthèse sol-gel

### III.3. Etude de comportement électrochimique des poudres

#### III.3.1. Introduction

Une étude électrochimique a été réalisée en reposant sur les méthodes électrochimiques décrites au chapitre II. Les résultats de cette étude ont permis de préciser le comportement électrochimique de l'oxyde.

Dans l'étude présentée ici, de composée de solution solide  $\text{LaCoO}_3$  ont été élaborées par la méthode sol-gel afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans le milieu KOH.

#### III.3.2. Etude par voltammétrie cyclique à balayage

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de réduction ou d'oxydation des espèces présentes en solution [3] ; sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

La voltammétrie cyclique (CV) est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques.

L'avantage de la voltammétrie cyclique résulte de sa capacité à obtenir rapidement des informations sur les processus redox, sur la cinétique des réactions de transfert électronique. La voltammétrie cyclique est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, imposant à l'électrode de travail qui varie par rapport à celle de référence permettant ainsi la mesure des courbes  $i = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction du composé [4].

- **Dispositif expérimental**

Les résultats de cette étude ont permis de préciser le comportement électrochimique de l'oxyde, lors de l'oxydation d'électrolyte KOH sur une électrode de travail recouverte d'oxyde.

Dans l'étude présentée ici, le matériau d'électrode d'oxyde  $\text{LaCoO}_3$  a été utilisé afin d'étudier ses propriétés électrochimiques dans le milieu (KOH).

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ) dans une cellule Metrohm à trois électrodes, à l'aide d'un potentiostat de marque PARSTAT 4000A Potentiostat Galvanostat, l'interface est pilotée par ordinateur.

Electrode de travail: c'est l'oxyde mixte  $\text{LaCoO}_3$  La poudre d'oxyde est mise Par Pinceau, on peint pour obtenir une couche mince d'oxyde sur un support de nickel d'une surface de  $1 \text{ cm}^2$ , l'électrode est ensuite séchée. Pour effectuer Les résultats de cette étude ont permis de préciser le comportement électrochimique de l'oxyde, lors de l'oxydation d'électrolyte KOH sur une électrode de travail recouverte d'oxyde.

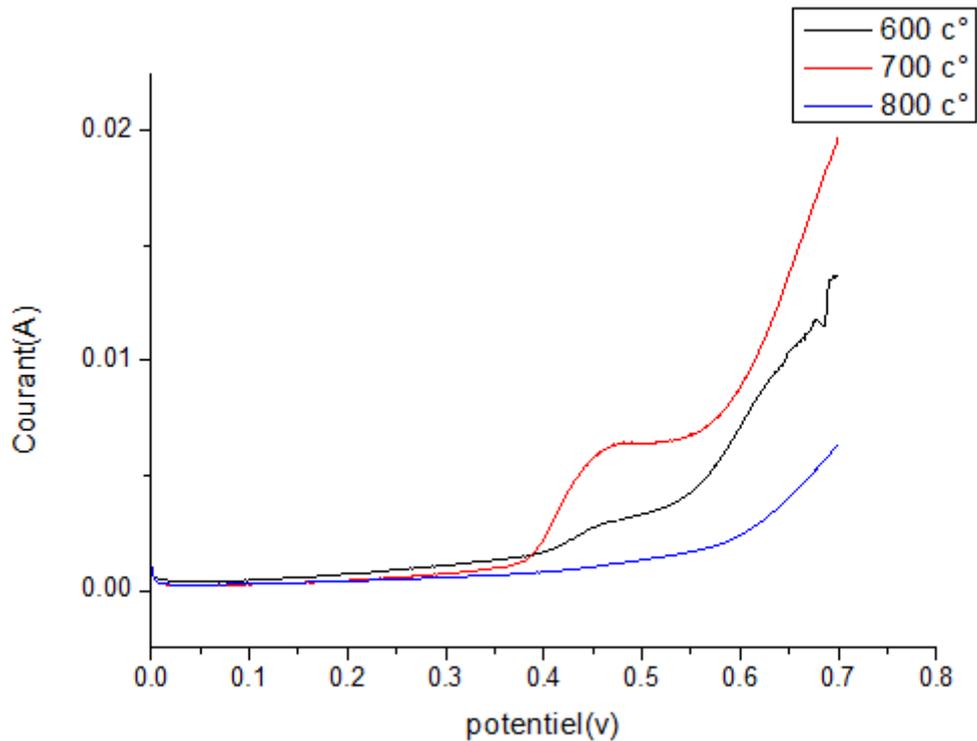
- ❖ **les tests électrochimiques** : le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.
- ❖ **Electrode de référence** : c'est une électrode de mercure-oxyde de mercure ( $\text{Hg}/\text{HgO}$ ), son potentiel est de  $0.098\text{V}$ .
- ❖ **Electrode auxiliaire** : assure le passage du courant dans la pile et samesure.
- ❖ **La solution électrolytique**: est constituée d'une solution de KOH (1M). Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz (azote) afin d'éliminer l'oxygène dissous.

Les voltammogrammes cycliques sont effectués dans le milieu KOH à différentes températures de calcination (600, 700, 800).

### III.3.2.1.Effet de la température de calcination

#### ➤ Sur la densité de courant

La figure suivante montre les voltammo grammes à balayage linéaire des trois échantillons calcinés à 600, 700 et 800 °C dans le milieu de KOH (1M)à une vitesse de balayage  $50 \text{ mV/s}$  à différentes températures de calcination.



**Figure III.4:** Voltammogrammes à balayage linéaire d'échantillon calcinés à 600 ,700,800 °C pendant 6h à une vitesse de balayage 50 mV/s.

Les voltammogrammes obtenus, pour à différentes températures montrent que la densité de courant  $j$  croît avec l'élévation de la température de calcination de l'oxyde. Il est clair que l'échantillon calciné à 700 °C a un meilleur comportement électrochimique. En augmentant la température à 800 °C la densité de courant diminue et ceci peut s'expliquer soit par l'apparition de phase qui désactive le matériau ou la diminution de la surface spécifique qui diminue et agit négativement sur l'activité électrocatalytique.

La réaction de réduction d'oxygène est généralement traitée par deux transferts d'électrons dans une solution alcaline  $\text{HO}_2^-$  est produit intermédiaire et  $\text{OH}^-$  est le produit final [5].

Le mécanisme de la réaction est :





Cette zone des bulles gazeuses appréciables correspondant au dégagement d'oxygène sont observées au niveau de la surface de l'électrode. [6,7].

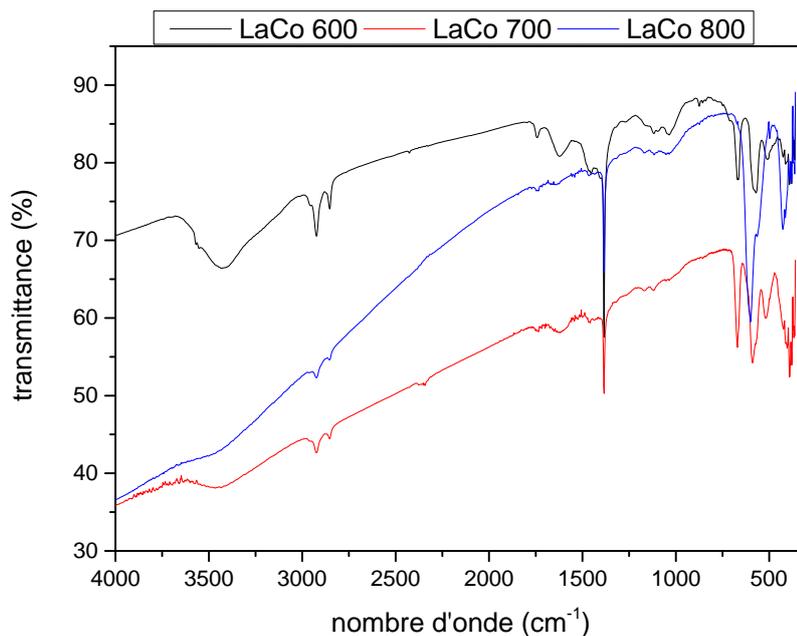
Le grand écart entre les potentiels des deux pics ainsi que la différence des deux courants correspondant nous permettent d'avancer que le processus en question est irréversible. Dans tous les cas le pic de réduction est observé à un potentiel inférieur. Ces pics d'oxydation sont probablement dû au couple Ni(II) / Ni(III) du support nickel. [8] Ceci signifie que dans la branche anodique les ions OH<sup>-</sup> sont électro-adsorbés sur les sites actifs Ni(III) de l'oxyde avant l'évolution de l'oxygène.

### III.4.Spectroscopie Infrarouge

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 PC qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra. La méthode utilisée pour la préparation des poudres est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange (200 mg KBr/ 1 mg poudre) est en suite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant une nuit avant analyse car elles sont fortement hygroscopiques.

#### III.4.1 Analyse par infrarouge IR

La poudre LaCoO<sub>3</sub> obtenue par déférente calcination des poudres amorphes à pendant 6 heures, ont été analysées par FTIR dans le domaine de nombre d'onde de 4500 à 400 cm<sup>-1</sup>. Les fréquences de vibration dans l'infrarouge sont essentielles dans la détermination des structures cristallines [9]. L'analyse IR des échantillons synthétisé est importante à la fois pour le contrôle du processus de réaction et les propriétés des matériaux obtenus.



**Figure III.5:** Spectre infrarouge des oxydes  $\text{LaCoO}_3$

**Tableau III.3 :** les bandes infrarouges de  $\text{LaCoO}_3$

Température	Nombre d'onde	Les bandes
600 °C	3422	O-H
	1384	C-O
	666	O-Co-O
700 °C	3482	O-H
	1386	C-O
	672	O-Co-O
800 °C	1384	C-O
	600	O-Co-O

Les spectres FT-IR du gel séché, et les échantillons calcinés à différentes températures de 600, 700, 800 C, sont enregistrés et présentés dans la Figure III.5.

Cette figure montre que la poudre  $\text{LaCoO}_3$  ayant des spectres identiques, d'où on observe deux pics d'absorption autour de  $600\text{cm}^{-1}$  et  $670\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribués à la vibration d'élongation O-Co, et à la déformation O-Co-O respectivement [10]. Ceci confirme la formation de la phase pérovskite à partir de 600 °C.

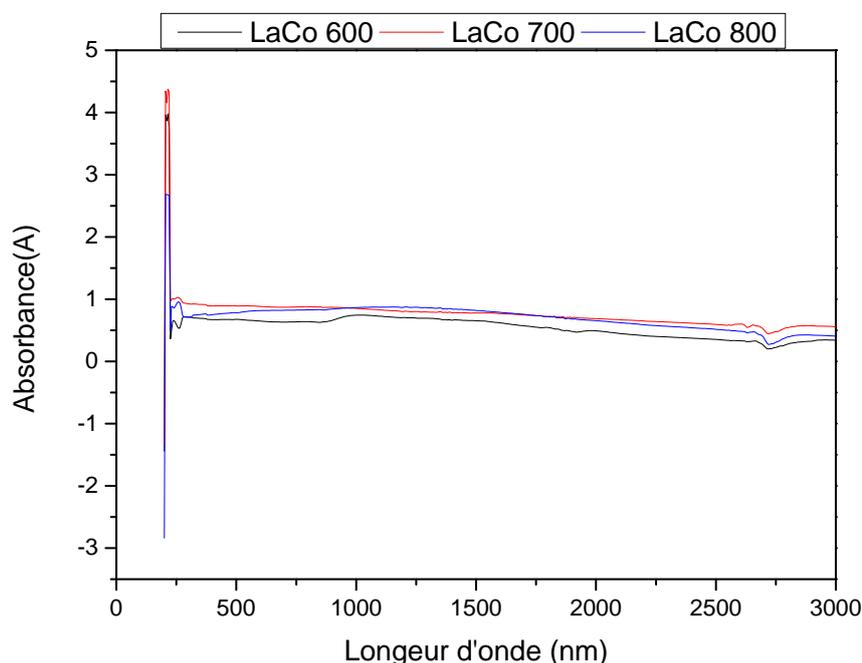
Le gel séché a montré des bandes caractéristiques à environ  $3422\text{ cm}^{-1}$  (à  $600\text{ C}$ ) et  $3482\text{cm}^{-1}$  (à  $700^{\circ}\text{C}$ ) qui est une vibration d'élongation caractéristique d'hydroxylate (O-H) indiquant la présence de l'eau adsorbée [11]. Les trois pics forts localisés à  $1384$ ,  $1386$  et  $1384\text{ cm}^{-1}$  sont affectés à des vibrations d'élongation de (C=O) et (C-O), respectivement. Ces bandes d'absorption liées à l'acide carboxylique (acide citrique).

Dans les spectres FT-IR de la poudre calcinée à  $700$  et  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , les bandes d'absorption du groupe nitrate disparaissent en raison de la décomposition des nitrates, les bandes de carboxylate diminuent, en raison de la décomposition de citrates.

Selon Chakrabarti et Maiti [12], la disparition des bandes d'absorption du groupe carboxyle (COO) et d'ions nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) lors de la combustion, est due à la réaction d'oxydo-réduction anionique du gel où le groupe carboxylique agissent comme réducteur et les ions  $\text{NO}_3^-$  agissent comme oxydant.

### III.5.Spectroscopie UV

La Figure III.6 présente les spectres d'absorption UV-Visible (graphe de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ ) de nos composés calcinés à  $600$ ,  $700$  et  $800^{\circ}\text{C}$ .



**Figure III.6:** Spectres d'absorption UV-Visible de composés  $\text{LaCoO}_3$

D'après la figure III.6, on peut conclure que tous les spectres de  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$  sont ressemblent. On note que toutes les courbes représentent une bande située entre (310 et 335 nm).

L'absorbance du composé  $\text{LaCoO}_3$  d'une valeur maximale mène à la détermination de la longueur d'onde du maximum d'absorption  $\lambda_{\text{max}}$ . Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau III.4** : les bandes caractéristique de  $\text{LaCoO}_3(\text{UV})$

Température	Absorbance ( $A_{\text{max}}$ )	Longueur d'onde ( $\lambda_{\text{max}}$ )
600 °C	3.96	355 nm
700 °C	4.37	335 nm
800 °C	2.67	310 nm

Les longueurs d'ondes sont 355, 335, 310 nm donnent une énergie du gap  $E_g$  3.5, 3.7 et 4 eV pour LCo600, LCo700 et LCo800 respectivement. Les valeurs de  $E_g$  sont supérieurs à 3 eV indiquant le caractère semi-conducteur de ces pérovskites. Elles sont comprises entre 0 et 5 eV qui explique que les spectres d'absorptions sont du aux transitions électroniques entre les hautes bandes internes des états  $\text{O}_{2p}$  et  $\text{La}_{5d}$  [13] et peuvent être utilisés dans le processus de dégradation de polluants organiques [14].

Références Bibliographiques

- [1] H.K. Park, Y.S. Han, D.K. Kim, C.H. Kim, J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998) 785.
- [2] S.Hayashi, K.Fukaya, H.Saito, J. Mater. Sci. Lett. 7 (1988) 457.
- [3] OMARI Elies, « Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques La Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> O<sub>3</sub> ( M : Cu, Zn, Co ) » ; Thèse de doctorat ; université de Mohamed Kheider Biskra, 2021
- [4] Nadia Madoui , « Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs » , Thèse de doctorat ; université de Mohamed Kheider Biskra, 2017
- [5] L .D Eniya, O. Kenichi, N .Hiroyuki, T .Eishun, Journal of Power Sources, 2004, 130: 286–290.
- [6] ZHANG H M, SHIMIZU TERAOKA Y. Oxygen sorption and catalytic properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub> perovskite-type oxide [J]. Journal of Catalysis, 1990, 121: 432–440.
- [7] A. Kahoul, A. Hammouche, F. N`aamoune, P. Chartier, G. Poillerat, J.F. Koenig, Mater. Res. Bull. 35 (2000) 1955.
- [8] S.K.Tiwari, P.chartier, R.N.Singh, J.Electrochem.Soc, Vol 142, 148, 1995.
- [9]. A. Davydov, Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides (Wiley, England, 1990)
- [10] Yazdanbakhsh M, Tavakkoli H, Hosseini SM, Afr S (2011) J Chem 64 :71-78
- [11] Baranauskas A, Jasaitis D, Kareiva A (2002) Vibr Spectrosc 28- 263-275
- [12] Chakrabarti N, Maiti HS (1997) Mater Lett 30:169-173
- [13] L. Guan, B. Liu, L. Jin, J. Guo, Q. Zhao, Y. Wang, G. Fu, Solid State Commun. 150, 2011 (2010)
- [14] A. Hernández-Ramirez, I. Medina-Ramirez, Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications (Springer, New York, 2014)

## Conclusion Générale

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse, la caractérisation physico-chimique d'oxyde pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ . L'échantillon préparé par la méthode sol-gel et l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales de la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  et calcinés à différentes températures, ont été caractérisés par plusieurs techniques (FTIR, UV, Voltamètre Cyclique).

Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- L'étude de comportement électrochimique a été réalisée sur des électrodes à base d'oxyde  $\text{LaCoO}_3$  dans la solution KOH (1M) par la méthode de voltammétrie cyclique à l'aide d'un potentiostat .
  - Les tracés des voltammogrammes en fonction des vitesses de balayage ont montré une variation progressive des positions des pics et une augmentation proportionnelle des intensités des pics en fonction de la vitesse de balayage
  - Les tracés de la variation de courant de pic anodiques avec la vitesse de balayage  $I_a = f(V_{1/2})$  confirment que le processus de transport de charge à travers le film d'électrode contrôlée par la diffusion.
  - L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique montre que l'échantillon  $\text{CaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$  présente la meilleure activité catalytique pour l'évolution d'oxygène en milieu KOH.
  
- Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde  $\text{LaCoO}_3$  pour différentes températures ( $600^\circ\text{C}$  –  $700^\circ\text{C}$  –  $800^\circ\text{C}$ ) réalisés montrent que que la poudre  $\text{LaCoO}_3$  ayant des spectres identiques, d'où on observe deux pics d'absorption autour de  $600\text{cm}^{-1}$  et  $670\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribués à la vibration d'élongation O-Co, et à la déformation O-Co-O respectivement.

Enfin tous ces résultats que nous venons de vous présenter, nous laisse envisager comme perspectives pour nos travaux, de poursuivre notre étude par d'autres mesures physiques telle que la conductivité, la spectroscopie d'impédance, la surface spécifique, la micro texture, l'activité photo catalytique, et éventuellement voir l'effet de la substitution du lanthane et du fer par d'autres cations ainsi que l'influence des conditions de synthèse telle que la nature du solvant.

## Résumé :

Dans ce travail nous avons préparés le poudre d'oxyde pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  par la méthode de sol-gel en utilisant des sels de métal et l'acide citrique comme agent de complexation et calcinés à différentes températures. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, spectrométrie infrarouge (IR) pour déterminé les groupements fonctionnels ainsi que leurs modes de vibration. L'étude du comportement électrochimique de ces matériaux a été réalisée par voltamètre cyclique indiquent que l'activité catalytique est influencée par le dopage du Cobalt et de Nickel et la vitesse de balayage.

**Mots clés :** Sol -gel, IR, UV, voltammétrie cyclique, Pérovskite, oxydes mixtes.

## Abstract:

In this work we prepared  $\text{LaCoO}_3$  perovskite oxide powder by the sol-gel method using metal salts and citric acid as a complexing agent and calcined at different temperatures. Different characterization techniques were used for this study such as infrared (IR) spectrometry to determine the functional groups as well as their modes of vibration. The study of the electrochemical behavior of these materials was carried out by cyclic voltammetry indicating that the catalytic activity is influenced by the doping of Cobalt and Nickel and the scanning speed.

**Key words:** Sol -gel, IR, UV, cyclic voltammetry, Perovskite, mixed oxides.

## المخلص:

باستخدام الأملاح المعدنية وحمض sol-gel بطريقة  $\text{LaCoO}_3$  perovskite في هذا العمل ، قمنا بإعداد مسحوق أكسيد الستريك كعامل معقد ومكلس في درجات حرارة مختلفة. تم استخدام تقنيات توصيف مختلفة لهذه الدراسة مثل قياس الطيف لتحديد المجموعات الوظيفية وكذلك أنماط الاهتزاز الخاصة بهم. أجريت دراسة السلوك (IR) بالأشعة تحت الحمراء الكهروكيميائي لهذه المواد بواسطة قياس الفولتميتر الدوري الذي يشير إلى أن النشاط التحفيزي يتأثر بتعاطي المنشطات للكوبالت والنيكل وسرعة المسح.

**الكلمات المفتاحية:** سول-جيل ، الأشعة تحت الحمراء ، الأشعة فوق البنفسجية ، قياس الفولتية الدوري ، بيروفسكايت ، أكاسيد مختلطة.