

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed khider – Biskra
Faculté des sciences Exactes et
Sciences de la Nature et de la vie
Département de sciences de la matière
Ref :.....



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

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du Diplôme de
Doctorat L.M.D
Specialité: Chimie
Option : Chimie inorganique

**Synthèse et propriétés catalytiques d'oxydes
mixtes à base de Néodyme et métaux de
transitions**

Présenté par :

KHERIEF Yahia

Thèse soutenue le: 29 /01/2025

Comité du jury

Belaidi Salah	Prof.	Président	Univ. Biskra
Omari Mahmoud	Prof.	Directeur de Thèse	Univ. Biskra
Lanez Touhami	Prof	Examineur	Univ. El oued
zouchoune bachir	Prof	Examineur	Univ. oeb
Barkat Djamel	Prof	Examineur	Univ. Biskra

Remerciements

Prêche à ALLAH le tout-puissant.

À la fin de cette tâche, je tiens à exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à sa réalisation, en particulier celles dont les noms ne sont pas mentionnés sur ma page.

Les recherches menées dans cette thèse ont été réalisées dans le laboratoire pédagogique (Chimie-physique) du département de science de la matière, Laboratoire de chimie moléculaire de l'Université Med Khider Biskra).

Le travail scientifique a été supervisé par Monsieur **Omari Mahmoud**, Professeur à l'Université de Biskra. J'aimerais exprimer ma sincère gratitude envers lui pour sa patience, sa compréhension, ses qualités humaines et son intérêt pour mon sujet de recherche. Nous avons eu le privilège de collaborer avec vous.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers M. **Makhloufi Sofiane**, maître de conférences A à l'université de Djelfa, pour avoir accepté d'évaluer le travail actuel. L'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger cette thèse m'a profondément touché. Je souhaite leur faire part de ma gratitude respectueuse et de mes considérations.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers tout le personnel du laboratoire pédagogique de chimie-Physique de l'université Mohamed Khider-Biskra pour leur soutien matériel et leurs ressources pour mener à bien cette recherche.

Enfin, je ne pourrai pas oublier mes parents, mes frères et sœurs qui m'ont apporté leur soutien et leur soutien tout au long de ma thèse.

Dédicaces personnalisées

Ce travail est dédié à mes parents chers, ma mère et mon père.

À mes frères.

À mes sœurs.

À ma fiancée

À ma famille, qu'elle soit proche ou éloignée.

À mes camarades de travail.

Aux personnes qui me connaissent.

À tous ceux qui sont passionnés de science

Je consacre ce petit travail.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	3

CHAPITRE I : Étude bibliographique

I.1. Cristallochimie des oxydes a structure pérovskite.....	9
I.1.1. Introduction.....	9
I.1.2. Structure pérovskite idéale.....	9
I.1.3. Distorsions de la structure idéale.....	11
I.1.4. Valence des cations A et B.....	12
I.1.5. Stabilité de la structure.....	13
I.2. La non stœchiométrie dans la structure cristalline.....	15
I.2.1. Types de defaults ponctuels.....	15
I.2.1.1. Défauts intrinsèques.....	15
I.2.1.2. Défauts extrinsèques.....	17
I.3. Utilisation des oxydes mixtes dans la catalyse hétérogène.....	17
I.4. Piles à combustible.....	18
I.4.1. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC).....	19
I.4.2. Les composants d'une cellule SOFC.....	21
I.4.2.1. Electrolyte.....	21
I.4.2.2. Anode.....	22
I.4.2.3. Cathode.....	22
I.4.3. Réduction de l'oxygène à la cathode.....	23

Chapitre II : Méthodes de préparation et techniques de caractérisation

II.1. Introduction.....	31
II.2. Méthode de synthèse.....	31
II.2.2. La méthode sol-gel.....	31
II.2.3. Principe.....	31
II.2.4. Avantages et inconvénients du procédé Sol-gel.....	36
II.3. Caractérisations physico-chimiques.....	36
II.3.1. Diffraction des rayons X- Méthode des poudres.....	36
I.3.1.2. Principe d'obtention des spectres.....	37
II.3.1.2. Evaluation de la taille moyenne des cristallites.....	41
II.3.2 Spectroscopie infrarouge.....	42
II.3.3. Microscopie électronique a balayage (MEB).....	43
II.3.4. Adsorption- désorption d'azote.....	44
II.4. Mesures électrochimiques.....	46
II.4.1. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées.....	46
II.2.4.1.1. Les électrodes.....	47
II.4.1.2. La solution électrolyte.....	48
II.4.2. Procédures électrochimiques.....	48
II.4.2.1. Analyse par voltamétrie linéaire de balayage.....	49
II.4. 2.2. Polarisation linéaire.....	50
II.4. 2.3 La spectroscopie de l'impédance électrochimique.....	51
II.4.2.4. Chronopotentiométrie (CP).....	52

CHAPITRE III : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	56
III.2. Procédure expérimentale.....	57
III.2.1. Synthèse des échantillons.....	57
III.2.2. Techniques de caractérisation.....	59
III.2.3. Préparation de l'électrode de travail.....	59

III.3. Résultats et discussion.....	60
III.3.1. Diffraction des rayons X.....	60
III.3.2. Spectroscopie infrarouge.....	62
III.3.3. Caractérisation structurale et morphologique.....	64
III.3.3.1 Taille des cristallites de la pérovskite.....	66
III.4. Etude électrochimique.....	67
III.4.1. Voltamétrie de balayage linéaire.....	67
III.4.2. Cinétique des courbes de polarisation.....	69
III.4.3. La spectroscopie de l'impédance électrochimique	71
III.4.4. Stabilité électrochimique.....	74
Conclusion générale.....	75

Introduction générale

Introduction Générale

La recherche de sources d'énergie renouvelables et propres pour remplacer les combustibles conventionnels à base de carbone a gagné une attention importante ces dernières années en raison de leur faible impact sur l'environnement [1–6]. L'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène et d'oxygène par électricité est une réaction prometteuse de conversion d'énergie qui est actuellement explorée [7,8]. La réaction d'évolution d'oxygène (OER) est une réaction de conversion d'énergie critique qui se produit à l'anode pendant l'oxydation de l'eau. Cette réaction revêt une importance pour les batteries métal-air rechargeables et les processus directs de séparation de l'eau solaire [7–9]. Bien que les oxydes à base de métaux nobles tels que IrO_2 et RuO_2 soient des catalyseurs hautement efficaces pour l'OER [10,11], leur application est limitée à cause de leur prix élevé, de leur rareté et la stabilité de ces produits sont plus faibles [12,13]. Par conséquent, le développement de nouveaux et d'autres métaux non nobles OER, HER électroanalyseurs ayant une activité élevée est d'une importance capitale. Dans ce contexte, de nombreux travaux ont été réalisés tels que $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_9\text{S}_8$ hétérostructure [14], nanofibres de sulfure de nickel [15], nanoparticules à base de molybdène [16], $\text{LaFeO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-BiFeO}_3$ [17].

Les oxydes de type pérovskite ont été identifiés et examinés comme des alternatives potentielles aux électroanalyses de métaux nobles en raison de leur conductivité ionique élevée, de leur flexibilité structurelle et de leur stabilité chimique [18–22]. Les propriétés catalytiques de ces oxydes mixtes à base de pérovskite sont fondamentalement liées à la présence de défauts de surface, de souches, de vacances d'oxygène, d'éléments de souche et de dopants de cation. Ces facteurs peuvent modifier de manière significative les structures électroniques des oxydes de pérovskite, améliorant finalement leur réactivité catalytique [23–26]. En effet, le réglage de la structure électronique des catalyseurs génère des sites actifs dans les intermédiaires OER et améliore donc l'activité OER [27]. En outre, il a récemment été prouvé l'effet de l'ajustement de la structure électronique de surface de NiWO_4 amorphe par le fer dopant pour stimuler l'activité OER [28].

Au cours des dernières années, des nanoparticules d'orthoferrite de néodyme ont été étudiées sur la phase pure et substituée par dopage sur les sites Nd ou Fe pour améliorer leurs propriétés électrocatalytiques. En effet, il a été démontré que l'ajout de cobalt à la grille NdFeO_3 améliore leurs performances vis-à-vis de l'OER et de HER [29]. Via le dopage au nickel. Pour ce faire, La méthode sol-gel a été employée pour synthétiser ces matériaux, qui ont ensuite été soumis à une caractérisation approfondie pour leur activité OER dans des supports alcalins. (1 M KOH).

Introduction Générale

L'emploi de la méthode sol-gel dans cette étude est bien justifié, compte tenu de ses nombreux avantages par rapport aux approches alternatives. Notamment, la méthode sol-gel nécessite des températures de chauffage plus basses et consomme moins d'énergie pendant la synthèse. En outre, il permet de produire des particules d'une homogénéité exceptionnelle et de pureté élevée, ce qui les rend très souhaitables pour diverses applications, y compris la catalyse et les dispositifs électroniques [31-33]. Afin d'assurer des recherches électrochimiques optimales, l'étude a été réalisée sur des supports alcalins, qui démontrent une efficacité supérieure pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) par rapport aux supports acides. En outre, il convient de noter que la plupart des catalyseurs OER dérivés de matériaux abondamment disponibles ont du mal à résister aux électrolytes hautement acides [34]. Le nickel a été choisi comme dopant dans cette étude en raison de son abondance, de sa résistance exceptionnelle à la corrosion dans les environnements alcalins et de sa capacité à améliorer l'activité catalytique des oxydes métalliques [35-38]. Ces considérations soulignent les raisons qui sous-tendent le choix de la méthode sol-gel et le choix du nickel comme dopant, renforçant la robustesse et la signification de la conception expérimentale.

Notre travail actuel se présentera en 3 chapitres :

- Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes : La structure, les caractéristiques physico-chimiques, électriques et électrochimiques, ainsi que les utilisations des oxydes de pérovskite.
- Le deuxième chapitre traite les méthodes expérimentales : Techniques d'élaboration et techniques de caractérisation physico-chimiques.
- Le troisième chapitre aborde la caractérisation des échantillons $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) obtenus en utilisant la méthode Sol-Gel. Les analyses structurales par rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge ont été réalisées, puis une analyse microscopique à balayage (MEB) a été réalisée.

Finalement, lors de la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons le comportement électrochimique des oxydes fabriqués en utilisant la voltammétrie à balayage linéaire, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la chronopotentiométrie.

Introduction Générale

Références

- [1] X. Ge, Y. Liu, T. Goh, A. Hor, Y. Zong, P. Xiao, Z. Zhang, S.H. Lim, B. Li, X. Wang, Z. Liu, Dual-phase spinel MnCo_2O_4 and spinel MnCo_2O_4 nanocarbon hybrids for electrocatalytic oxygen reduction and evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (15) (2014) 12684–12691, <https://doi.org/10.1021/am502675c>.
- [2] M. Sun, Y. Chen, G. Tian, A. Wu, H. Yan, H. Fu, Stable mesoporous ZnFe_2O_4 as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta* 190 (2016) 186–192, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.166>.
- [3] G.-R. Zhang, L.-L. Shen, P. Schmatz, K. Krois, B. Etzold, Cathodic activated stainless-steel mesh as a highly active electrocatalyst for the oxygen evolution reaction with self-healing possibility, *J. Energy Chem.* 49 (2020) 153–160, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.01.025>.
- [4] H. Nam, H. Nam, D. Lee, Potential of hydrogen replacement in natural-gas-powered fuel cells in Busan, South Korea based on the 2050 clean energy master plan of Busan Metropolitan City, *Energy* 221 (2021) 119783, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.119783>.
- [5] C. Su, W. Wang, Z. Shao, Cation-deficient perovskites for clean energy conversion, *Acc. Mater. Res.* 2 (7) (2021) 477–488, <https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00036>.
- [6] H. Stančín, H. Mikulčić, X. Wang, N. Duic, A review on alternative fuels in future energy system, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 128 (2020) 109927, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109927>.
- [7] Z. Wei, Z. Zhao, J. Wang, Q. Zhou, C. Zhao, Z. Yao, J. Wang, Oxygen-deficient TiO_2 and carbon coupling synergistically boost the activity of Ru nanoparticles for the alkaline hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 9 (16) (2021) 10160–10168, <https://doi.org/10.1039/D0TA11986E>.
- [8] K.J. Seong, B. Kim, H. Kim, K. Kang, Recent progress on multimetal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction, *Adv. Energy Mater.* 8 (11) (2018) 1702774, <https://doi.org/10.1002/aenm.201702774>.
- [9] S. Yagi, I. Yamada, H. Tsukasaki, A. Seno, M. Murakami, H. Fujii, H. Chen, N. Umezawa, H. Abe, N. Nishiyama, S. Mori, Covalency-reinforced oxygen evolution reaction catalyst, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8249, <https://doi.org/10.1038/ncomms9249>.
- [10] D. Liang, C. Lian, Q. Xu, M. Liu, H. Liu, H. Jiang, C. Li, Interfacial charge polarization in $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7@N$, P co-doped carbon nanocages as Mott-Schottky

Introduction Générale

electrocatalysts for accelerating oxygen evolution reaction, *Appl. Catal. B* 268 (2020) 118417, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118417>.

[11] U. Gupta, B.S. Naidu, C.N.R. Rao, Remarkable effect of Pt nanoparticles on visible light-induced oxygen generation from water catalysed by perovskite oxides, *Dalton Trans.* 44 (2) (2015) 472–474, <https://doi.org/10.1039/c4dt02732a>.

[12] H. Zhang, Z. Zhang, N. Li, W. Yan, Z. Zhu, Cu₂O@C core/shell nanoparticle as an electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *J. Catal.* 352 (2017) 239–245, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.05.019>.

[13] R. Sankannavar, K.C. Sandeep, S. Kam, A.K. Suresh, A. Sarkar, Impact of strontium substitution on oxygen evolution reaction of lanthanum nickelates in alkaline solution, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) J3236–J3245, <https://doi.org/10.1149/2.0301815jes>.

[14] K.K. Asghar, I. Ahmad, N. Rashid, M.N. Zafar, F.K. Shehzad, Z. Ullah, A. Ul-Hamid, F.Z. Nazar, M. Junaid, M. Faheem, S.S. Shafqat, U. Jabeen, A. Dahshan, Enhanced electrochemical activity of Co₃O₄/Co₉S₈ heterostructure catalyst for water splitting, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (2022) 30970–30980.

[15] M.A. Ehsan, A. Khan, M.A. Zafar, A.U. Ali, A.S. Hakeem, M.F. Nazar, Aerosol-assisted chemical vapor deposition of nickel sulfide nanowires for electrochemical water oxidation, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (2022) 42001–42012.

[16] A. Awan, A. Baig, M. Zubair, A. Rahdar, M.F. Nazar, A.S. Farooqi, A.E. Shalan, S. Lanceros-Mendez, M.N. Zafar, Green synthesis of molybdenum-based nanoparticles and their applications in energy conversion and storage: a review, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (2022) 31014–31057.

[17] N. Arif, Y. Ma, M.A. Iqbal, M.N. Zafar, H. Liang, Q. Zhang, Y.J. Zeng, Enhanced charge separation in dual Z-scheme Au decorated LaFeO₃-g-C₃N₄-BiFeO₃ system for efficient H₂ production, *Fuel* 336 (2023) 126832.

[18] W. Wang, M. Xu, X. Xu, W. Zhou, Z. Shao, Perovskite oxide-based electrodes for high-performance photoelectrochemical water splitting, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (1) (2020) 136–152, <https://doi.org/10.1002/anie.201900292>.

[19] C. Sun, J.A. Alonso, J. Bian, Recent advances in perovskite-type oxides for energy conversion and storage applications, *Adv. Energy Mater.* 11 (2) (2021) 2000459, <https://doi.org/10.1002/aenm.202000459>.

[20] W.-J. Yin, B. Weng, J. Ge, Q. Sun, Z. Li, Y. Yan, Oxide perovskites, double

Introduction Générale

perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics, *Energ. Environ. Sci.* 12 (2018) 442–462, <https://doi.org/10.1039/C8EE01574K>.

[21] H. Wang, M. Zhou, P. Choudhury, H. Luo, Perovskite oxides as bifunctional oxygen electrocatalysts for oxygen evolution/reduction reactions – a mini review, *Appl. Mater. Today* 16 (2019) 56–71, <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.05.004>.

[22] J. Yu, R. Ran, Y. Zhong, W. Zhou, M. Ni, Z. Shao, Advances in porous perovskites: synthesis and electrocatalytic performance in fuel cells and metal-air batteries, *Energy Environ. Sci.* 3 (2) (2020) 121–145, <https://doi.org/10.1002/eem2.12064>.

[23] Y. Zhao, C. Chang, F. Teng, C.G. Zhao, R. Shi, G. Waterhouse, W. Huang, T. Zhang, Defect-engineered ultrathin δ -MnO₂ nanosheet arrays as bifunctional electrodes for efficient overall water splitting, *Adv. Energy Mater.* 7 (18) (2017) 1700005, <https://doi.org/10.1002/aenm.201700005>.

[24] T. Liu, Z. Feng, Q. Li, J. Yang, C. Li, M. Dupuis, Role of oxygen vacancies on oxygen evolution reaction activity: β -Ga₂O₃ as a case study, *Chem. Mater.* 30 (21) (2018) 7714–7726, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03015>.

[25] E. Omari, M. Omari, Cu-doped GdFeO₃ perovskites as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline media, *Int. J. Hydrog. Energy* 44. (54) (2019) 28769–28779, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.088>.

[26] J. Zhang, X. Li, Z. Zhang, X. Xu, Y. Chen, Y. Song, J. Dai, G. Yang, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, A new highly active and CO₂-stable perovskite-type cathode material for solid oxide fuel cells developed from A- and B-site cation synergy, *J. Power Sources* 457 (2020) 227995, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227995>.

[27] M.I. James, M. Harb, Tuning the electronic structure of the earth-abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) to achieve efficient alkaline water splitting – a review, *J. Energy Chem.* 56 (2021) 229–342.

[28] H.N. Dhandapani, R. Madhu, A. De, M.A. Salem, B.R. Babu, S. Kundu, Tuning the surface electronic structure of amorphous NiWO₄ by doping Fe as an electrocatalyst for OER, *Inorg. Chem.* 62 (2023) 11817–11828.

[29] P. Ilanchezhian, K.G. Mohan, C. Siva, H.D. Cho, S. Tamilselvan, S. Seal, T. W. Kang, D.Y. Kim, Aid of cobalt ions in boosting the electrocatalytic oxygen and hydrogen evolution functions of NdFeO₃ perovskite nanostructures, *J. Mater. Res.*

Introduction Générale

Technol. 11 (2021) 2246–2254, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.047>.

[30] J. Quinonero, ~ F.J. Pastor, J.M. Orts, R. Gomez, ' Photoelectrochemical behavior and computational insights for pristine and doped NdFeO₃ thin-film photocathodes, ACS Appl. Mater. Interfaces 13 (2021) 14150–14159, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21792>.

[31] M. Parashar, V. Shukla, R. Singh, Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 31 (2020) 3729–3749, <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.

[32] Carter C B, Norton M G. (2013). Sols, Gels, and Organic Chemistry. In: Ceramic Materials. Springer, New York, NY. DOI: 10.1007/978-1-4614-3523-5_22.

[33] S.P. Sajjadi, Sol-gel process and its application in nanotechnology, J. Polym. Eng. 13 (2005) 38–41.

[34] B. You, Y. Sun, Innovative strategies for electrocatalytic water splitting, Acc. Chem. Res. 51 (7) (2018) 1571–1580, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00002>.

[35] V. Maruthapandian, T. Pandiarajan, V. Saraswathy, S. Muralidharan, Oxygen evolution catalytic behavior of Ni doped Mn₃O₄ in alkaline medium, RSC Adv. 6 (54) (2016) 48995–49002, <https://doi.org/10.1039/C6RA01877G>.

[36] J. Kundu, S. Khilari, K. Bhunia, D. Pradhan, Ni-doped CuS as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, Cat. Sci. Technol. 9 (2) (2019) 406–417, <https://doi.org/10.1039/C8CY02181C>.

[37] M. Liang, F. He, C. Zhou, Y. Chen, R. Ran, G. Yang, W. Zhou, Z. Shao, Nickel-doped BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} as a new high-performance cathode for both oxygen-ion and proton conducting fuel cells, J. Chem. Eng. 420 (2021) 127717, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127717>.

[38] A. Tiwari, P. Jain, O. Subohi, Dielectric and electrical properties of barium and nickel doped LaFeO₃, ECS J. Solid State Sci. Technol. 10 (10) (2021) 103009, <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac2b3f>.

CHAPITRE I :

Étude bibliographique

I.1. Cristallochimie des oxydes a structure pérovskite

I.1.1. Introduction

Vers 1830, Gustave Rose, un géologue, décrit pour la première fois la pérovskite, un minéral précieux composé de titane de calcium (CaTiO_3) avec une structure cubique simple. Le nom "pérovskite" est dérivé de Lev Aleksevich von Perovski, un minéralogiste russe. De nos jours, le terme pérovskite se réfère à un groupe de composés qui partagent le même arrangement atomique ABX_3 . Ici, A désigné les métaux alcalins et/ou les terres rares, B le métal de transition et X l'anion, qui peut inclure un oxydé, un fluorure, et, dans certains cas, du chlorure, du bromure, de l'iodyde, du sulfure, ou d'hydruure). L'intérêt pour les oxydes de pérovskite depuis de nombreuses années résulte de la facilité de changement de la nature des cations A et B présentes dans la structure. Les modifications apportées à ces éléments entraînent une modification des propriétés intrinsèques du matériau, laissant la porte ouverte à toutes sortes de caractéristiques physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B [1].

I.1.2. Structure pérovskite idéale

Le concept de pérovskite oxyde désigne une variété d'oxydes mixtes caractérisés par la formule chimique ABO_3 . La maille renferme une molécule unique ABO_3 , où A est un cation de rayon élevé avec une coordination de 12 (comme Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K....) et B est un cation de rayon plus faible et de charge plus élevé avec une coordination de 6. L'ion O est l'oxygène. La structure pérovskite idéale est une maille cubique comprenant des atomes A aux sommets, des atomes B au centre et des atomes d'oxygène O aux faces. [2]

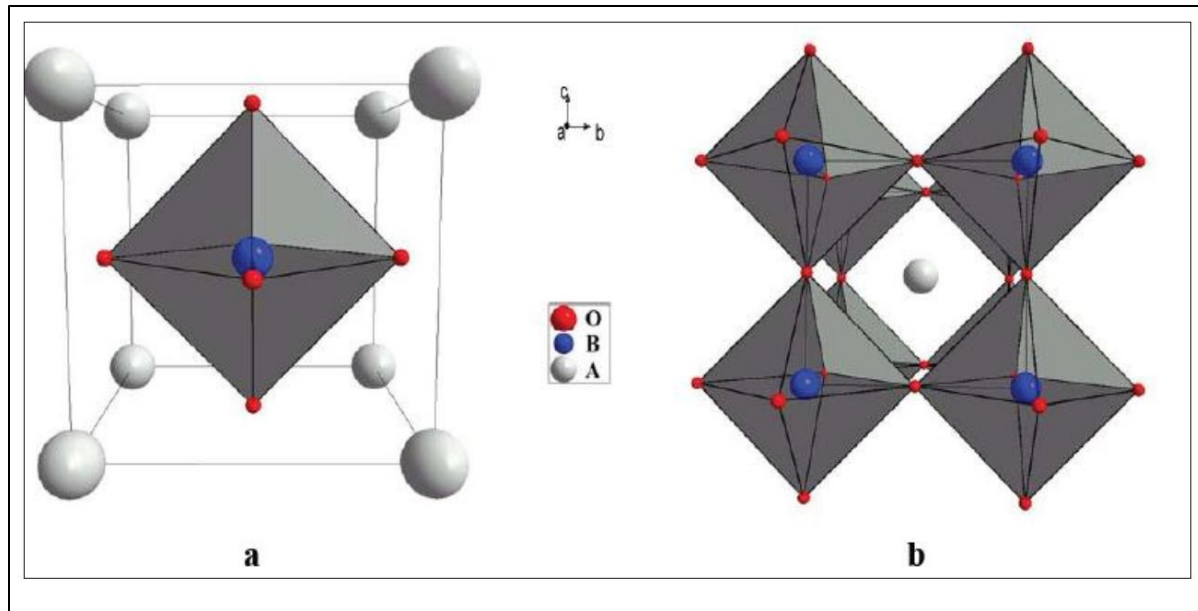


Figure I.1 : Deux façons de représenter la structure pérovskite [2]

On distingue en fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B :

1. Les structures ABO_3 qui ont un seul type d'atome dans les sites A et B :
Ils forment les pérovskites simples : tels que $LaFeO_3$, $PbTiO_3$, $BaMnO_3$ et $KNbO_3$, ...
2. Deux types d'atomes occupent l'un des deux sites A ou B : Ils forment les pérovskites
Complexes : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$, ...

Les phases de type pérovskite de symétrie idéale $Pm3m$ ne présentent pas de polarité.

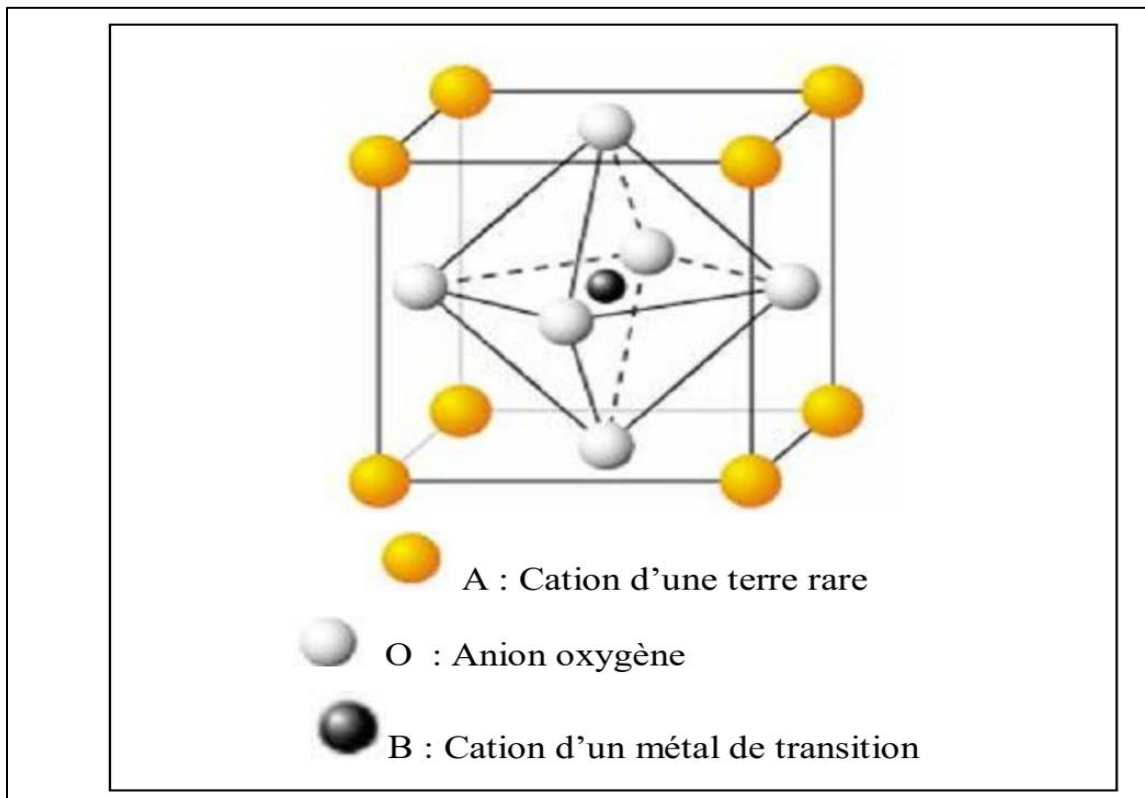


Figure I.1 : Schéma représentant une maille de la structure pérovskite idéale [2]

I.1.3. Distorsions de la structure idéale :

Les phases polaires font partie de systèmes de symétrie inférieure. Effectivement, leurs mailles 7 sont légèrement déformées et présentent des variations quadratiques. Orthorhombiques, où même rhomboédriques, Puisque la déformation faible est associée à un tassement des octaèdres d'oxygène. et décentrage de l'ion B qui se produit ensuite certaines orientations sont favorisées à travers les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, comme illustré dans la figure I.2 :

Les 3 axes d'ordre 4 (L4) dans la phase quadratique ;

Les 6 axes d'ordre 2 (L2) dans la phase orthorhombique,

Les 4 axes d'ordre 3 (L3) dans la phase rhomboédrique.

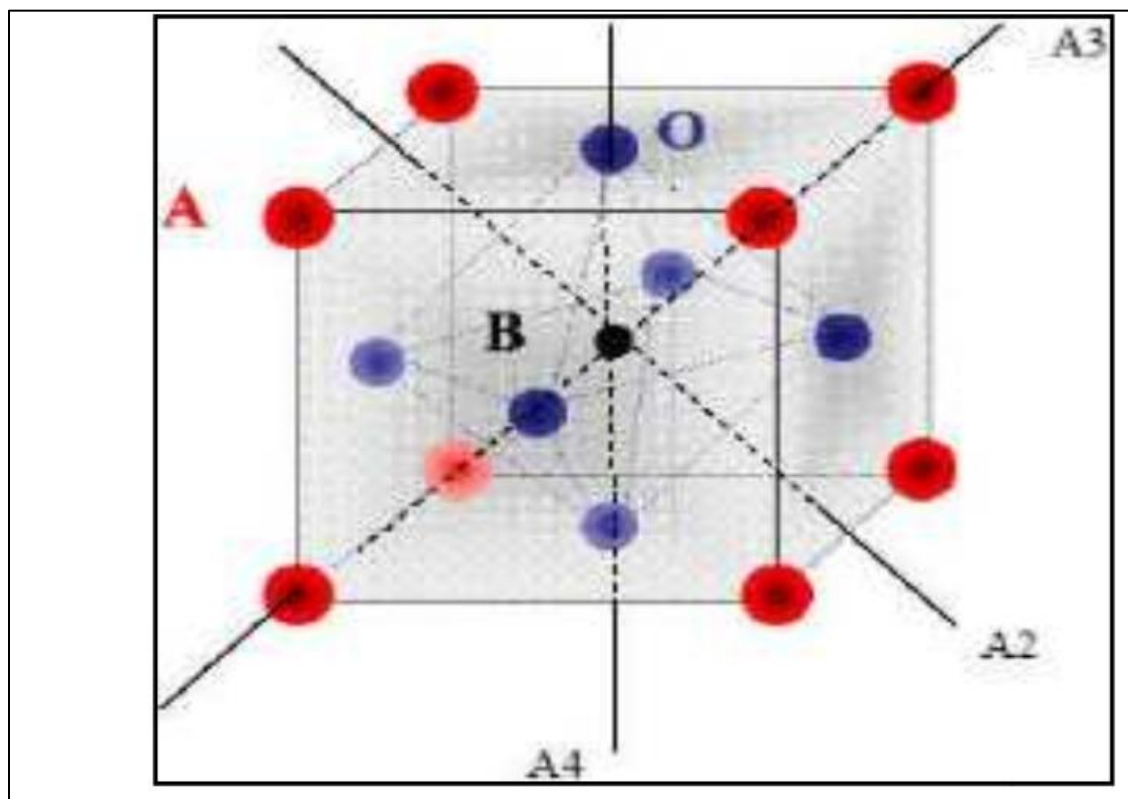


Figure I.3 : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre [3]

Les forces de liaison interatomiques ont subi des changements considérables, ce qui explique ces déplacements des ions B. En particulier, les liaisons B-O ont un caractère plus covalent. Quand la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo-octaédrique, le tassement de la charpente octogonale d'oxygène se produit.

L'octaèdre pivote autour de son centre de gravité et se déplace par rapport à l'ion A pour réduire la distance A-O [3]

I.1.4. Valence des cations A et B

Dans la structure ABO_3 , les cations A et B ont la capacité de perdre des électrons au profit de l'oxygène, ce qui permet de remplir sa couche électronique 2p, mais la charge globale de la structure reste nulle. Il est donc nécessaire que la valence totale des cations A et B soit de +6 pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste stable. L'état de valence des cations A et B

peut différer d'une pérovskite à l'autre, ce qui peut entraîner, par exemple, les configurations suivantes : $A^{1+} B^{5+} O^{2-}_3$, $A^{2+} B^{4+} O^{2-}_3$, $A^{3+} B^{3+} O^{2-}_3$.

il convient de noter que cette représentation de 6 électrons situés sur les atomes d'oxygène et de 6 trous sur les cations est très simpliste, en fait, les charges sont plutôt distribuées dans toute la structure et redistribuées dans le système.

I.1.5. Stabilité de la structure

Les considérations stériques jouent un rôle dans la détermination intuitive de la présence et de la stabilité d'une structure pour une gamme de rayon ionique. Par exemple, l'élément B doit être suffisamment grand pour définir la structure et former un octaèdre avec l'oxygène. Ensuite, la taille de l'élément A devient cruciale car ses distorsions à l'intérieur du cadre d'oxygène ont le potentiel d'altérer le groupe spatial de la structure. V.M. Goldschmidt a développé une exigence de stabilité connue sous le nom de facteur de tolérance t , qui permet aux rayons des cations A et B et de l'anion O d'être reliés par l'équation (I.1) parce que les liens entre l'oxygène et les atomes A et B sont iono-covalents.

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

Où $r(A)$, $r(B)$ et $r(O)$ sont les rayons des ions A, B et O respectivement. La structure cubique idéale en pérovskite est difficile à atteindre puisque les conditions sont très exigeantes. Plus précisément, Il faut que le rayon du site A soit semblable à celui de l'oxygène, qui est d'environ 1,40 Å. En outre, Il faut que le rayon ionique du site B soit de $(\sqrt{2}-1).r(O)$. Le facteur en question reflète le degré de déviation de la symétrie dans la structure pérovskite, qui résulte de l'inégalité entre les longueurs des liaisons A-O et B-O. Comme le montre le tableau I.1, une valeur t de 1 correspond à une symétrie cubique, alors que de légères déviations de 1 peuvent donner lieu à une distorsion rhomboédrale $R3c$, qui implique une rotation de l'octaèdre BO_6 autour d'une direction spécifique [4]. Si t devient plus loin de 1 ($0,86 < t < 0,9$), le polyèdre autour de l'ion A devient déformé, ce qui fait que les angles B-O-B diminuent en dessous de 180° , ce qui entraîne une symétrie orthorhombie. ($Pbnm$). Si t devient plus loin de 1 ($0,86 < t < 0,9$), le polyèdre autour de l'ion A devient déformé, ce qui fait que les angles B-O-B diminuent en dessous de 180° , ce qui entraîne une symétrie orthorhombie. ($Pbnm$). Si t est inférieur à 0,86, la structure octaèdre est remplacée par la géométrie pyramidale, et le cation

métallique de transition B adopte une coordination planaire carrée, ce qui conduit à la formation de couches de fluorite. Inversement, une structure hexagonale est obtenue pour des valeurs t supérieures à 1.

Tableau I.1 : Les différents types de symétrie des pérovskites en fonctions du facteur de tolérance

Valeur de t	Symétrie observée
$t < 0.85$	Passage de pérovskite a fluorine
$0.85 < t < 0.9$	Orthorhombique
$0.9 < t < 1$	Rhomboédrique
$t = 1$	Cubique
$1 < t < 1.06$	Hexagonale

Il convient de souligner que l'iconicité des liaisons joue également un rôle dans la stabilité de la structure pérovskite, c'est-à-dire que la structure est aussi stable que les liaisons impliquées présentent un fort caractère ionique [5]. Il y a une corrélation entre cette iconicité et la différence d'électronégativité entre les cations et les anions, qui peut être calculée en utilisant la moyenne électronégativité.

:

$$\ddot{X} = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2} \quad (I.2)$$

L'électronégativité des cations des sites A et B et de l'oxygène associée est représentée par X_{A-O} et X_{B-O} .

De nombreux matériaux à structure pérovskite démontrent de multiples modifications polymorphiques. Par exemple, l'oxyde de $BaTiO_3$ subit diverses transformations au fur et à mesure de l'augmentation de la température :

Cubique $\longleftrightarrow$ Rhomboédrale $\longleftrightarrow$ orthorhombique $\longleftrightarrow$ tétragonale.

I.2. La non-stœchiométrie dans la structure cristalline

Différents types de défauts peuvent se manifester dans les structures pérovskites. La non stœchiométrie peut être définie comme un défaut occasionnel : des lacunes cationiques sur les sites A, B ou anioniques [6].

Tous les atomes doivent être dans leurs positions idéales dans le réseau dans un cristal idéal, Cependant, une situation comme celle-ci ne peut survenir qu'à une température absolue de zéro, 0°K. Au-delà de cette température, les imperfections se renforcent, peut-être avec des imperfections plus étendues comme les dislocations et les joints de grains, ce qui a un effet important sur la résistance mécanique du matériau. Il est également possible d'observer des défauts sur des sites atomiques ; il s'agit des imperfections occasionnelles.

La présence de défauts est essentielle pour un cristal, car ils influencent plus ou moins, selon leur nature et leur concentration, de nombreuses caractéristiques macroscopiques [7,8]. Les défauts et la nature du cristal sont à la fois des facteurs qui influencent de nombreuses caractéristiques essentielles des solides, dont le cristal ne peut agir que comme un porteur ou une matrice. Quelques semi-conducteurs ont une conductivité entièrement influencée par les impuretés chimiques du cristal (ou le dopage). Beaucoup de cristaux sont colorés par des imperfections. Il est toujours lié à la luminescence des cristaux la présence de défauts. Les atomes peuvent être très rapidement diffusés en raison des impuretés ou des défauts. Les éléments ont également une influence sur les caractéristiques mécaniques et plastiques. [7,9].

I.2.1. Types de défauts ponctuels

Le fait qu'un atome étranger soit présent sur un site particulier ou dans une lacune, là où il devrait normalement être présent un atome, provoque des défauts occasionnels. Les imperfections occasionnelles peuvent être réparties en deux catégories principales :

I.2.1.1. Défauts intrinsèques

Les défauts intrinsèques sont essentiels à la composition du cristal. Les défauts stœchiométriques ne modifient pas la composition globale, ce qui les rend également qualifiés de défauts. Les deux groupes sont divisés en :

A. • Défauts de Schottky

Leur formation est due à des lacunes dans le réseau. Lorsque deux sites vacants, une lacune cationique et une lacune anionique, se rencontrent dans un solide MX (1/1), on observe un défaut de Schottky. D'après l'illustration (fig. I.3), ce type de défaut se produit lorsque le nombre de lacunes cationiques et de lacunes anioniques doit être égal pour préserver la neutralité électrique. Un défaut de Schottky est généré dans un MX_2 par l'absence d'un ion M^{2+} et de deux anions X^- pour contrôler les charges électriques.

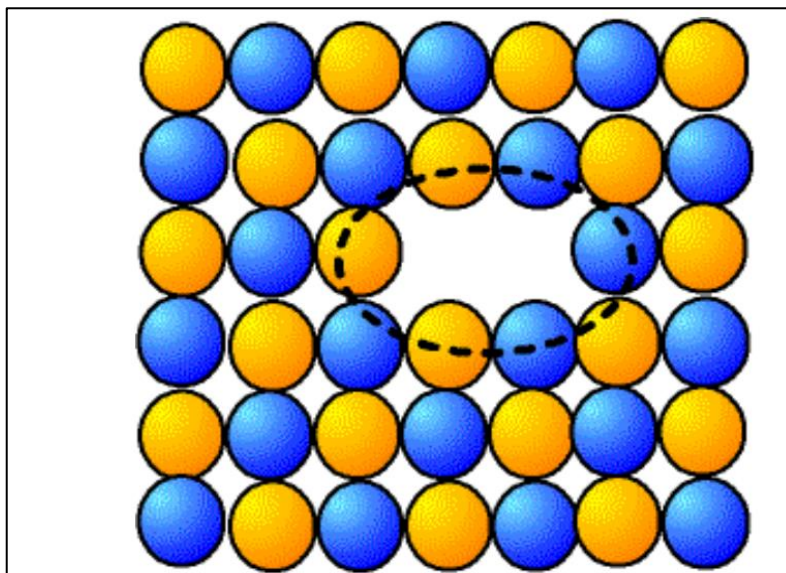


Figure I.2 : Défaut de Schottky dans un cristal ionique

B. • Défauts de Frenkel

En général, un défaut de Frenkel survient sur un sous-réseau cristallin lorsqu'un atome ou un ion se place dans un site interstitiel, ce qui entraîne également la création d'une lacune. Dans la représentation graphique (I.4), un cation a été déplacé du réseau et s'est établi dans un espace interstitiel dans une structure de NaCl. Il existe moins de défauts anioniques de Frenkel lorsque l'anion se trouve dans un site interstitiel. Les anions sont généralement plus grands que les cations et il est plus compliqué de les incorporer dans un site interstitiel avec de faible coordination.

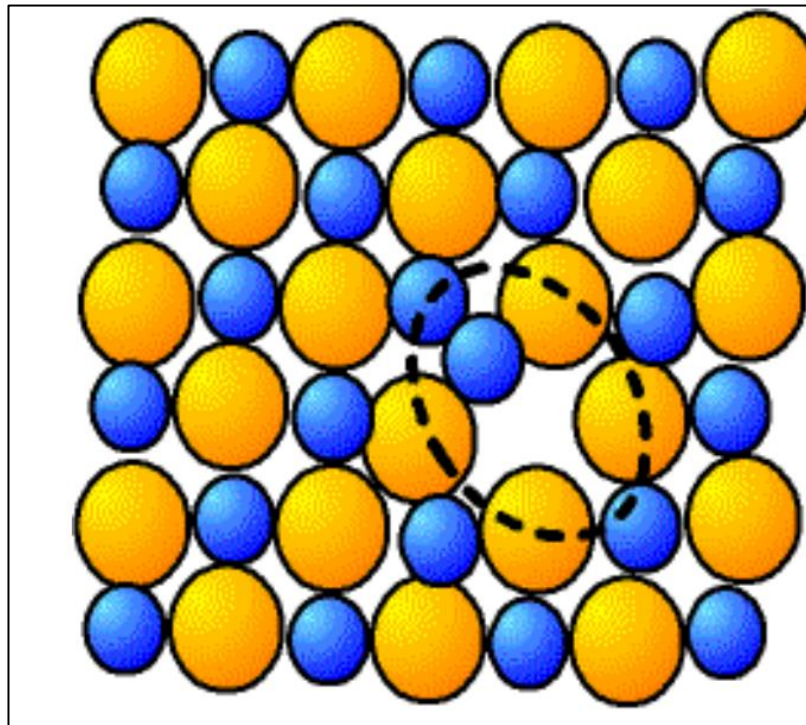


Figure I.3 : Défaut de Frenkel dans un cristal ionique

I.2.1.2. Défauts extrinsèques

Le fait d'introduire des imperfections dans un cristal en le dopant avec une impureté spécifique est appelé défauts extrinsèques. Les déficits ainsi générés sont des déficits externes [8]. Ce dopage entraîne, D'une part, le chaos des atomes propres du sous-réseau cristallin (défauts de Schottky et défauts de Frenkel), et d'autre part, il perturbe la stabilité électrique du tout. Le déplacement des différents porteurs de charge, comme les anions, les cations et les électrons, entraîne la neutralité électrique.

I.3. Utilisation des oxydes mixtes dans la catalyse hétérogène

Ces dernières années, les pérovskites ont fait l'objet d'une étude approfondie en raison de leurs caractéristiques intrinsèques. Ces structures ont trouvé de nombreuses utilisations dans le domaine industriel. Les caractéristiques électroniques de certains matériaux céramiques font d'eux une catégorie importante (di-, ferro-, piezo- ou pyro-électriques). Leurs caractéristiques catalytiques offrent également un large éventail d'applications en catalyse hétérogène.

[10, 11]. Par exemple, les fines poudres de pérovskite à base de nickel et/ou de cobalt présentent un potentiel considérable en tant qu'électrocatalyseur dans les piles alcalines [12], ou en tant que membranes perméables à l'oxygène [13]. Au sujet de la catalyse hétérogène, Déjà, les pérovskites ont démontré leurs capacités exceptionnelles dans les réactions d'oxydation, telles que l'oxydation des hydrocarbures tels que le méthane [14 - 16], le reformage a sec du méthane [17, 18], l'oxydation du méthanol [19], ainsi que l'élimination des polluants des gaz d'échappement automobile [20]. Ainsi, ces structures sont cruciales en tant que catalyseurs pour des réactions environnementales majeures comme l'élimination des CO et NOx [21-23] et l'oxydation des composés organiques volatils (COVs) [24]. Ces substances peuvent être employées dans des réactions d'hydrogénation d'alcènes [25] ou d'hydrogénolyse d'alcanes (26). Parce qu'ils ont des propriétés de dépollution [27, 28], et plus généralement pour les réactions d'oxydation, certaines formulations ont été proposées comme remplaçants des catalyseurs à base de métaux nobles supportés [29]. Les réactions d'oxydation sur ces solides ont été analysées et ont permis de mettre en évidence différents mécanismes possibles, selon la molécule à oxyder.

. De cette manière, Voorhoeve et ses collègues [30] ont établi les concepts de réaction suprafaciale et interfaciale. Dans le cas des réactions suprafaciales, comme par exemple la réaction d'oxydation de CO à basse température, le mécanisme d'oxydation procéderait entre la molécule à oxyder et de l'oxygène adsorbé en surface. Outre les réactions interfaciales, comme dans la réaction de combustion du méthane à haute température, l'oxygène réactif serait de l'oxygène du réseau de la pérovskite. Ainsi, la mobilité de l'oxygène dans le réseau cristallin devient un paramètre déterminant l'activité catalytique du solide [31].

I.4. Piles à combustible

Un pile-à-combustible est un appareil électrochimique qui convertit en énergie électrique l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction. Contrairement aux générateurs électriques classiques qui convertissent l'énergie mécanique, produite par la combustion de ressources fossiles, en énergie électrique, une pile à combustible ne se laisse pas limiter par le cycle de Carnot qui reste à environ 30% de rendement.

La classification des piles à combustibles repose sur la nature du transport ionique dans l'électrolyte et la température de fonctionnement. Ces piles présentent de nombreux avantages en raison de leur fonctionnement à haute température. En raison de leur conductivité à ces

températures, les céramiques peuvent se débarrasser de catalyseurs coûteux comme les métaux nobles. Un rendement théorique plus élevé est également prévu par rapport aux autres types de piles. En outre, elles peuvent être alimentées à la fois en hydrogène et avec d'autres gaz comme le méthane et le monoxyde de carbone, ce qui nécessite un hydrogène de moins bonne qualité que d'autres piles comme les piles à membrane polymère.

Le principal atout des piles à combustible est leur capacité à être ajustées, c'est-à-dire qu'elles peuvent être ajustées en fonction des besoins. Ils peuvent facilement être ajustés en fonction de l'application visée et des niveaux de puissance nécessaires, le rendement électrique étant indépendant de la taille de la batterie. On peut donc les mettre en place dans divers endroits sans trop encombrer. Par ailleurs, elles ne sont pas mobiles, ce qui implique qu'elles fonctionnent sans bruit. Enfin, les piles à combustible ont une pollution faible ou nulle (selon le combustible utilisé). L'un de ces désavantages est leur durée de vie encore limitée, mais le principal désavantage reste le prix. Tout dépend du genre.

I.4.1. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Les SOFC ont connu une augmentation notable ces dernières années en raison de leurs performances élevées et de leur installation relativement facile.

Le fonctionnement des SOFC ne nécessite qu'un seul combustible (H_2 , CO , CH_4) et un comburant (air ; O_2). Grâce à ces systèmes électrochimiques, la pollution environnementale peut être significativement réduite, car la réaction bilan consiste à produire de l'eau à partir d'hydrogène pur. Il est possible de réduire considérablement les effets de serre.

Dans un système principalement constitué de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte conducteur ionique, la réaction chimique se produit. Les cellules élémentaires sont reliées entre elles grâce à des interconnecteurs qui facilitent le déplacement des électrons (courant ou électricité) et la distribution des gaz.

La cathode, l'anode et l'électrolyte constituent les trois composants d'une pile à combustible de type SOFC (Figure I.5).

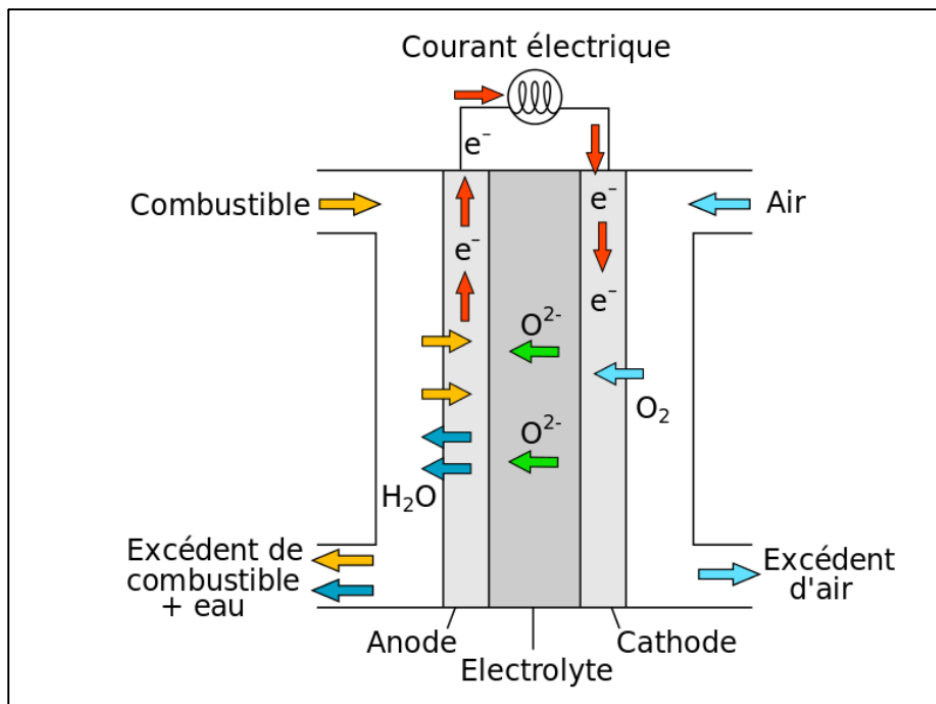
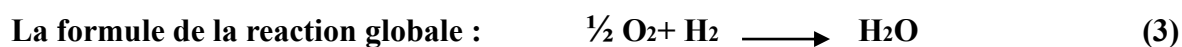
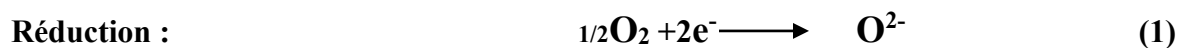


Figure I.4 : le schéma de fonctionnement d'une pile à combustible a oxyde solide (SOFC) [33,34].

La réduction du dioxygène présent dans l'air se produit à la cathode, qui se dissocie en ions O^{2-} (1). Ensuite, L'électrolyte transporte ces ions vers l'anode où ils sont oxydés par l'hydrogène, ce qui entraîne la production d'eau (2). La réaction se produit lorsque des électrons circulent de l'anode vers la cathode, ce qui entraîne la génération d'un courant électrique. Aucune émission de gaz à effet de serre n'est produite lors de cette production, Puisque l'eau est le seul sous-produit à la fin de la réaction (3).



L'enthalpie de la dissociation des molécules d'eau à 25 °C est de 285,84 kJ mol⁻¹. La réaction n'étant pas spontanée, elle a besoin d'une contribution énergétique pour se faire. Les énergies utilisées pour l'électrolyse de l'eau sont l'électricité et la chaleur. Les sources d'énergies

renouvelables sont de plus en plus puissantes, Cela offre la possibilité de fusionner deux systèmes électrochimiques afin de favoriser la génération d'hydrogène [32].

I.4.2. Les composants d'une cellule SOFC

Revenons a les éléments essentiels d'une cellule SOFC : l'anode, la cathode et l'électrolyte, pour élucider leurs caractéristiques particulières et les exigences correspondantes [33,34].

I.4.2.1. Electrolyte

Il est essentiel que l'électrolyte soit à la fois un excellent conducteur ionique et un isolant électrique parfait pour permettre la migration des ions oxygène de la cathode vers l'anode. La cellule doit être étanche afin d'éviter toute interaction entre les deux compartiments, ce qui empêche la fusion du combustible avec le condenseur.

- La compatibilité du coefficient de dilatation avec celui des électrodes est essentielle pour réduire au minimum les contraintes thermomécaniques aux interfaces.
- Il est nécessaire que la conductivité ionique soit d'environ $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à la température à laquelle la batterie fonctionne
- Il faut avoir une stabilité chimique suffisante dans des environnements oxydants et réducteurs, tout en étant à prix abordable.

Les oxydes de structure fluorine, les apatites et les matériaux de type LAMOX sont les électrolytes les plus fréquents [35-37].

- Les oxydes fluorés sont des conducteurs d'oxygène traditionnels. La zircone, où l'yttrium (YSZ) remplace une partie des atomes de zirconium, présente une stabilité chimique et un taux de dilatation thermique qui correspond à celui des matériaux utilisés pour les électrodes. [35]. Seule la conductivité ionique faible de cette zircone à la température souhaitée de 700 °C pose un problème, cela complique son utilisation difficile avec des épaisseurs considérables [33].
- Les matériaux LAMOX forment une gamme de conducteurs ioniques innovants. Ils sont constitués d'un molybdate de lanthane $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Ils ont une conductivité ionique élevée, cependant ils peuvent être réactifs à quelques matériaux de cathode [35,37].

I.4.2.2. Anode

L'oxydation du combustible se produit à l'anode (d'où le terme "fuel électrode"), ce qui, pour l'hydrogène, entraîne la libération d'eau et la production d'électrons.

L'anode doit avoir les propriétés suivantes [38] :

- Être poreuse afin de faciliter le transport du combustible et l'évacuation de l'eau accumulée.
- Posséder un coefficient de dilatation qui correspond à celui des autres éléments de la pile
- Possède une performance électrocatalytique satisfaisante.
- Faciliter la circulation des ions afin de procéder à l'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur (Ni)
- Fournir un flux électronique élevée à la température de fonctionnement de la batterie (environ 100 S.cm^{-1} à $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$).
- Offrir une grande surface et une stabilité chimique dans un environnement réducteur

Les matériaux d'anode couramment employés comprennent des cermets fabriqués à partir d'un métal, généralement du nickel, et d'une céramique qui est celle qui forme l'électrolyte [38,39]. Ces anodes sont parfaitement adaptées à l'électrolyte en ce qui concerne la dilatation thermique.

I.4.2.3 Cathode

Au niveau de la cathode, l'oxygène de l'air est réduit par les électrons provenant de l'anode via le circuit externe. Les caractéristiques de la cathode doivent être les suivantes :

- Une conduction électronique élevée, d'au moins 100 S.cm^{-1} à la température de fonctionnement de la pile
- Un coefficient de dilatation qui correspond à celui de l'électrolyte afin d'assurer une stabilité mécanique optimale.
- Des caractéristiques électrocatalytiques adéquates pour garantir la réduction de l'oxygène dans l'air
- Des caractéristiques électrocatalytiques satisfaisantes pour garantir la diminution de l'oxygène dans l'air
- stabilité chimique acceptable
- Un matériau à faible coût

Il est essentiel de maintenir ces propriétés, que ce soit sous air ou sous pression partielle d'oxygène, à la température de fonctionnement.

Parmi les matériaux de cathode SOFC, les pérovskites de structure ABO_3 ont été les plus recherchées, avec A étant une terre rare, généralement le lanthane, et B étant un métal de transition. Les manganites de lanthane $LaMnO_3$ sont les matériaux les plus étudiés, car ils peuvent être partiellement remplacés par le strontium. La famille des composés obtenus, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, est représentée par LSM. La substitution du lanthane par le strontium entraîne une augmentation de la conductivité électrique du matériau [33,39]. Dans ces pérovskites, on peut également remplacer le manganèse par d'autres métaux de transition, tels que le cobalt et le fer, ce qui donne naissance aux familles LSMC ($La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Co_yO_3$) et LSCF ($La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$) [33]. Les cathodes LM, LSM et LSCF peuvent réagir avec YSZ (électrolyte couramment utilisé dans les applications SOFC) ; les phases secondaires formées sont respectivement $La_2Zr_2O_7$ et $SrZrO_3$ avec $LaMnO_3$ et $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ [33]. LSMC offre des performances supérieures à celles de LSM, mais son coefficient de dilatation thermique diffère considérablement de celui de YSZ et il peut également former des phases secondaires pour des taux de substitution élevés du manganèse par rapport au cobalt [33]. Les performances de la pile à combustible SOFC sont altérées par ces résultats au niveau de l'interface cathode/électrolyte.

I.4.3. Réduction de l'oxygène à la cathode

Grâce aux électrons qui se rendent à la cathode par le circuit extérieur, l'oxygène gazeux est converti en ions O^{2-} (équation I.2).

a) Cathode à conduction électronique pure

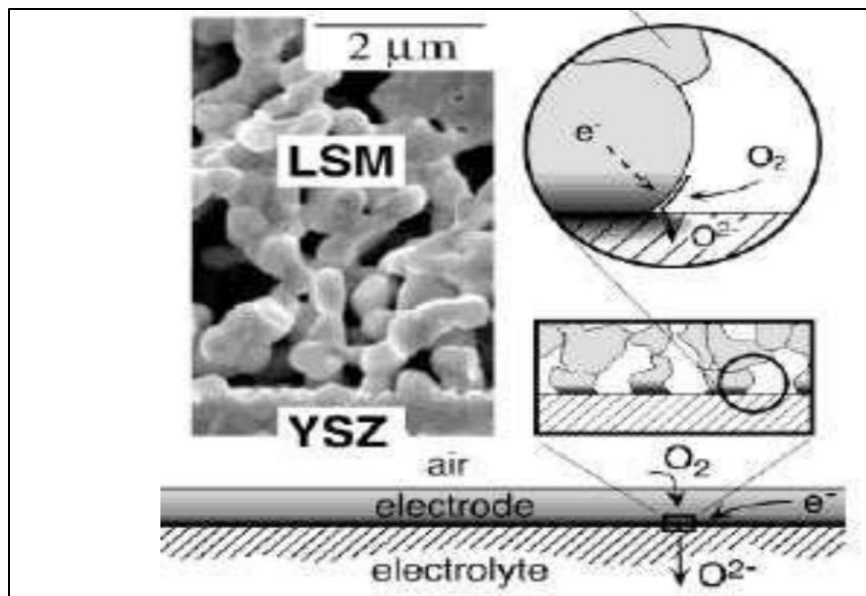


Figure I.5: réduction de l'oxygène dans un matériau électronique pur [40]

En traversant la cathode poreuse, l'oxygène gazeux atteint l'interface entre l'électrolyte et la cathode, où les électrons circulant dans la cathode le réduisent (Figure I.13 [40]).

On nomme point de triple contact (Triple Contact) cette interface entre la cathode, l'électrolyte et l'oxygène gazeux

À partir du point de triple contact (interface cathode-électrolyte-oxygène gazeux Boundary Phase -TPB- [40-42]), les ions O^{2-} se propagent dans l'électrolyte et sont ensuite dirigés vers l'anode.

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

Dans ce genre de matériaux, l'oxygène est peut-être réduit de différentes manières (Figure I.14) [43-46] :

- Interaction de l'oxygène moléculaire avec des électrons présents à la surface de l'électrolyte (CH_1).
- Absorption et dissociation de l'oxygène, réduction par les électrons qui pénètrent dans la cathode, puis diffusion de l'oxygène :
 - ✓ À l'extérieur du volume de la cathode vers l'électrolyte (CH_2).
 - ✓ À la surface de la cathode vers l'électrolyte (CH_3).

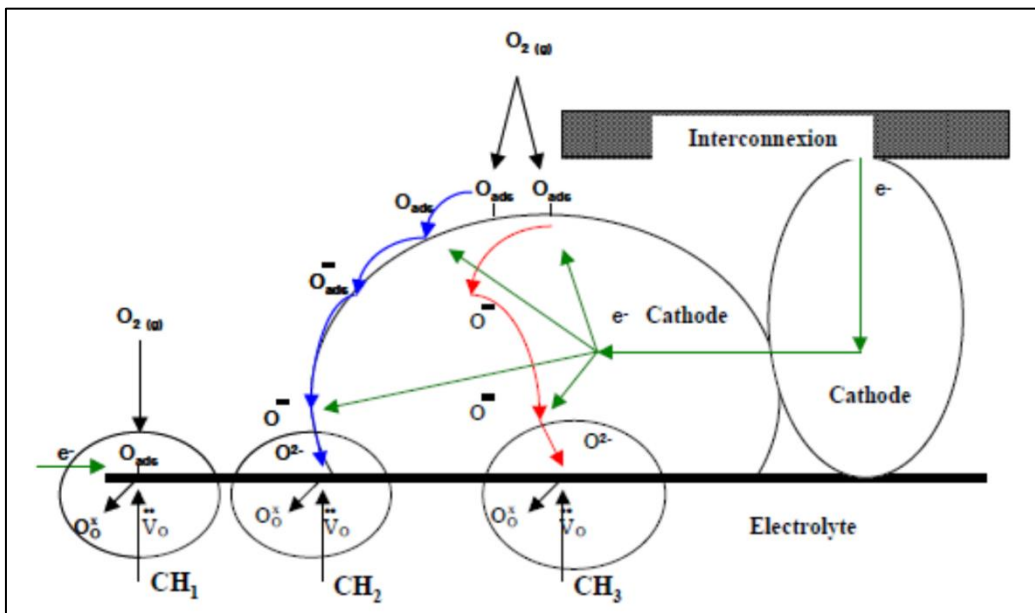


Figure I.6: Réduction de l'oxygène dans un matériau conducteur mixte (électronique et ionique) [43]

La prédominance de l'un de ces chemins réactionnels est influencée par les caractéristiques du matériau de cathode, la microstructure, la conduction électronique et la cinétique propre de réduction et de conduction des ions O^{2-} . Les propriétés électrocatalytiques et de transport de la cathode sont définies par le coefficient d'échange de surface "k" et le coefficient de diffusion de l'oxygène " D^* ".

Contrairement à un matériau de cathode classique, qui ne contient que du conducteur électronique, un matériau de cathode conducteur mixte présente des surfaces actives importantes. En effet, une fois l'oxygène réduit, tout le volume de la cathode est ouvert pour la circulation des ions O^{2-} vers l'électrolyte, ce qui implique que la zone active n'est plus limitée à tous les points de triple contact. L'ionisation des lacunes de l'électrolyte provoque la formation d'espaces vide dans le matériau de cathode, ce qui constitue une forme de « pompage » [47].

Références

- [1] L. S. Cavalcante, V. S. Marques, J. C. Sczancoski, M. T. Escote, M. R. Joya, J. A. Varela, M. R. M. C. Santos, P. S. Pizani and E. Longo, Chemical Engineering 143 (2008) 299-307.
- [2] D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. Annu. Rev. Mater. Sci., 15(1985) 329
- [3] V.M. Goldschmidt, matémot Naturuid, Klass, N°2, 1926.
- [4] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. Electronic conduction un oxide. Springer-Verlag, Berlin, (2000)
- [5] H. LIDJICI, Thèse du Doctorat de L'université de Toulouse (2011).
- [6] Kittel, Charles. Introduction to Solid State Physics, 8th edition, John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 268-270.
- [7] P. Sarrazine, A. Galerie, J. Foulter, Les mécanismes de la corrosion sèche, EDP Sciences, Paris, (2000) 79-82.
- [8] L. Smart, E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson, Pari, (1997) 147-148
- [9] Ch. Kittel, Physique de l'état solide, 7emed, Dunod, Paris, (1998) 482-483.
- [10] L. G. Tejuca, J.L.G. Fierro, Adv. Catal, 36 (1989) 237.
- [11] R.J.H. Voorhoeve, Perovskite Oxidation–Reduction Catalysts, in: J.J. Burton, R.L. Garten (Eds.), Advanced Materials in Catalysis, Academic Press, New York, (1977) 129
- [12] S. Muller, K. Striebel, O. Haas, Electrochim. Acta, 39 (1994) 1661.
- [13] U. Balachandran, J.T. Dusek, S.M. Sweeney, R.B. Poeppel, R.L. Mieville, P.S. Miaya, M.S. Kleefisch, S. Pei, T.P. Kobylinski, C.A. Udovich, A.C. Bose, Am. Ceram. Soc. Bull, 74 (1995) 71
- [14]. S. Ponce, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, Appl. Catal. B, 24 (2000) 193.
- [15] D. Ferri, L. Forni, Appl. Catal, B: Env. 16 (1998) 119.

- [16] A. Slagtern, U. Olsbye, *Appl. Catal. A: Gen*, 110 (1994) 99.
- [17] J. Guo, H. Lou, Y. Zhu, X. Zheng, *Mater. Letters*, 57 (2003) 4450.
- [18] H. Provendier, C. Petit, C. Estoumes, A. Kiennemann, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 741.
- [19] J. Choisnet, N. Adadzhieva, P. Stefanov, D. Kli surski ; J. M. Bassat, V. Rives, L. Minchev *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 90 (1994) 1987.
- [20] S. Royer, C. Ayrault, C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, D. Duprez, *Catal. Today*, 117 (2006) 543.
- [21] A. E. Giannakas, A. K. Ladavos, P. J. Pomonis, *Appl. Catal. Env B*, 49 (2004) 147
- [22] A.A. Leontiou, A.K. Ladavos, G.S. Armatas, P.N. Trikalitis, P.J. Pomonis, *Appl. Catal A : Gen*, 263 (2004) 227.
- [23] J.P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer, P. Granger, *Appl. Catal. B: Env*, 91(2009) 596.
- [24] H.G. Lintz, K. Wittstock, *Catal. Today*, 29 (1996) 457.
- [25] J.O. Pentuchi, M.A. Ulla, J.A. Marcos, E.A. Lombardo, *J. Catal*, 70 (1981) 536.
- [26] K. Ichimura, Y. Inoue, I. Yasumori, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 54 (1981) 1787.
- [27] S. Royer, B. Levasseur, H. Alamdari, J. Barbier Jr., D. Duprez, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B : Env*, 80 (2008) 5.
- [28] J. Faye, E. Guelou, J. Barrault, J. M. Tatibouet, *Top Catal*, 52 (2009) 1211.
- [29] W. F. Libby, *Science*, 171 (1971) 499.
- [30] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Jr. Remeika, L. E. Trimble, *Ann. N. Y. Acad. Sei.*, 272 (1976) 3
- [31] T. Nitadori, S. Kurihara, M. Misono, *J. Catal*, 98 (1986) 221.
- [32] L. Degiorgis, M. Santarelli, M. Calì, *J. Power Sources*, 2007 ; 171 ; 237-246.
- [33] K. C. Wincewicz et al, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, *Journal of Power Sources* 140, 280–296, (2005)

- [34] E. Boehm, Les nickelates $A_2MO_{4+\delta}$, nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, France (2002)35.
- [35] S. J. Skinner et al, Oxygen ion conductors, Materials Today, ISSN:1369 7021, (2003)
- [36] S. Célrier, Synthèse par voie sol-gel, mise en forme et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'anode pour piles à combustible SOFC : Oxyapatite à charpente silicatée et Ni/Oxyapatite, Thèse de Doctorat de l'Université Toulouse III, France (2005)
- [37] G. Corbel et al, Compatibility evaluation between $La_2Mo_2O_9$ fast oxide-ion conductor and Ni-based materials, Journal of Solid-State Chemistry 179, 1337–1342, (2006)
- [38] Y. Zhang et al, Dip-coating thin yttria-stabilized zirconia films for solid oxide fuel cell applications, Ceramics International 30, 1049–1053, (2004)
- [39] P. Jasinski et al, Impedance spectroscopy of single chamber SOFC, Solid State Ionics 175, 35–38, (2004)
- [40] S.B. Adler, Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, Chemical Reviews, 104 (10), (2004)
- [41] M. J. L. Østergård et al, Manganite-Zirconia composite cathodes for SOFC: influence of structure and composition, Electrochimica Acta. 40 (12), 1971-1981, (1995)
- [42] X.D. Zhu et al, Improved electrochemical performance of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}-La_{0.45}Ce_{0.55}O_{2-\delta}$ composite cathodes for IT-SOFC, Electrochemistry Communications 9, 431–435, (2007)
- [43] E. Boehm et al, Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $Ln_{2x}NiO_{4+\delta}$ oxides, Solid State Ionics 176, 2717 – 2725, (2005)
- [44] F. Mauvy et al, Oxygen reduction on porous $Ln_2NiO_{4+\delta}$ electrodes, Journal of the European Ceramic Society 25, 2669-2672, (2005)
- [45] E. Boehm et al, Oxygen transport properties of $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ mixed conducting oxides, Solid State Sciences 5, 973–981, (2003)

[46] S.B. Adler et al, Electrode kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, J. Electrochem. Soc., 143 (11), 3554-3564, (1996)

[47]. J.M. Bassat et al, Anisotropic ionic transport properties in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ single crystals, Solid State Ionics 167, 341–347, (2004)

CHAPITRE II :
Méthodes de préparation et techniques de caractérisation

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes de synthèse des matériaux étudiés ainsi que des techniques de caractérisation utilisées, avec une présentation théorique puis une description des conditions utilisées lors de l'analyse.

II.2. Méthode de synthèse

Diverses méthodes ont été mises au point pour préparer des matériaux de caractéristiques différentes en fonction de leur utilisation prévue. Les méthodes chimiques sont largement utilisées dans l'élaboration de matériaux, offrant un contrôle précis sur le processus de synthèse pour produire des matériaux avec des propriétés sur mesure. Les méthodes chimiques peuvent synthétiser des matériaux ayant des propriétés telles que la taille du grain, la forme, la porosité, la surface, l'homogénéité et la composition. En outre, des méthodes chimiques peuvent être utilisées pour produire des structures complexes telles que des nanoparticules, des films fins et des composites avec des propriétés uniques et réglables. Les procédés chimiques les plus couramment utilisés comprennent le sol-gel, qui est la technique utilisée dans cette thèse, la synthèse de co-précipitation, et la synthèse hydrothermale.

II.2.2. La méthode sol gel

Le terme "sol-gel" est l'abréviation de "solution-gélation". Premièrement, Un sol se compose d'une dispersion constante de particules colloïdales dans un liquide. [1]. Les particules solides doivent être suffisamment petites (entre 10 et 100 Å) pour que les forces responsables de la dispersion (motion Brownienne, interaction Van der Waals) ne soient pas surmontées par les forces gravitationnelles pour rester dispersées [2].

Deuxièmement, un gel est constitué d'un groupe de macromolécules solides, amorphes et tridimensionnels, gonflés par un solvant et contenant des pores sous-micrométriques. Si la grille solide est constituée de particules colloïdales, le gel est appelé colloïdale (gel physique), tandis que si le gel solide se compose de macromolécules, il s'appelle polymère (gel chimique) [1].

II.2.3. Principe

Comme le montre la figure II.1, le procédé sol-gel est une technique très polyvalente qui permet la production précise d'un large éventail de matériaux, y compris les fibres, les films fins, les matériaux denses, les poudres et les matières ultra-basse densité [3].

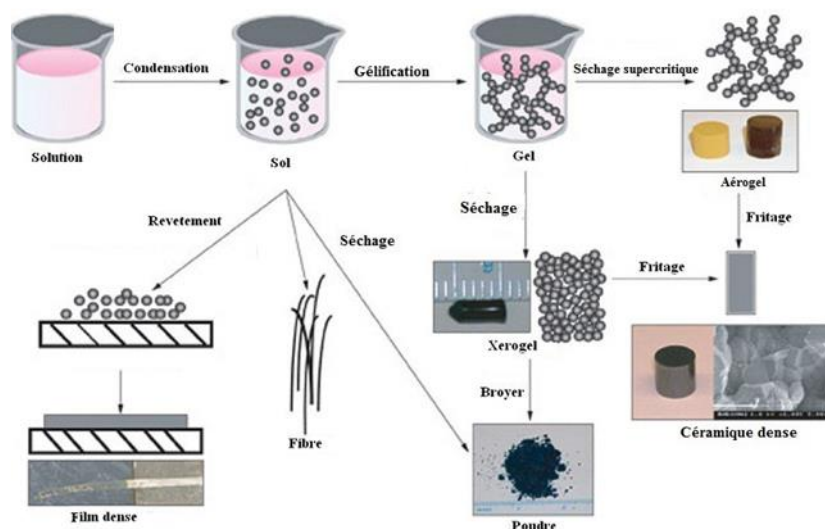


Figure II.1 : Les étapes clés d'une synthèse de matériau à l'aide du procédé sol-gel [6].

Cette polyvalence découle de la capacité du processus sol-gel à permettre un contrôle précis sur la composition, la microstructure et la morphologie du matériau résultant. Par exemple, le processus sol-gel peut être utilisé pour créer des films minces avec une épaisseur contrôlée avec précision et une adhésion exceptionnelle aux substrats, en trouvant des applications dans des domaines tels que la microélectronique, l'optoélectronique et les capteurs. De même, le processus sol-gel peut également être utilisé pour créer des fibres de diamètre et de longueur contrôlés, offrant une utilité dans le renforcement de composites et d'applications telles que les fibres optiques. En outre, le processus sol-gel peut produire des matériaux denses qui ont une microstructure uniforme et d'excellentes propriétés mécaniques, ce qui les rend utiles dans diverses applications telles que les revêtements de barrière thermique, les supports de catalyseur et les membranes. En outre, les poudres produites par le processus sol-gel ont une distribution de taille étroite et une morphologie contrôlée, ce qui les rend utiles dans plusieurs applications telles que la catalyse, la détection et le stockage d'énergie [4].

La solution de départ consiste généralement en un précurseur, un solvant (généralement un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique), et de l'eau. Chaque composé est dosé très précisément, à cause de la dépendance de la propriété du gel en la sélection du solvant et du catalyseur est ensuite dictée par les propriétés chimiques du précurseur, qui est le composé central de la solution.

Selon la nature du précurseur moléculaire, deux approches sont généralement utilisées dans le processus sol-gel [5] :

- Route organique métallique : les précurseurs utilisés sont les alcoxydes moléculaires $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkylque de type $(-C_nH_{2n+1})$.
- Route inorganique : les précurseurs utilisés sont des sels métalliques dans des solutions aqueuses (nitrates, chlorures, etc.), et des agents de complexation, tels que l'acide citrique, EDTA, acide maléique, saccharose, DEA, TEA, acides propioniques, etc.

Comme le montre la figure II.2, les étapes importantes impliquées dans la synthèse sol-gel sont les suivantes [6] :

L'hydrolyse : dans laquelle la réaction est initiée par le mélange d'alcoxydes métalliques avec de l'eau dans un solvant tel que l'alcool à des températures ambiantes ou légèrement élevées. Les catalyseurs acides ou basiques sont utilisés pour accélérer le processus de polymérisation, conduisant à la condensation des molécules adjacentes et à la formation de liens d'oxyde métallique tout en éliminant H_2O et ROH . En conséquence, les réseaux polymères atteignent des dimensions colloïdales dans l'état liquide, également connu sous le nom de "sol".

Gélation : les filets de polymères se combinent pour créer une structure 3D dans le liquide, ce qui donne un gel légèrement rigide. Les pores du gel piègent des solvants comme l'eau et l'alcool. Au fil du temps, de plus petites unités de polymère s'agrègent dans le réseau principal, contribuant au processus de vieillissement du gel.

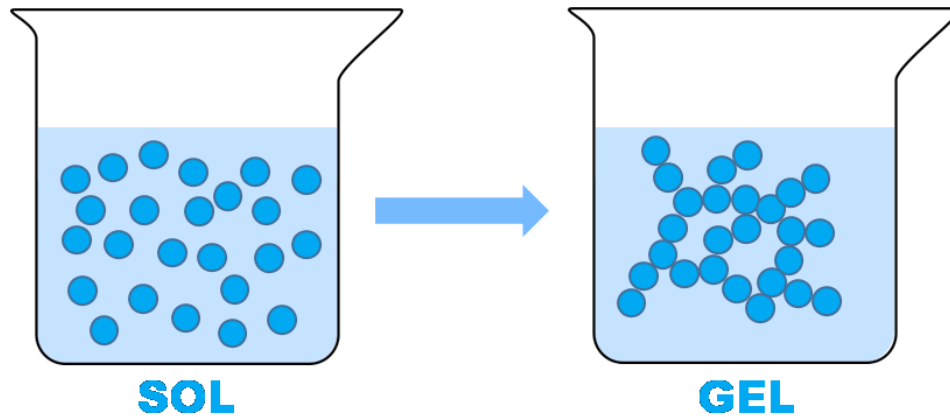


Figure II.2: transition sol-gel [6].

Les gels doivent être séchés, c'est-à-dire soumis à une opération d'évacuation des solvants. Comme le montre la figure II.3, on distingue deux types de gels secs [7] :

- **Aérogel** : l'élimination du solvant se fait par évacuation hypercritique, conduisant à un matériau de très faible densité.
- **Xérogel** : le séchage se fait par évaporation à pression atmosphérique pour obtenir un matériau dense ou une poudre.

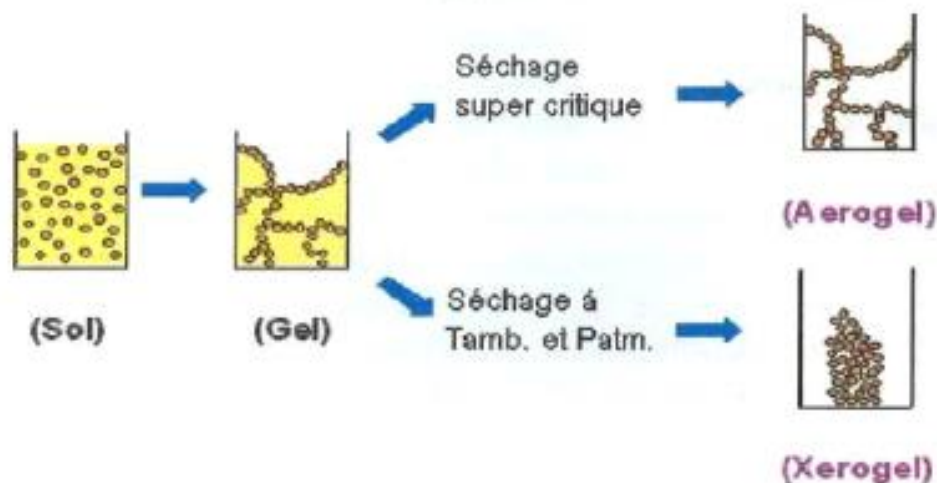


Figure II.3: Dessin schématique de la différence entre le xérogel et l'aérogel [7].

Facteurs influençant sur les mécanismes de réaction

Comme dans toutes les autres technologies chimiques, les conditions de synthèse influent sur la structure et les propriétés des produits. Parmi les paramètres les plus prépondérants de la synthèse sol-gel figurent les suivants [8] :

- **Composition et nature des précurseurs** : le choix des précurseurs dans le processus sol-gel a une influence significative sur les caractéristiques du produit final. La réactivité des précurseurs est un facteur clé, avec des précurseurs hautement réactifs qui se traduisent par une structure réseau dense et fortement interconnectée. La taille et la forme des molécules précurseurs peuvent également avoir une incidence sur le matériau final, les plus petites contribuant à une surface plus élevée et les plus grandes produisant des particules plus grandes. En outre, la composition des précurseurs joue un rôle, car l'utilisation d'alcoxydes ou de sels métalliques différents peut produire des oxydes de métaux différents ou des mélanges d'oxydes, ce qui conduit à des propriétés chimiques et physiques distinctes. Par conséquent, une sélection réfléchie des précurseurs est essentielle pour atteindre les propriétés du matériau souhaitées dans le processus sol-gel.
- **Solvant** : les alcoxydes ne sont pas mélangeables dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, afin d'éviter les réactions possibles entre les différents composants susceptibles de modifier la cinétique de la réaction.
- **Température** : comme dans tous les autres types de synthèse, la température a un impact considérable sur les propriétés du sol synthétisé. Elle affecte la vitesse, le mécanisme et l'interaction des réactions d'hydrolyse et de condensation. D'autre part, il affecte également la vaporisation du solvant et, par conséquent, la concentration de la substance dans le sol.
- **Surfactants** : Les surfactants agissent en modifiant la tension de surface entre les composants du système. Ainsi, ils pourraient servir de stabilisateurs de particules dans le sol, supprimant fermement le processus de sédimentation. Par conséquent, il est possible d'obtenir un film homogène et de modifier la porosité de surface et la souplesse du film trouvé sur la surface.

II.2.4. Avantages et inconvénients du procédé Sol-gel [9-11].

- Contrôle de la porosité du matériau et de la taille des nanoparticules. Possibilité d'obtenir des matériaux hautement poreux (dense, mésoporeux, ultra-poreux) sous forme de film mince, de fibre et de poudre.
- Très haute pureté et homogénéité.
- Traitements thermiques nécessaires à basse température.
- Les groupes hydroxyles et les carbonates demeurent après le traitement thermique.
- La durée de la formation du gel peut varier d'heures à jours.
- Coût élevé des précurseurs.
- Rétrécissement significatif du gel pendant le séchage

II.3. Caractérisations physico-chimiques

Pour déterminer les propriétés physico-chimiques de nos catalyseurs, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X (DRX), de spectroscopie infrarouge (FTIR), de microscopie électronique à balayage (MEB), de spectroscopie d'impédance (EIS), de BET.

II.3.1. Diffraction des rayons X- Méthode des poudres

La technique de caractérisation la plus couramment employée dans le domaine de la science des matériaux est sans doute la diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins. Dans de nombreuses applications, il est essentiel de connaître les caractéristiques structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins. L'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux est donc essentielle à la diffraction par les poudres.

Dans notre situation, nous avons opté pour la technique de caractérisation de diffraction des rayons X sur poudre. En premier lieu, cette méthode nous permet de vérifier, en ce qui concerne les poudres, l'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. La détermination structurale est l'objectif final, c'est-à-dire la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline.

.

II.3.1.2 Principe d'obtention des spectres

Tous les cristaux ont une unité chimique qui se répète de manière régulière selon un système de trois axes, formant ainsi des mailles. Ces mailles possèdent leurs propres longueurs d'arêtes et angles. Ainsi, on peut distinguer les solides cristallins en fonction de leurs mailles. Il est également possible d'associer à un cristal différentes familles de plans (hkl), connus sous le nom de réticulaires. Ces plans se distinguent par leur position, leur distance entre les réticules d_{hkl} , la densité des points dans chacun d'entre eux et le nombre de plans équivalents.

Dans la Figure II. 4, on peut observer une famille de plans réticulaires (hkl) qui sont séparés par l'équidistance d_{hkl} . Exposés à un faisceau de rayons X monochromatiques, ces plans seront considérés comme des surfaces réfléchissantes. Si la distance entre les différents plans des rayons réfléchis est un multiple entier de la longueur d'onde λ des rayons X, cela entraînera une interférence constructive. La condition de λ fixe est associée à l'espacement d_{hkl} et à l'angle de diffraction θ , comme indiqué dans l'équation suivante :

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

On appelle communément l'équation (II.1) la loi de Bragg, et n est l'ordre de réflexion, qui peut être n'importe quel nombre entier (1, 2, 3...) à condition que $\sin(\theta)$ ne dépasse pas l'unité. En réalité, la loi de Bragg est une condition indispensable mais non adéquate pour que des cristaux réels permettent une diffraction. Cela permet d'évaluer si une diffraction se produira dans le cas des mailles élémentaires dont les atomes se trouvent uniquement aux coins de la maille. Cependant, d'autres atomes (sur les faces et à l'intérieur de la maille) sont des sources de dispersion, et la dispersion ainsi produite peut être déphasée à certains angles de Bragg. Ceci conduit à l'absence de certains faisceaux diffractés qui, selon la loi de Bragg, sont censés être présents.

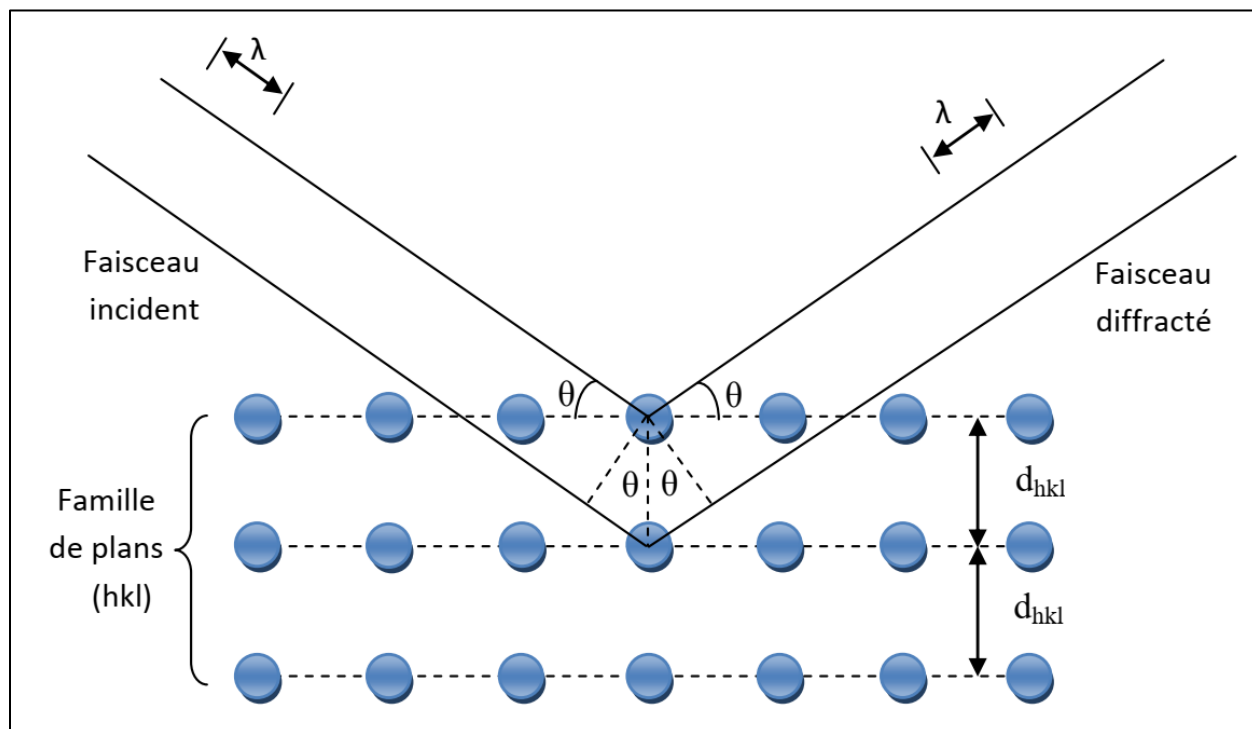


Figure II.4 : diffraction des rayons X par une famille des plans réticulaires (hkl)

L'une des méthodes fréquemment utilisées est d'exposer un échantillon pulvérisé ou polycristallin à des rayons X monochromatiques, ce qui crée de nombreuses particules fines et aléatoires. Étant donné que chaque particule de poudre (ou grain) est un cristal et que ces particules orientées de manière aléatoire sont très nombreuses, certaines d'entre elles sont certainement orientées de manière à ce que tous les ensembles possibles de plans cristallographiques (hkl) permettant la diffraction soient présents.

Une représentation schématique d'un diffractomètre à poudre avec un montage en réflexion appelé montage de Bragg-Brentano est présentée dans la Figure II. 5. Cet appareil permet de mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés. Un morceau de plaque unie est fixé sur un point d'appui de manière à pouvoir tourner sur son axe perpendiculaire au plan de la page. La source RX émet un faisceau de rayons X monochromatiques, puis l'intensité des faisceaux diffractés est évaluée à l'aide d'un détecteur. La coplanarité de l'échantillon, de la source de rayons X et du détecteur est assurée.

Le détecteur est fixé sur un chariot portable qui a également la capacité de tourner sur l'axe perpendiculaire au plan de la page et à sa position angulaire résultant de (2θ) . Mécaniquement, le chariot et l'échantillon sont reliés de manière à ce qu'une rotation de (θ) de l'échantillon soit accompagnée d'une rotation de (2θ) du détecteur, ce qui assure que les angles d'incidence et de réflexion soient égaux entre eux. Alors que le détecteur évolue à une vitesse angulaire constante, un dispositif de capture (PC) enregistre la courbe de l'intensité du faisceau diffracté (telle qu'elle est mesurée par le détecteur) en fonction de (2θ) .

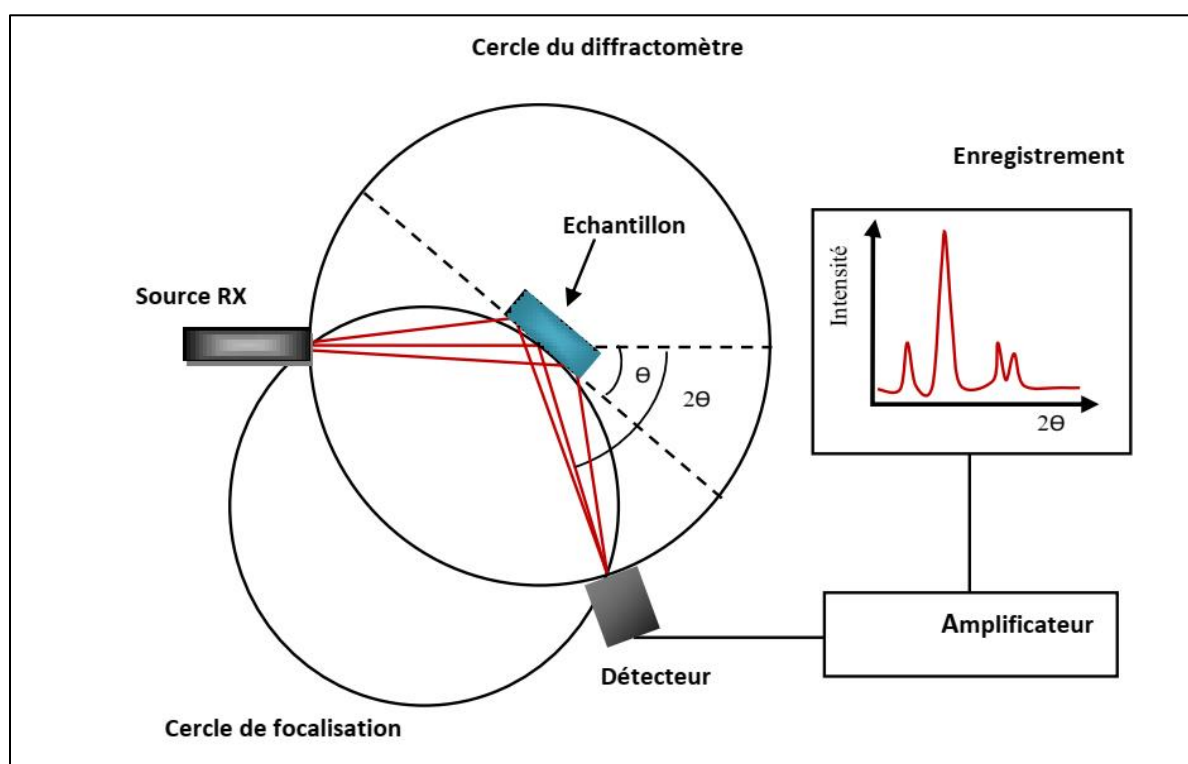


Figure II.5: schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano

L'utilisation de la méthode des poudres offre une série de valeurs (d_{hkl}, I_{hkl}) spécifiques à une espèce cristalline :

- La liste de d_{hkl} est spécifique à chaque réseau ; elle inclut les paramètres de maille ainsi que les angles entre les axes

- La liste de I_{hkl} comprend des informations précises sur la structure, la nature et l'organisation des atomes dans la maille.

L'empreinte digitale de l'espèce cristalline est représentée par le diffractogramme de poudre, qui peut être utilisé pour son identification en comparant avec une base de données (fichier JCPDS-ICDD) qui recense toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques. On a utilisé un logiciel approprié pour réaliser une identification semi-automatique en utilisant un programme de comparaison des positions et des intensités.

On a enregistré les diffractogrammes de poudre à température ambiante sur un diffractomètre à poudre automatique Bruker D8 avec un système goniométrique ($\Theta/2\Theta$) et un monochromateur arrière qui élimine la raie $K\beta$ de l'anticathode de cuivre. La source de radiation utilisée est la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). La tension est établie à 40KV et le courant à 40mA. Les données ont été recueillies en utilisant la méthode de Bragg Brentano.

Les échantillons ont été placés de manière serrée sur le porte-échantillon. On obtient l'affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine en utilisant le logiciel CELREF version 3.0 fourni par le CDROM « NEXUS » (par la méthode de mineurs).



Figure II.6: diffractomètre de type burker D8

II.3.1.2 Evaluation de la taille moyenne des cristallites

En analysant les graphiques des diffractions des rayons X des poudres, on peut obtenir les données suivantes :

- Le paramètre de la maille est déterminé en fonction de la position des raies.
- L'analyse de l'intensité des raies permet d'évaluer la position et la proportion des atomes dans la maille cristalline.
- L'analyse du profil des raies permet de déterminer la microstructure (la taille des cristallites).

L'intensité, la position et le profil de la raie sont trois grandeurs qui caractérisent une raie de diffraction (Figure II. 7).

Nous nous concentrons exclusivement sur le profil des raies dans notre travail afin de déterminer la taille des cristallites.

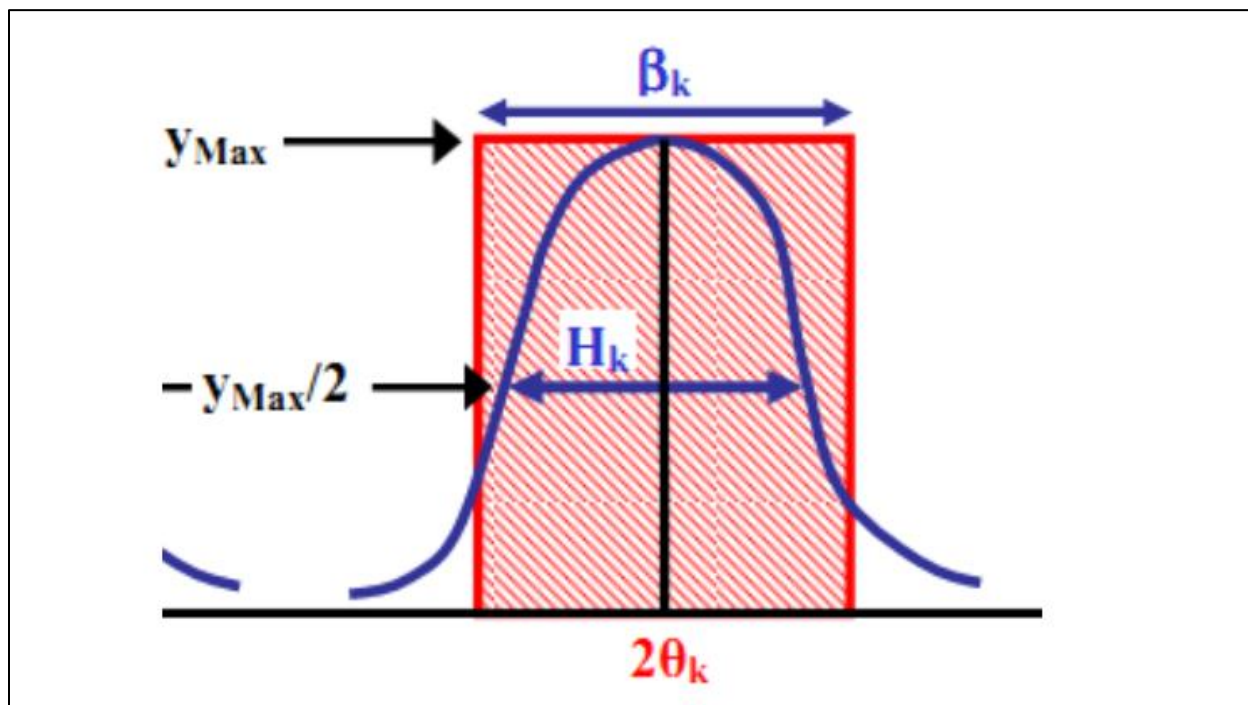


Figure II.7: représentation schématisée d'une raie de diffraction [12]

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

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer [12] :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.1})$$

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

D : représente la taille moyenne des cristaux en (Å).

λ : représente la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å)

β : représente la largeur à mi-hauteur en radian.

II.3.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'identification qui repose sur l'absorption ou la réflexion des radiations électromagnétiques par l'échantillon.

Ce procédé peut fournir des informations sur les caractéristiques des structures, car la fréquence de vibration cation-oxygène varie en fonction de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les données provenant des spectres sont de deux types :

- Qualitatives : Les fréquences d'absorption de l'échantillon sont liées aux groupements chimiques présents dans le matériau étudié.
- Quantitatives : la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption est liée à l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde spécifique.

Le produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr est utilisé pour former les pastilles des poudres à analyser. Pendant 15 minutes, les pastilles ont été comprimées à une pression de 10 Tonnes par cm² (10 kbars) afin d'obtenir des pastilles. Ils sont translucides et mesurent 13 mm.

L'appareil est calibré en utilisant une pastille de KBr pur, préalablement séchée dans une étuve à 150°C, car il est hygroscopique. Les bandes sont attribuées aux différents modes de vibration en comparant celles mentionnées dans la littérature.

La spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier FTIR- Shimadgu 8400s (Figure II. 8) a été utilisée pour analyser tous les échantillons, avec une étendue comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . La préparation des granules a été effectuée en dispersant tous les échantillons dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et 200 mg de KBr ont été utilisés).



Figure II.8: fourrier FTIR- Shimadgu 8400s

II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

En chimie du solide, la microscopie électronique à balayage constitue une méthode supplémentaire pour analyser et caractériser les échantillons. Pendant que le faisceau d'électrons balaye l'échantillon, diverses interactions se produisent : absorption et perte d'énergie des électrons, diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger et de photons, etc... Tous ces effets peuvent être utilisés dans le domaine de l'imagerie, d'après

une technique de détection appropriée qui peut convertir en signal électrique le résultat de l'interaction électrons-matière. L'analyse des électrons secondaires, généralement associée à celle des électrons rétrodiffusés, est utilisée dans le microscope électronique à balayage (MEB) pour obtenir des « images » de l'échantillon.

L'information obtenue en mode électrons secondaires concerne la topographie de l'échantillon, tandis qu'en mode électrons rétrodiffusés, elle concerne la variation de la composition.

Fréquemment, le MEB est associé à un appareil d'analyse EDX (X-ray Energy Dispersion) qui sert à analyser les rayons X émis par l'échantillon et qui sont spécifiques à chaque élément. Pour notre travail, nous avons utilisé un microscope de type ESEM-FEI Quanta 600 FEG (microscope de sondage électromagnétique environnemental) combiné avec la microanalyse EDX.

II.3.4. Adsorption – désorption d'azote

L'adsorption-désorption d'azote est une technique utilisée pour caractériser la texture de surface des médias poreux. Premièrement, l'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbées) sur la surface d'un solide. (Adsorbant). Deux mécanismes d'adsorption existent : la physisorption, qui est un phénomène réversible caractérisé par des forces faibles de type Van der Waals, et la chimisorption qui constitue un processus irréversible impliquant la formation d'un lien chimique covalent. La forme des isothermes d'adsorption-désorption dépend de l'adsorbite, de la substance adsorbant et des interactions entre le gaz et la surface solide [13].

Selon la classification de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), six types d'isothermes sont utilisés pour caractériser la porosité du milieu étudié.

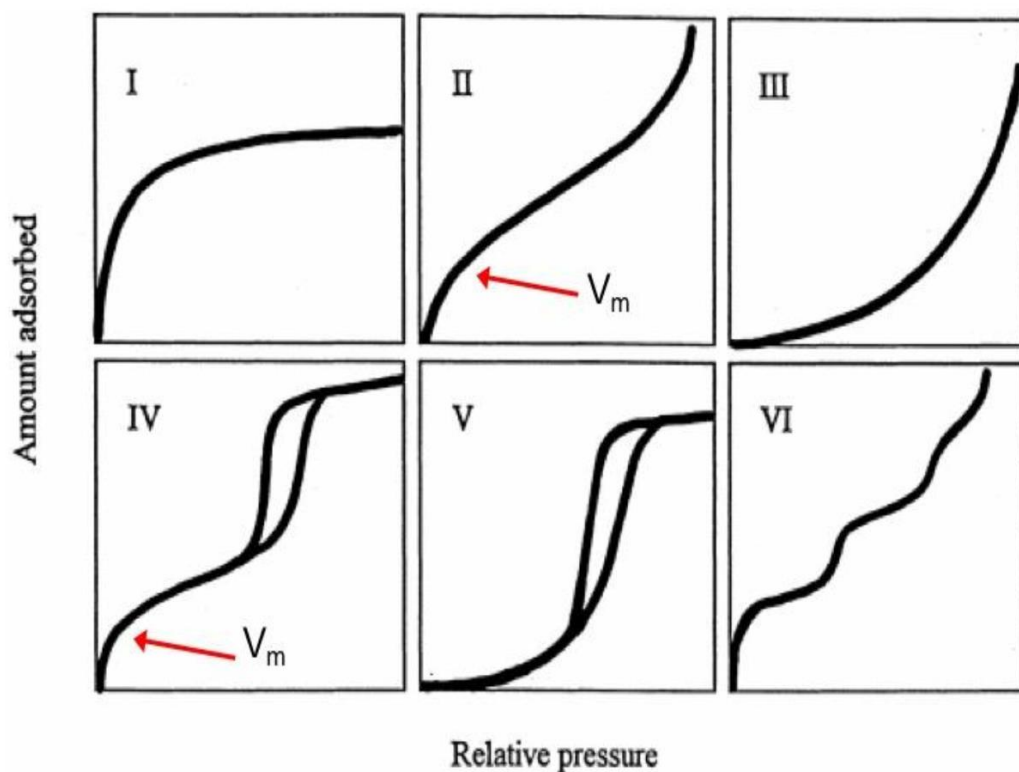


Figure II.9: classification des isothermes d'adsorption physique donnée par L'IUPAC [13]

L'isotherme d'adsorption de type I est obtenu avec des adsorbants purement microporeux qui remplissent à des pressions relatives plus faibles car la taille des pores est plus petite. L'isotherme d'adsorption de type II est caractéristique de l'adsorption multimoléculaire. L'isotherme d'adsorption de type IV présente un modèle similaire à celui du type II pour les pressions relatives faibles. Néanmoins, pour la plus haute relative les pressions, il est caractérisé par un plateau de saturation dont la longueur est très variable : cet isotherme d'adsorption est obtenu avec des adsorbants mesopores dans lesquels la condensation capillaire se produit dans les mesopores à des valeurs P/P_0 élevées. La désorption de l'azote condensé capillaire dans les

mesopores n'est pas réversible et l'hystérèse est généralement observée lors de la désorption. Les isothermes d'adsorption de type III et V sont significativement plus rares. L'inversion de la courbure au début de l'isotherme d'adsorption caractérise une interaction faible adsorbant/adsorbat. Ce type d'isotherme est observé par exemple dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe. L'isotherme d'adsorption de type VI n'est visible que dans le cas d'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches se forment l'une après l'autre [13].

Le traitement des isothermes d'adsorption-désorption d'azote donne accès à certains paramètres, y compris la surface spécifique, qui définit la surface totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules. La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) est sans aucun doute la plus utilisée pour déterminer la valeur de la surface spécifique. La distribution des pores telle que le diamètre et le volume de pores est obtenue par le traitement BJH (Barrett, Joyner, Halenda) de la branche de désorption de l'isotherme.

Dans cette thèse, la surface spécifique, le volume et le diamètre des pores ont été mesurés par la technique d'adsorption-désorption d'azote à l'aide d'un analyseur de physisorption. (Micromeritics ASAP 2010). Les paramètres de texture sont identifiés à la température de liquéfaction de l'azote (77K), les échantillons ayant été précédemment gazés à 723 K pendant 4 heures (pour éliminer toutes les traces d'eau et de CO₂).

II.4. Mesures électrochimiques

II.4.1. Techniques électrochimiques expérimentales utilisées

Le système utilisé pour étudier le comportement des échantillons est composé d'une cellule d'essai et d'un système de caractérisation électrochimique (suivi du potentiel libre et tracé des courbes de polarisation).

Le dispositif expérimental employé comprend : Une cellule électrochimique en verre pyrex polycarbonate pour prévenir toute contamination de la solution. La cellule est composée de trois électrodes.

- électrode de travail (échantillon élaboré).
- électrode de référence au (Ag/AgCl) pour mesurer la tension de l'électrode étudiée.
- contre électrode en platine à partir de laquelle on peut mesurer le courant qui traverse l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques.

II.2.4.1.1. Les électrodes

1. l'électrode de travail

Il s'agit de la peinture de l'oxyde mixte ($\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ $0 \leq x \leq 0.3$) sur des plaques de nickel ($1 \times 1.5 \text{ cm}$). On suspend la poudre dans un solvant contenant 1% de polystyrène en masse, appelé dichlorométhane. La plaque de nickel est peinte avec un pinceau afin d'obtenir une fine couche d'oxyde sur une surface de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Ensuite, l'électrode est séchée à 100°C pendant 6 heures pour les tests électrochimiques. Le contact électrique avec l'électrode est assuré par un fil de cuivre.

2. L'électrode de référence

La seconde partie essentielle de toute cellule voltammétrique. Il s'agit d'une électrode de référence en argent/chlorure d'argent contenant $c(\text{KCl})$ (Ag/AgCl). Son milieu est saturé en KCl afin de maintenir une concentration constante de chlorure. Son positionnement est proche de l'électrode de travail pour réduire au minimum la chute ohmique dans la solution. Le potentiel de cette électrode est précis et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précis à l'électrode de travail. Cela revêt une grande importance car le potentiostat ne permet de réguler que la différence de potentiel imposée entre deux conducteurs.

3. L'électrode auxiliaire

Garantit le déplacement du courant dans la pile et sa mesure. Elle est généralement fabriquée à partir de platine ou de métal. ou en carbone et présente une grande surface par rapport à l'électrode de travail.

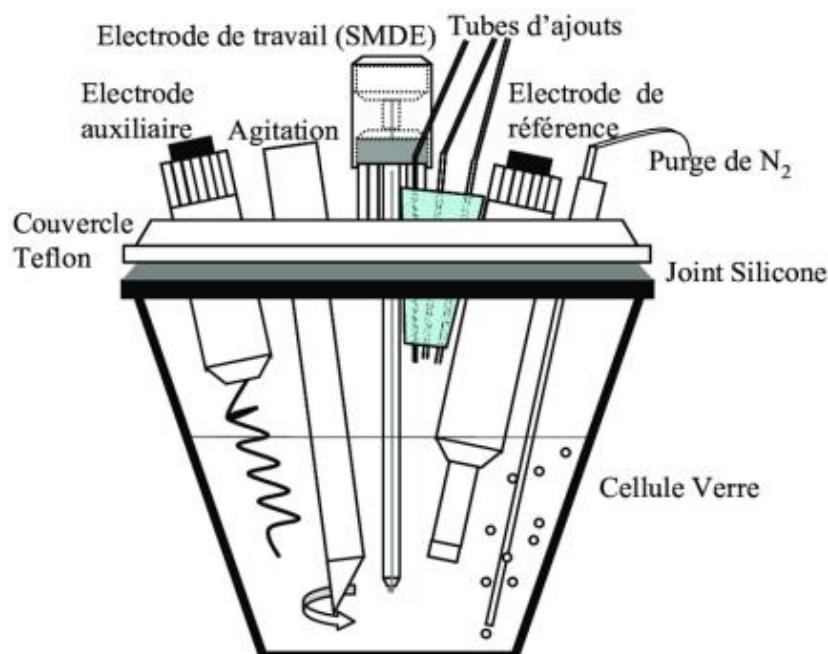


Figure II.10: schéma de la cellule électrochimique a trois électrodes

II.4.1.2. La solution électrolyte

La solution est composée du solvant (eau). Un électrolyte inerte à forte concentration (comme 1M de KOH, 1M de CH₃OH) est nécessaire pour garantir le flux de courant dans la solution en transportant ses ions, ainsi que le composé à analyser. Avant de réaliser une mesure voltammétrique, la solution à analyser est purifiée avec un gaz inerte (N₂, Ar) pour éliminer l'oxygène dissous.

Dans notre recherche, nous avons utilisé un appareil potentiostat-galvanostat Parstat 4000, qui est équipé du logiciel Versa studio 301 (voir Figure II.14).

II.4.2. Procédures électrochimiques

Pour toutes les mesures effectuées dans cette étude, des méthodes électrochimiques ont été développées en utilisant diverses méthodes d'analyse électrochimiques qui seront exposées plus loin. Toujours pour permettre une comparaison des résultats, les procédures sont demeurées identiques pour tous les catalyseurs. Chaque procédure a été suivie d'un dépôt catalytique.

II.4.2.1. Analyse par voltamétrie linéaire de balayage

La voltamétrie de balayage linéaire (LSV) est une méthode électrochimique utilisée pour mesurer la réactivité d'une espèce chimique dans une solution. Comme le montre la figure II.11, il consiste à appliquer un potentiel de balayage variant de façon linéaire avec le temps entre deux limites potentielles prédéterminées E_i et E_λ (signal d'entrée) à une électrode immergée dans un électrolyte et à mesurer la réponse courant-voltage (signale de sortie), permettant ainsi l'identification des réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrodes/électrolytes. Une courbe de réponse typique de la LSV est donnée à la Fig. II. 11b. Si le scan démarre, seul le courant non-faradique (capacitif) circule pendant une période de temps. Lorsque le potentiel de l'électrode atteint la proximité de E° , la réaction d'oxydation commence et le courant anodique commence à couler. À mesure que le potentiel devient plus positif, la concentration des espèces électroactives à la surface doit diminuer ; par conséquent, le flux vers la surface ainsi que le courant augmenteront. À mesure que le potentiel augmente au-dessus de E° , la concentration des espèces électroactives à la surface tombe à presque zéro, le transfert de masse sur la surface atteint un taux maximal, puis il diminue à mesure que l'effet de l'épuisement s'installe. Le résultat est une courbe courant-potentiel avec un pic semblable à celui montré.

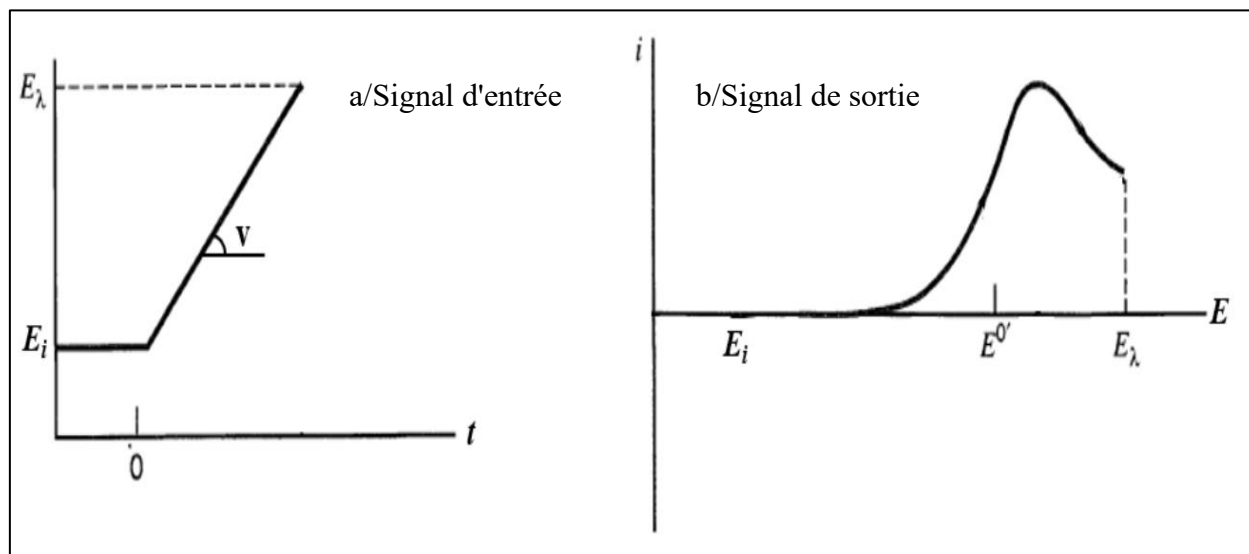


Figure II.11: principe de la voltamétrie linéaire de balayage [14]

II.4.2.2. Polarisation linéaire

Le principe de voltammétrie linéaire a été utilisé pour les mesures de polarisation linéaire dans les études en cellule électrochimique à trois électrodes. On applique un potentiel à l'électrode de travail et on mesure le courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Ces mesures de polarisation permettent également de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction tels que la densité de courant d'échange et l'étape limite du mécanisme de réaction grâce à l'estimation des pentes de Tafel, comme le montre la figure II. 12. Dans le présent travail, une procédure a été élaborée pour évaluer les phénomènes surpotentiels et les paramètres cinétiques de la réaction d'évolution de l'oxygène pour chaque électrocatalyseur. Les mesures ont été effectuées entre 1.05 et 1.73 (V vs RHE) dans 1M KOH N₂-saturé à un taux de balayage de 10 mV.s⁻¹.

Cette limite supérieure de potentiel a été choisie afin d'éviter toute perturbation due à la formation de bulles d'oxygène et les catalyseurs qu'elles pourraient causer [6].

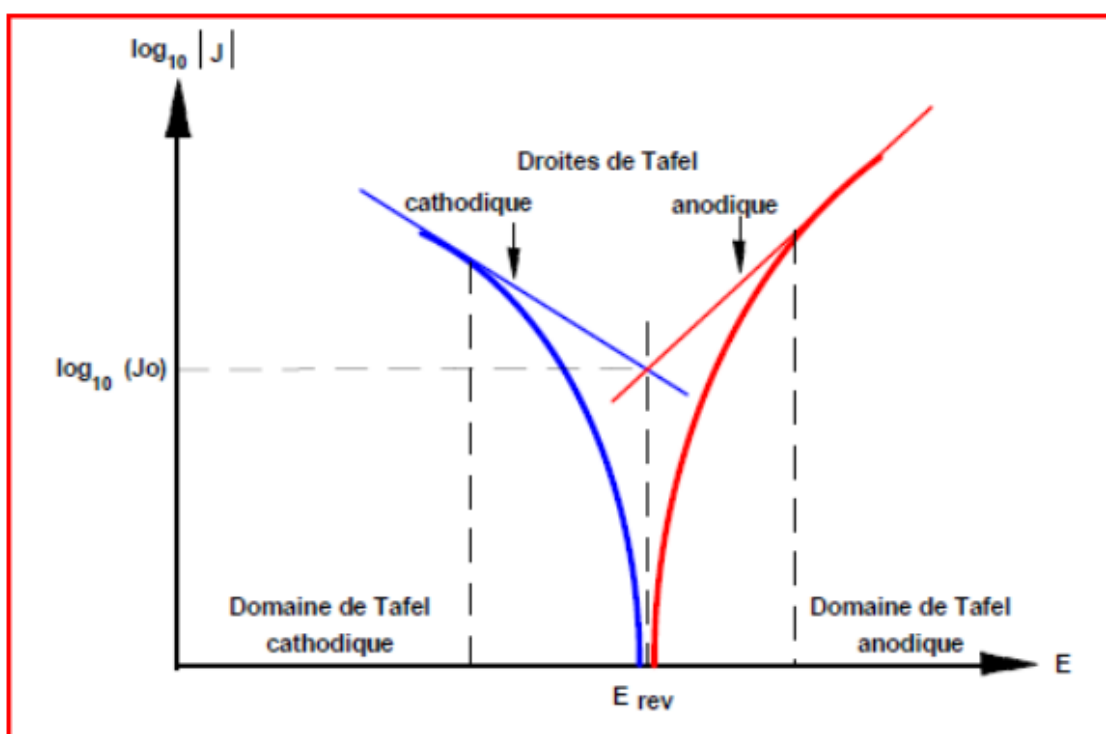


Figure II.12: représentation schématisée d'une droite de Tafel permettant la détermination de la densité du courant d'échange et de la pente de Tafel [14]

II.4.2.3. La spectroscopie de l'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui fournit des informations sur les propriétés de transport de charge dans les matériaux d'électrodes ainsi que les phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode-électrolyte. Il consiste à appliquer une perturbation périodique au moyen d'une tension alternante ou d'un courant à faible amplitude en fonction de sa fréquence (généralement sur la plage de kHz et de mHz) et à étudier la façon dont le système électrochimique excité réagit à cette perturbation. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sont souvent représentées sous la forme de représentations de Nyquist et/ou de Bode, qui peuvent être corrélées avec un circuit électrique équivalent, par lequel une interprétation mécanique du système étudié est utilisée pour déduire les paramètres électrochimiques tels que la résistance interne R_e , la résistance de transfert de charge Z_F , double couche capacité CPE_{dl} , et ainsi de suite sure [15].

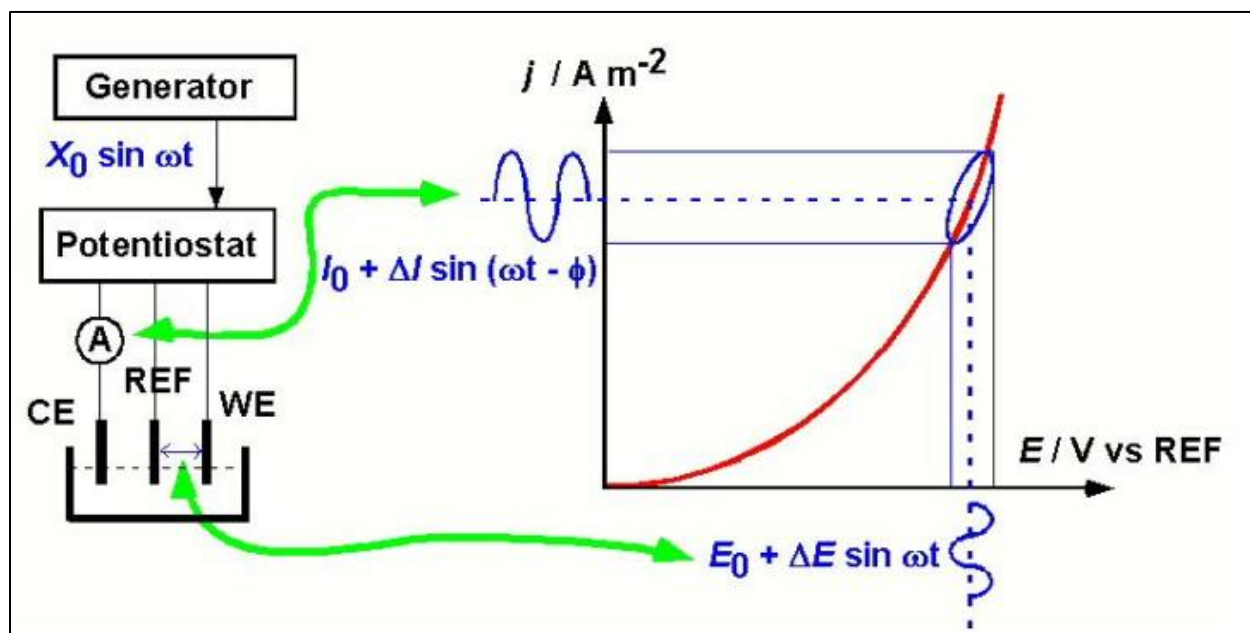


Figure II.13: Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique [15].

II.4.2.4. Chronopotentiométrie (CP)

La méthode de la chronopotentiométrie consiste à appliquer une densité de courant constante (signal d'entrée (fig. II. 14a) et à mesurer la variation du potentiel entre les électrodes de travail et de référence en fonction du temps (Signal de sortie (Fig. II. 14b)). Cette variation dépend du changement de concentration de l'espèce étudiée dans l'électrode de travail [16]. En termes généraux, la méthode CP est généralement utilisée pour évaluer le nombre de réactions électrochimiques qui se produisent à l'électrode de travail, où chaque plateau observé est lié à un processus électrochimique. Au-delà du plateau, le flux de la substance électrolysée vers l'électrode est insuffisant pour consommer tout le courant imposé, de sorte qu'un saut potentiel se produit pour atteindre une valeur telle qu'une autre réaction électrochimique peut avoir lieu et consomme tout le cours imposé [17]. Dans notre cas, la méthode CP est employée pour étudier la durabilité des électrocatalyseurs préparés, c'est-à-dire combien de potentiel doit être appliqué pour atteindre la même densité de courant pendant leur utilisation. Nous avons donc appliqué une densité de courant de 10 mA.cm^{-2} sur 60 heures.

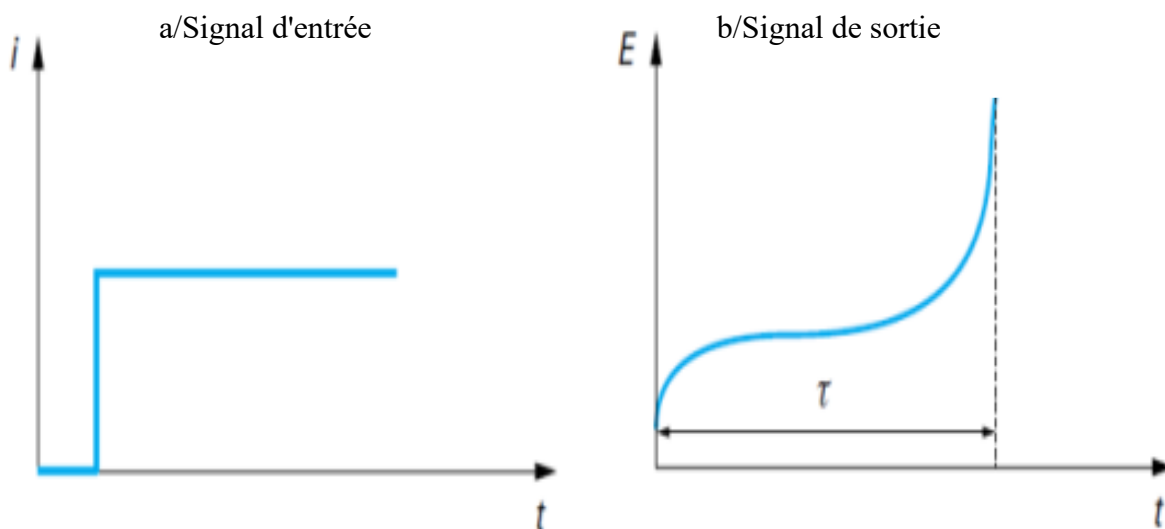


Figure II.14: le principe de la Chronopotentiométrie [16]

Références

- [1] P. C. Hiemenz, Principles of colloid and Surface Chemistry Marcel Decker, New-York, 1997.
- [2] H. B. Weiser, A textbook of colloid Chemistry, Wiley, New-York, p. 2-4, 1949.
- [3] M. Keshmiri, T. Troczynski, M. Mohseni, Oxidation of gas phase trichloroethylene and toluene using composite sol–gel TiO₂ photocatalytic coatings, J. Hazard. Mater. 128 (2006) 130-137.
- [4] M. Barczak, C. M. Donagh, D. Wencel, Micro- and nanostructured sol-gel-based materials for optical chemical sensing (2005–2015), Microchim. Acta. 183 (2016) 2085–2109.
- [5] Schubert, U. Chemistry and Fundamentals of the Sol–Gel Process. In The Sol-Gel Handbook; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 2015; pp. 1–28.
- [6] E. Omari, Doctoral thesis, University of Mohamed Khider Biskra (2021).
- [7] H. Tüysüz, F. Schüth, Ordered Mesoporous Materials as Catalysts, Adv. Catal., 55 (2012) 127-239.
- [8] C. Colleoni, Doctoral thesis, University of Bergamo (2012).
- [9] C. B. Carter, M. G. Norton, Sols, Gels, and Organic Chemistry. In: Ceramic Materials. Springer, New York, NY, 2007, 400-411.
- [10] D. Navas, S. Fuentes, A. C. Alvarez, E. C. Angel. Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. Gels, 7 (2021) 275.
- [11] C. R. Cho, Prof. Dr. M. S. Jang, Prog. Dr. S. Y. Jeong, Y. B. Kim, Ferroelectric PbTiO₃ Powders and Thin Films Derived from Sol-Gel Processing, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 1085-1092.
- [12] R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. Alloys Compd., 169 414 (2006).
- [13] K.S. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
- [14] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (second ed.), Wiley, New York (2000).
- [15] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. GaO, M. E. Orazem, Electrochemical impedance spectroscopy, Nat Rev Methods Primers 1, 41 (2021).

[16] S. Abdelfetteh, Doctoral thesis, University of Ferhat Abbas Setif-1 (2018).

[17] G. Picard, F. Chouaib, S. Sanchez, Chronopotentiométrie, Techniques de l'Ingénieur, P 2175 1-20.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

III.1. Introduction

L'augmentation rapide des besoins mondiaux en énergie et la pollution de l'environnement résultant de la consommation de ressources fossiles ont amené les chercheurs à examiner la transition vers des sources d'énergie durables et renouvelables, qui est considérée comme une solution prometteuse et peut-être inévitable pour surmonter ces crises [1-3]. En conséquence, la séparation de l'eau pour la production d' H_2 et d' O_2 est apparue comme un moyen efficace et prometteur de stockage et de conversion d'énergie, en plus d'être simple et écologique [4-6]. La réaction d'évolution de l'oxygène (OER) à l'anode est généralement plus lente que la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) aux cathodes [7]. En particulier, la cinétique de l'OER est entravée par le processus complexe d'oxydation de quatre électrons à l'anode catalyseur, et nécessite donc un grand surpotentiel, ce qui pourrait limiter l'efficacité globale de l'électrolyse d'eau [8]. Néanmoins, la cinétique plus lente et la grande barrière énergétique rendent nécessaire le développement de catalyseurs de haute performance pour accélérer la réaction et surmonter cette impasse [9]. Les oxydes de ruthénium et d'iridium (RuO_2 , IrO_2) sont considérés comme les principaux électrocatalyseurs OER en raison de leur meilleure activité catalytique. Malheureusement, leur faible stabilité, leur rareté et leurs coûts élevés ont gravement entravé leur application généralisée [10].

Les oxydes de type pérovskite (ABO_3) sont censés être l'un des catalyseurs alternatifs les plus prometteurs pour l'OER en raison de leur flexibilité structurale et compositionnelle [11], d'une activité catalytique élevée et de leur stabilité [12], en plus de leur faible coût [13]. Au cours des dernières années, des nanoparticules d'orthoferrite de néodyme ont été étudiées sur la phase pure et substituée par dopage sur les sites Nd ou Fe pour améliorer leurs propriétés électrocatalytiques. En effet, il a été démontré que l'ajout de cobalt à la grille $NdFeO_3$ améliore leurs performances vis-à-vis de l'OER et de HER [14]. Des $NdFeO_3$ purs et dopés par Zn ou Mg ont été utilisés comme photocathodes pour la réduction de l'oxygène et l'évolution de l'hydrogène [15]. Les résultats ont montré que l'ajout de Mg et de Zn a considérablement amélioré les performances photoélectrocatalytiques de $NdFeO_3$. Dans le domaine du $NdFeO_3$ pur et dopé, de nombreuses études ont été menées ; cependant, aucun rapport de la littérature n'existe concernant l'exploration des propriétés électrocatalytiques du $NdFeO_3$ ni-dopé. Motivé par les vues susmentionnées sur les caractéristiques catalytiques de ces pérovskites, nous apportons à l'avant-garde une approche directe pour améliorer l'efficacité de la réaction

d'évolution de l'oxygène (OER) de NdFeO_3 par déficit de site B par dopage au nickel. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode sol-gel pour synthétiser ces matériaux, qui ont ensuite été soumis à une caractérisation approfondie pour leur activité OER dans des milieux alcalins. (1 M KOH). Dans notre travail actuel, les propriétés électrocatalytiques de $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) pour l'OER ont été étudiés à l'aide de la voltamétrie de balayage linéaire (LSV), des pentes de tableau et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Enfin, la chronopotentiométrie pendant 60 h a été utilisée pour tester la stabilité de nos matériaux dans des supports alcalines.

III.2. Procédure expérimentale

III.2.1. Synthèse des échantillons

Les nanoparticules d'orthoferrite de néodyme $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, qui peuvent être nommées NF ($x = 0$), NFN10 ($x = 0,1$), NFN20 ($x = 0,2$), NFN30 ($x = 0,3$), ont été synthétisées avec succès en utilisant la méthode sol-gel de l'acide citrique, employant le néodyme, le fer et les nitrates de nickel comme matériaux de départ principaux tandis que l'acide citrique a servi d'agent de complexage efficace. Des quantités stochiométriques de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ont été dissoutes dans une eau déionisée (DI) puis méticuleusement mélangées avec une solution d'acide citrique, en maintenant un rapport molaire de (1:1:2). Le mélange résultant a été soumis à un mélange magnétique à une température d'environ 80 °C pendant 4 heures, ce qui a entraîné la formation d'une remarquable solution rouge en briques ayant une consistance visqueuse. Pour éliminer toute trace du solvant (eau), le gel a été séché à 100 °C pendant une période de 24 heures. Par la suite, les poudres obtenues ont été soumises à un processus de calcination minutieuse à 800 °C pendant 6 h, en utilisant un taux de chauffage contrôlé de 5 °C par minute. Cette approche de synthèse sur mesure a permis de produire avec succès des nanoparticules de néodyme d'orthoferrite de haute qualité.

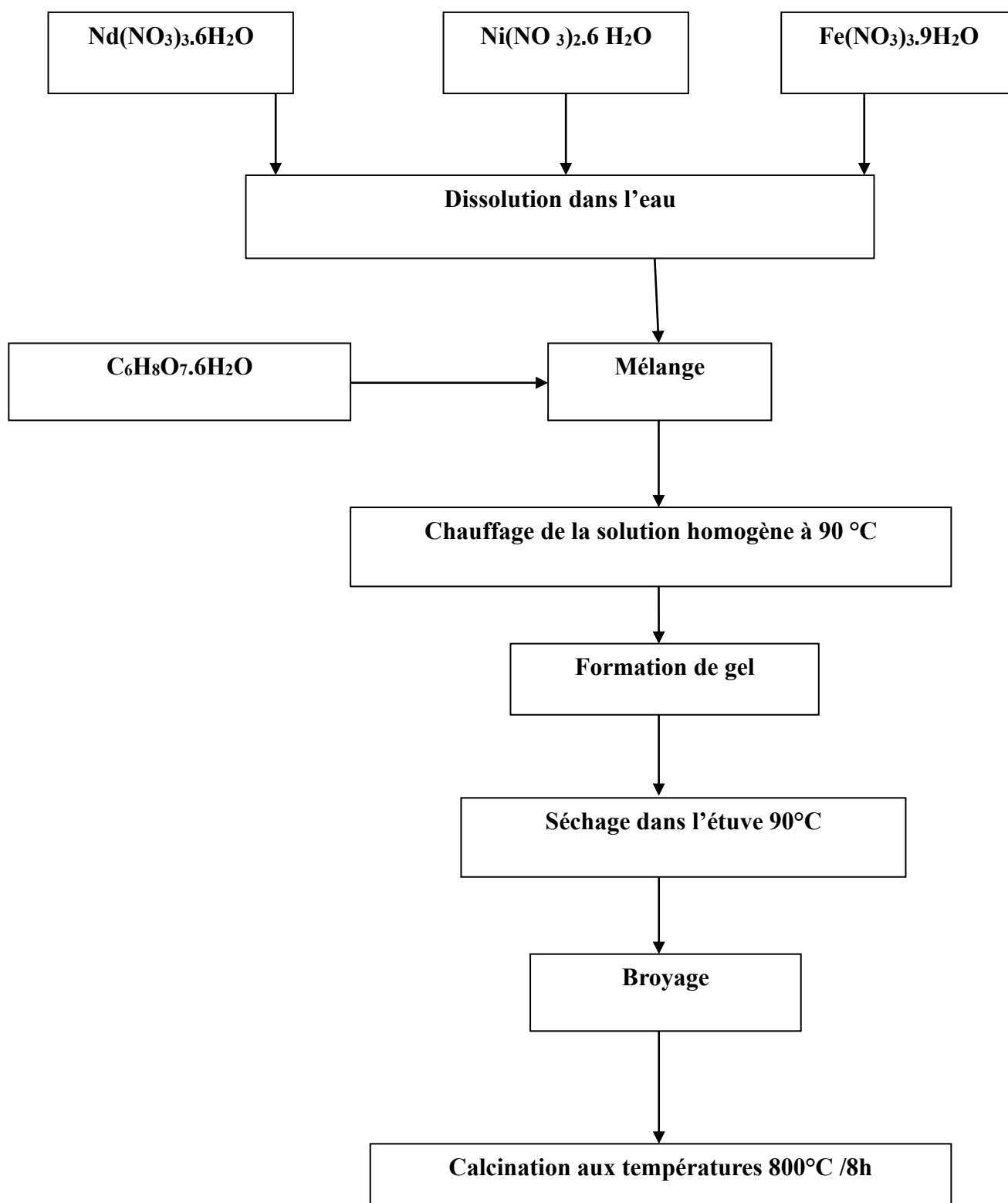


Figure. III.1 : Organigramme de synthèse par voie sol-gel

III.2.2. Techniques de caractérisation

Une gamme complète de techniques a été employée pour caractériser les poudres obtenues. L'analyse structurale des échantillons de $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (BRUKER-D8) avec rayonnement $\text{CuK}\alpha$, permettant des mesures de diffraction aux rayons x (XRD). L'identification des phases cristallines a été réalisée en faisant référence aux données des cartes JCPDS (International Center for Diffraction Data). Pour déterminer les paramètres de la grille, le programme CELREF a été utilisé, facilitant le raffinement des positions de pointe du modèle XRD. La morphologie des poudres a été soigneusement examinée au moyen d'une analyse par microscope électronique (MEB) à l'aide d'un instrument Philips SEM505. La spectroscopie infrarouge de transformation de Fourier (FTIR) a été employée, avec le spectromètre FTIR-Shimadzu 8400S, pour enregistrer les données pertinentes. Des mesures d'absorption/désorption N_2 à 77 K ont été effectuées sur un analyseur de physisorption micrométrique Quantachrome Nova 2200e pour caractériser la surface et la structure des pores des catalyseurs. Les modèles Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ont été utilisés pour calculer les zones de surface spécifiques (S_{BJH}) et les distributions de taille des pores à partir des données des branches de désorption. Sous vide, les échantillons ont été gazés à 400 °C pendant 6 h. L'étude électrochimique de la réaction d'évolution de l'oxygène a été réalisée à l'aide d'un instrument potentiostat/galvanostat, en particulier le modèle Parstat 4000A, dans une cellule en verre Pyrex à un seul compartiment équipée d'une configuration à trois électrodes. Pour produire les électrodes de travail, une feuille de plaque de nickel a été nettoyée dans l'éthanol pendant 2 heures, puis séchée à 100 °C. Les électrodes de travail $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ont été préparées en peignant l'encre catalyseur sur une plaque de nickel prétraitée où la charge de masse catalyseurs était de $8 \pm 1 \text{ mg/cm}^2$ dans chaque échantillon [16]. Un électrode Pt pur servit de contre-électrodes, tandis qu'une électrode Ag/AgCl a été utilisé comme électrode de référence. Il convient de noter que tous les potentiels mentionnés dans le texte font référence à cette électrode de référence spécifique, assurant des mesures cohérentes et précises.

III.2.3. Préparation de l'électrode de travail

Il s'agit de la combinaison d'oxyde $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) qui a été peinte sur des plaques de nickel (1.2 cm^2). La poudre est diluée dans un solvant contenant 1% de polystyrène en masse, appelé dichlorométhane. On peint avec un pinceau afin d'obtenir une fine couche d'oxyde. Après le dépôt, le solvant est évaporé à l'air libre jusqu'au séchage afin de procéder aux

tests électrochimiques. Les enregistrements des voltammogrammes linéaires de chaque catalyseur étudié sont effectués dans un milieu alcalin KOH 1M. Dans tous les cas, le potentiel de balayage appliqué est de 50 mV.s^{-1} . On régule la température à l'aide d'un bain thermostaté et on la maintient à 25°C . On enregistre ces voltammogrammes dans une atmosphère inerte d'azote.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Diffraction des rayons X

La figure **III.2** présente les diagrammes de diffraction aux rayons X (XRD) des poudres, désignées comme NF, NFN10, NFD20 et NFN30, après avoir subi une calcination à une température de 800°C pendant une durée de 6 h. Le motif de l'échantillon NF révèle des signaux distincts aux angles de Bragg $2\theta = 23.04^\circ, 25.74^\circ, 32.31^\circ, 32.82^\circ, 34.36^\circ, 39.91^\circ, 40.54^\circ, 46.84^\circ, 48.25^\circ, 53.55^\circ, 58.54^\circ, 68.45^\circ$, et 77.71° , correspondent respectivement aux plans de grille de la phase NdFeO_3 attribués à la structure orthorhombique (110), (111), (020), (112), (021), (022), (202), (220), (221), (131), (224), (422) et (420) (Pbnm space group, JCPDS file 01-082-2421). Les modèles de diffraction aux rayons X de l'ensemble des échantillons dopés présentent des réflexions intenses et correspondent parfaitement à la phase NF pure. En outre, aucun pic supplémentaire d'autres éléments n'a été trouvé après la substitution par le site B. Ceci indique que Ni a été dopé avec succès dans NdFeO_3 pour former une solution solide de pérovskite $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

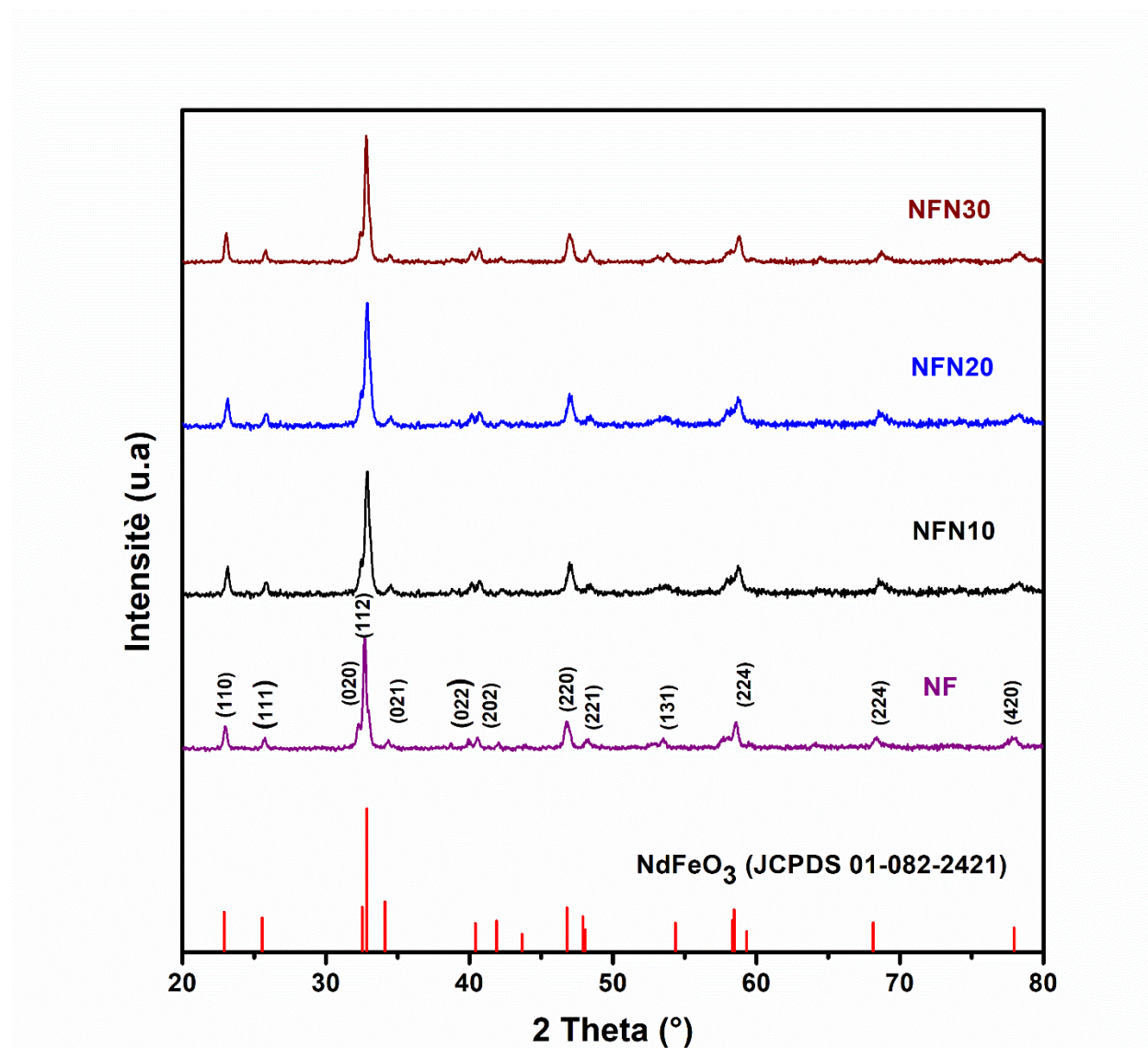


Figure III.2: Diagramme de diffraction des rayons X des oxides $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

Pendant ce temps, on peut voir que les sommets principaux se déplacent légèrement à un angle plus élevé avec une augmentation de la quantité de Ni cation, ce qui indique que la grille est légèrement réduite. En outre, les paramètres et les volumes de cellules unitaires des échantillons préparés sont indiqués dans le tableau III.1. Il convient de noter qu'au fur et à mesure que la quantité de dopage au nickel augmente, il y a une diminution perceptible des paramètres de la grille et du volume de la cellule unitaire. Ce phénomène peut être attribué au plus petit rayon ionique de Ni^{2+} mesurant 0,74 Å par rapport à celui de Fe^{3+} mesure 0,78 Å [17]. Cette variation des paramètres de la maille et du volume de la cellule unitaire met davantage l'accent sur

l'influence du dopage au nickel sur les caractéristiques structurales de $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, éclaircissant l'interaction intrigante entre le dopant et la maille hôte

Tableau III. 1 : Paramètres de la maille pour $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

Échantillons	$a \pm 0.0005$ (Å)	$b \pm 0.0005$ (Å)	$c \pm 0.0005$ (Å)	Cellule volume ± 0.0015 (Å ³)
NF	5.4462	5.5797	7.7532	235.60
NFN10	5.4408	5.5660	7.7548	234.84
NFN20	5.4149	5.5339	7.7115	231.08
NFN30	5.3956	5.4763	7.6893	227.20

III.3.2. Spectroscopie infrarouge

La figure **III. 3** montre le spectre infrarouge (IR) des poudres NF, NFN10, NFN20 et NFN30, qui ont subi une calcination à 800 °C pendant 6 h, couvrant la plage de nombre d'ondes de 1300–400 cm^{-1} . Lors d'un examen minutieux du spectre correspondant à l'échantillon NF, il devient évident que deux bandes distinctes, caractéristiques des matériaux pérovskites, émergent. Spécifiquement, ces bandes se manifestent à 572 cm^{-1} et 424 cm^{-1} , représentant le mode de flexion M–O–M et le mode d'étirement M – O, respectivement. Ces bandes fournissent des informations précieuses sur l'environnement local entourant le MO_6 octaédral dans la structure pérovskite [18].

Toutefois, pour les NFN 10, 20 et 30, ces bandes typiques se déplacent légèrement vers des valeurs de nombre d'ondes plus élevées. L'introduction du dopage au nickel dans NdFeO_3 peut influencer sur les modes vibratoires associés au métal-oxygène M–O et au métaux-oxygène-métal M– O–M, modifiant ainsi leurs nombres d'ondes respectifs dans les spectres FTIR. Ces changements peuvent être attribués à des changements dans les longueurs de liaison, les forces du lien et la symétrie locale autour des ions métalliques. Il est important de noter que ces observations s'alignent étroitement avec les spectres FTIR rapportés dans la littérature pour NdFeO_3 [19]. Il convient de noter qu'un léger changement de fréquence vers des valeurs plus élevées est perceptible avec l'augmentation de la teneur en nickel. Ce changement est attribué à la présence de deux positions cristallographiques distinctes occupées par les cations B au sein de

la structure pérovskite. Des tendances similaires ont été observées dans d'autres systèmes, tels que LaFeO_3 et $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, [20], ainsi que $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [21].

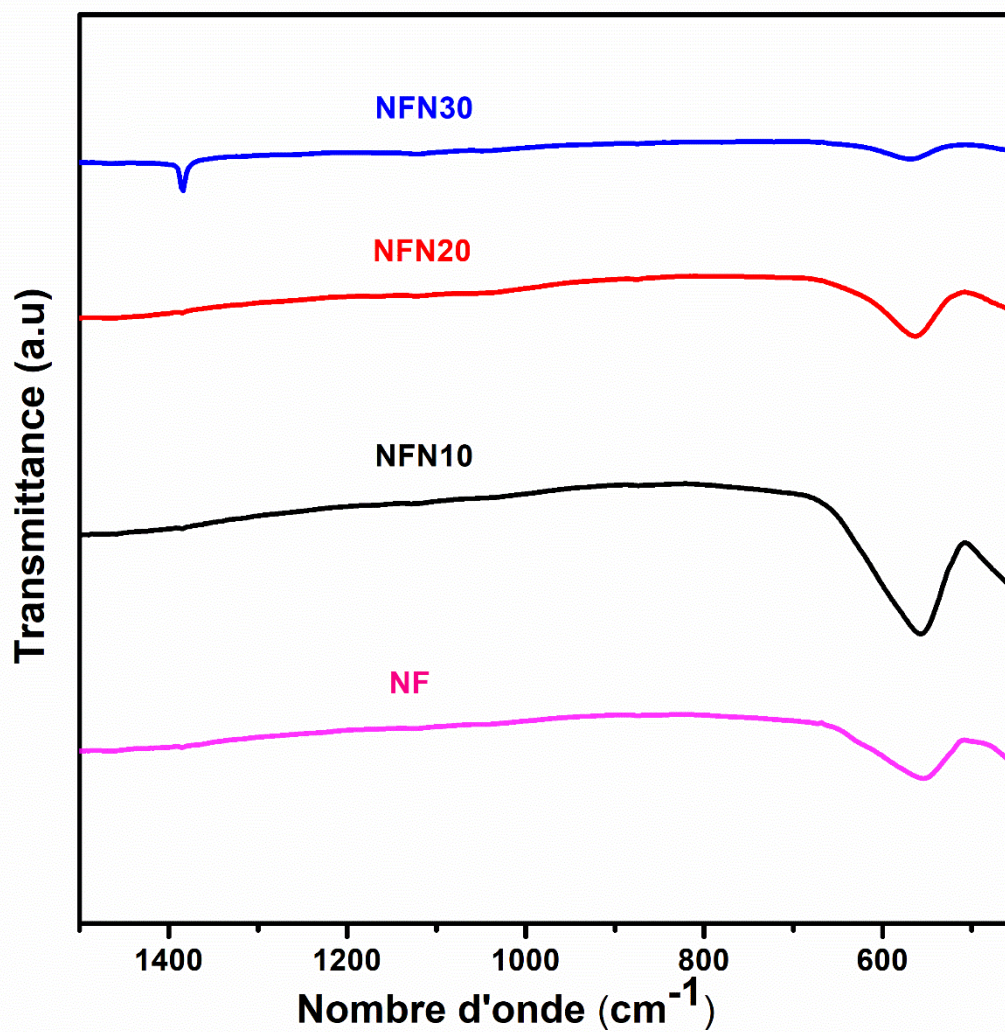


Figure III.3: spectre infrarouge des oxides $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

III.3.3. Caractérisation structurelle et morphologique

Fig. III.4 montre les micrographes MEB représentant le $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) échantillons. Ces micrographes montrent la formation des particules sphériques de tailles variables, une surface uniforme, et légèrement agglomération. La taille moyenne des grains des poudres varie entre environ 80 et 140 nm. En outre, les échantillons Ni-dopés présentent une porosité significativement plus élevée surface (en dépit d'avoir des tailles de particules plus grandes) par rapport à l'échantillon. Cette observation peut être attribuée à une énergie de surface plus faible, résultant d'une tendance réduite à l'agglomération ou à la synthèse de ce phase particulière. Cette tendance a déjà été signalée dans des études impliquant $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{O}_3$ [22] et Ni-Cd Co-dopés SrTiO_3 [23].

En outre, Ibrahim et ses collègues [24] ont également documenté la présence d'une surface poreuse dans des matériaux dopés de nickel.

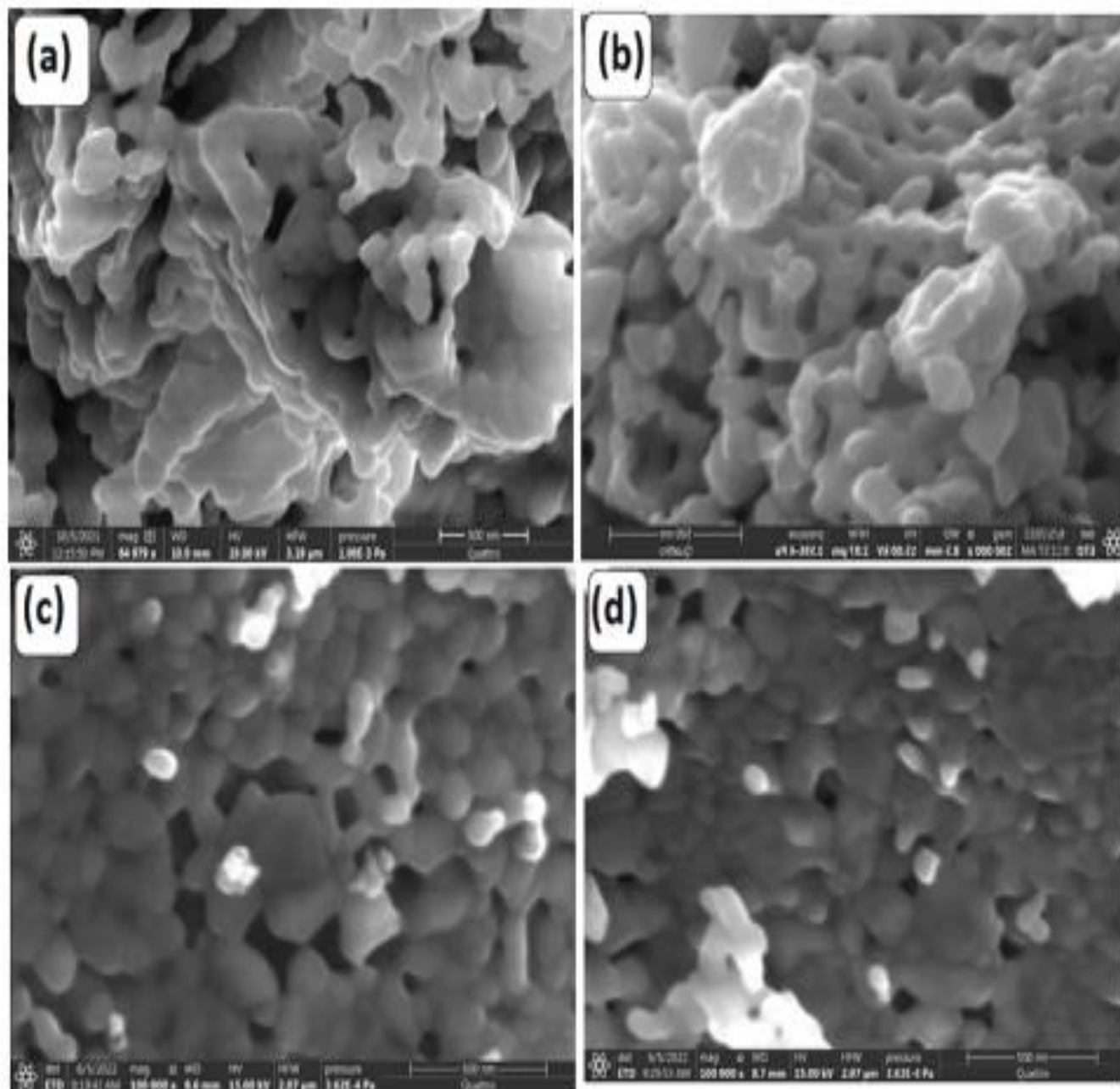


Figure III.4: Les images MEB des oxydes NdFe_{1-x}Ni_xO₃ ($0 \leq x \leq 0.3$), (a) $x=0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.2$, (d) $x=0.3$

III.3.3.1 Taille des cristallites de la pérovskite

La taille cristalline des échantillons a été déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer (Eq. (1), qui calcule la taille basée sur la largeur complète à moitié maximum des pics de diffraction.

$$D = 0.89\lambda/\beta \cos(\theta) \quad (\text{Eq. (1)})$$

Dans l'équation susmentionnée, le symbole D représente la taille cristalline, λ signifie la longueur d'onde des rayons X, β correspond à la largeur complète à la moitié maximale (exprimée en radians), et θ désigne l'angle de Bragg. La figure 4 illustre la taille cristalline des différentes compositions. Les oxydes présentent une taille cristalline moyenne allant de $19 \pm 0,5$ à 24 ± 0.5 nm, ce qui indique que les poudres de pérovskite sont constituées de particules nanométriques. Notamment, à mesure que la teneur en nickel augmente, la taille de la cristallite augmente également. Ce phénomène est probablement attribuable à l'incorporation de Ni dans la grille NdFeO_3 , conduisant à la croissance cristalline. Une tendance similaire a été observée dans les études sur le Ni-dopé SrCoO_3 [21] et le Mn dopé BaTiO_3 [25]. Il a été démontré que la présence de nickel favorise la croissance des cristaux de SrCoO_3 ni-dopés [21]. Les dimensions moyennes du cristallin des échantillons préparés déterminées par diffraction par rayons X étaient significativement inférieures aux valeurs établies par le MEB. Les différences dans ces deux valeurs de mesure sont attendues parce que la particule peut être composée de plusieurs cristallites différents [26,27].

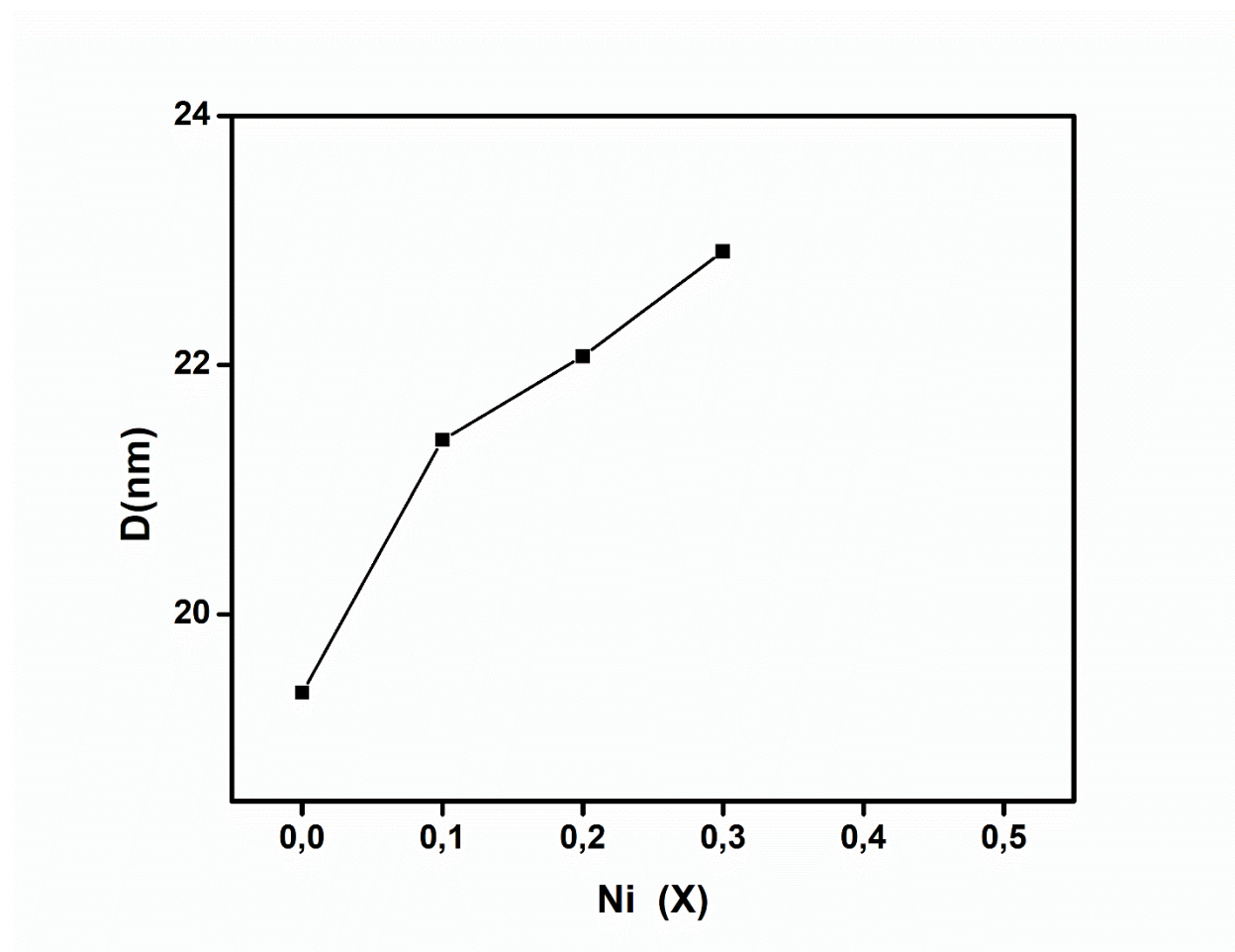


Figure III.5: Evolution des tailles des cristallites en fonction de taux de Nickel

III.4. Etude électrochimique

III.4.1. Voltamétrie de balayage linéaire

Pour étudier l'évolution de l'oxygène, on a employé la voltamétrie de balayage linéaire. La figure III. 6 illustre les courbes anodiques courant-potentiel des électrodes $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ qui ont été calcinées à 800 °C dans 1 M KOH à 25 ° C. Il est évident que les voltammogrammes des électrodes dopées montrent un pic anodique ($360 \text{ mV} \leq E_{pa} \leq 460 \text{ mV}$), ce qui est probablement attribuable au changement de l'état d'oxydation du nickel [28]. Le tableau 2 présente un résumé des valeurs du surpotentiel à 10 mA/cm^2 , de la surface et de la taille des pores pour les échantillons examinés. Comme indiqué, les valeurs de la surface de l'échantillon (S_{BjH}) et le

rayon des pores des échantillons augmentent de façon monotone à mesure que la teneur en Ni augmente. Cette tendance suggère que la surface spécifique peut être déterminée par l'équilibre entre la taille du cristal et le degré auquel les nanocristaux sont synthétisés dans chaque cas. L'augmentation observée de S_{BJH} peut dans ce sens être principalement déterminée par la diminution de la taille du cristal. L'électrode avec $NdFeO_3$ remplacée par 0,2 mol de Ni démontre le plus bas surpotentiel (358 mV) nécessaire pour atteindre une densité de courant de 10 $mA.cm^{-2}$, par rapport aux autres échantillons. En comparaison avec les travaux précédents sur des matériaux similaires, le surpotentiel de NFN20 à 10 $mA.cm^{-2}$ (358 mV) est inférieur à $Nd_{0.9}FeO_3$ (370 mV) [29], $CaFeO_3$ (510 mV) [30], $LaFeO_3$ (510 mV), $LaCrO_3$ (540 mV), $LaCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (390 mV) [31], RuO_2 (392 mV) [32], IrO_2 (538 mV) [33], $La_{0.9}FeO_3$ (420 mV) [34], $GdFeO_3$ (394 mV) [35], $LaNiO_3$ (490 mV) [36], $La_{0.5}Sr_{0.5}Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (374 mV) [37], $LaCoO_3$ (480 mV) [38], $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_3$ (439 mV) [39], $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (430 mV) [40] et $LaMnO_3$ (630 mV) [41]. Ce résultat indique clairement la meilleure performance électrocatalytique de NFN20 pour OER par rapport aux électrocatalyseurs susmentionnés.

Tableau III. 2 : Valeurs du surpotentiel à 10 $mA.cm^{-2}$, surface et taille des pores de $NdFe_{1-x}Ni_xO_3$

Échantillons	Surpotetial a 10 $mA.cm^{-2}$	Aire de surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores (nm)
NF	412	4.13	1.62
NFN10	414	4.77	1.60
NFN20	358	5.38	1.62
NFN30	389	6.07	1.63

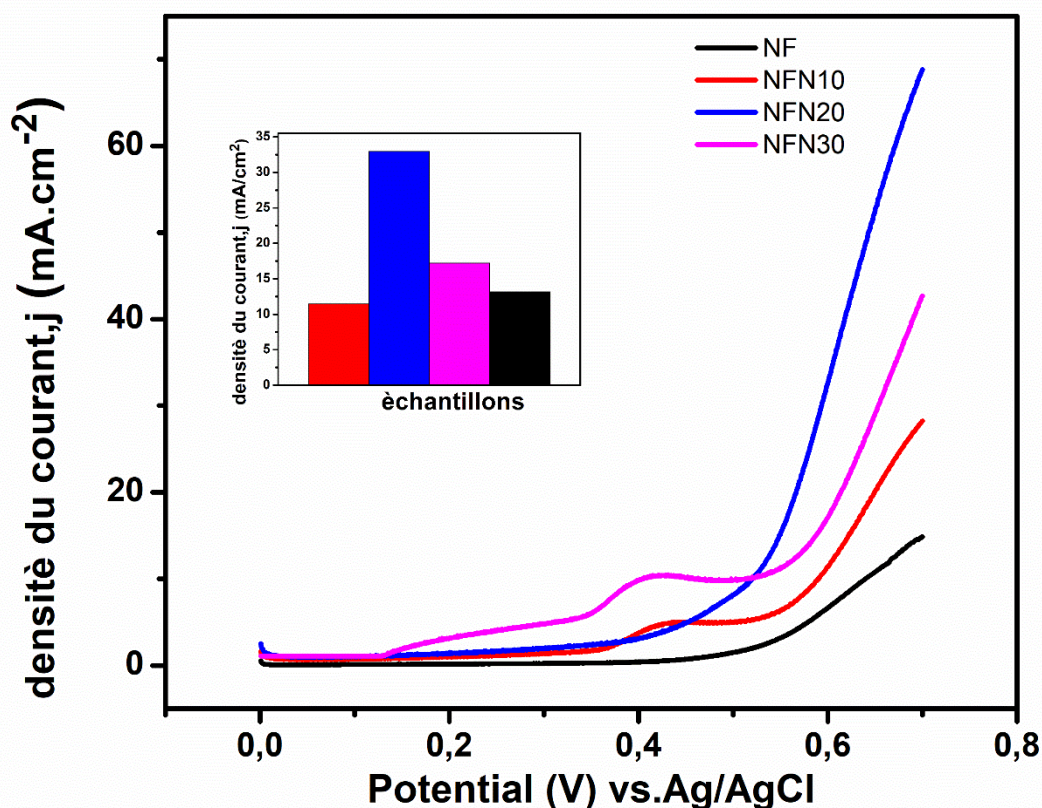
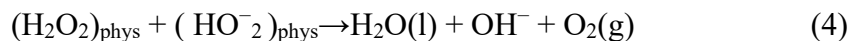
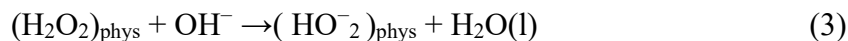


Figure III.2: Voltamétrie de balayage linéaire des électrodes $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) dans 1 M KOH, à une vitesse de balayage de 50 mV/s ; encart montre le courant OER à 0,6 V versus Ag/AgCl.

III.4.2. Cinétique des courbes de polarisation

La pente de Tafel a souvent été utilisée pour comparer l'activité catalytique vers l'OER des catalyseurs ; les pentes de Tafel obtenues sont représentées à la Fig. III. 7 Il est observé que l'échantillon contenant 0,2 mol de nickel présente la pente la plus basse de Tafel ce qui signifie que cette électrode est plus efficace pour l'OR par rapport à d'autres échantillons, ces résultats conviennent bien avec les résultats LSV. Le mécanisme de réaction d'évolution de l'oxygène proposé par Bockris et Otagawa comporte plusieurs étapes décrites par les équations suivantes [42] :



Où S est un ion métallique de transition à la surface d'un Péroovskite. La pente de Tafel est une mesure de la vitesse à laquelle la densité de courant augmente avec l'augmentation du potentiel de l'électrode. La diminution de la pente de Tafel de 215 à 149 mV.dec⁻¹ (Fig. 6), avec l'ajout de nickel dans la pérovskite NdFeO₃ peut être attribuée à plusieurs facteurs, y compris les changements dans la morphologie de surface et la structure électronique du matériau due à l'incorporation de Ni. En fait, l'incorporation de Ni réduit l'interaction entre Nd-site et B-site, ce qui affaiblit le don d'électrons de ND-site à B-site [43]. En outre, elle diminue la concentration de Nd³⁺ inactif et augmente le rapport total de Ni²⁺, Co³⁺/Co²⁺ et O_a/O_β [44]. La présence de Ni peut créer des sites actifs supplémentaires (Co-O-Ni) pour l'OER, ce qui entraîne une diminution du surpotentiel nécessaire pour que la réaction se produise. En outre, l'incorporation de Ni peut modifier la structure électronique du matériau, ce qui entraîne une énergie plus favorable pour l'OER.

Lorsque la substitution du cobalt par le nickel entraîne une augmentation de la non-stoichiométrie de l'oxygène du néodyme cobaltite et augmente ainsi la conductivité ionique. La même tendance a été observée par Kharton et al. [45,46] et Shiru et al. [47]. Il a été démontré que le remplacement du cobalt par des cations de faible valence (Ni, Cu) entraîne une augmentation du flux de perméation, ce qui a été attribué à l'amélioration de la conductivité ionique-oxygène. La conductivité électronique des oxydes peut également augmenter avec la teneur en nickel.

Des résultats similaires ont été trouvés précédemment. Wang et al. [48] ont rapporté que l'effet synergique des deux paires de rédox Co³⁺/Co²⁺ et Ni³⁺ / Ni²⁺ qui agissent favorablement sur l'adsorption OH⁻ et la désorption O₂ et améliorent l'activité ORR et OER. Dong et coll. [49] ont rapporté que l'introduction de nickel dans la pérovskite de BSCF augmente l'activité intrinsèque de l'OER qui est due à la teneur beaucoup plus élevée des vacances d'oxygène. En outre, Ni a également été dopé dans les sites B de La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ (LSM) [50]. Il a été démontré que le Ni-dopage améliore les performances ORR et OER, ce qui est probablement

dû à la création de vacances d'oxygène et à l'augmentation de la conductivité ionique de la pérovskite LSM.

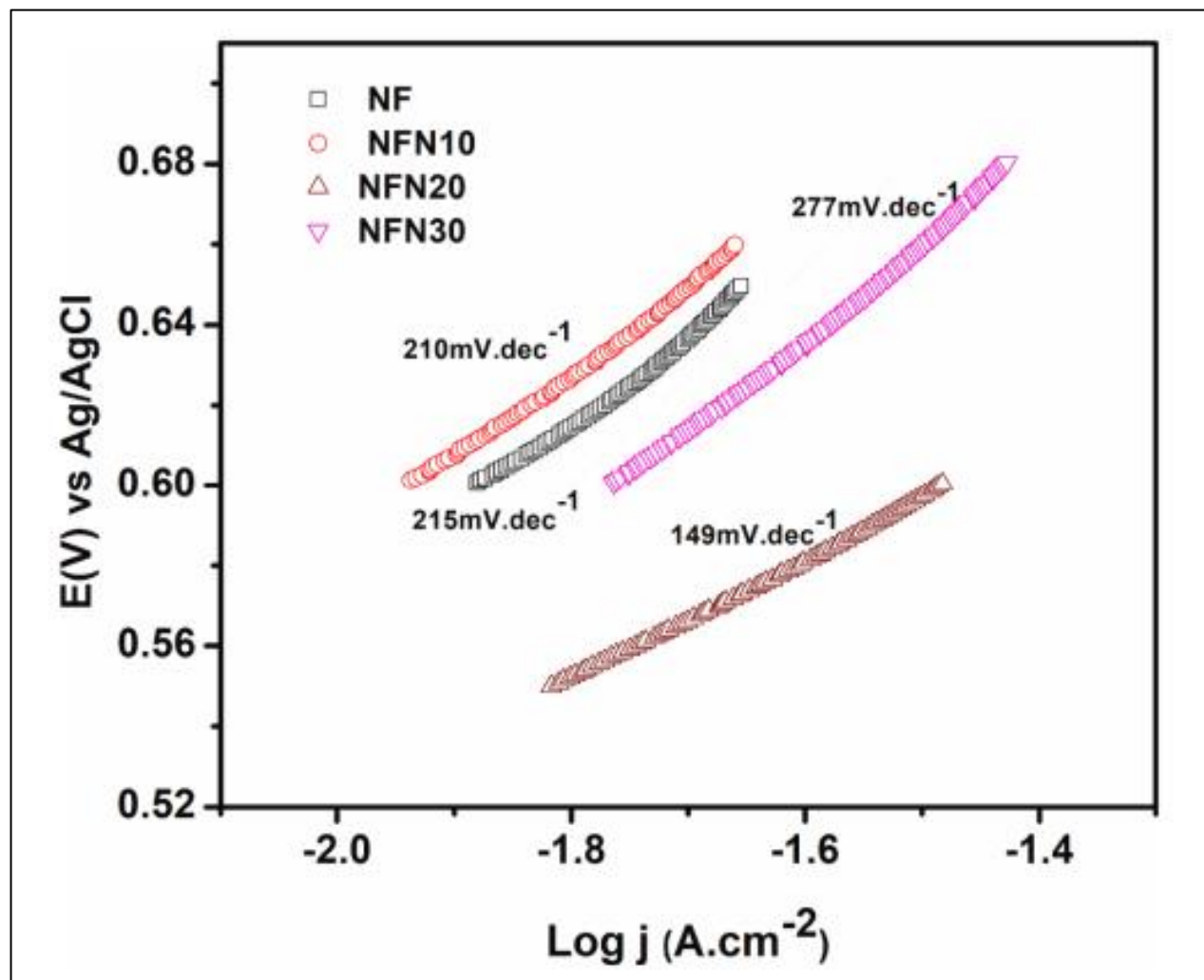


Figure III.7: Courbe de polarisation linéaire des oxydes $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$)

III.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été employée pour étudier les propriétés cinétiques de la réaction d'évolution de l'oxygène exposée par les électrodes. La figure III.8 présente les courbes d'impédance complexe (Nyquist) des oxydes $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, où x varie de 0 à 0,3. Les données expérimentales sont représentées par des symboles discrètes, tandis que la réponse d'impédance simulée est représentée par une ligne continue. Pour simuler les données EIS et déterminer les paramètres de circuit correspondants, le code de description du circuit

LR(QR)(QR) a été utilisé pour chaque électrode. Il est remarquable qu'un accord significatif a été observé entre les données simulées et expérimentales dans presque tous les cas. Le plan Nyquist pourrait être divisé en deux régions distinctes ; premièrement, le segment de haute fréquence où commencent les courbes, l'interception entre le spectre et l'axe d'impédance réelle (Z') implique la résistance interne (R_S), qui comprennent la résistance ionique de l'électrolyte, la résistance intrinsèque de la matière active et la résistance du contact interfacial (électrode-électrolyte). En passant à la moyenne et à la basse fréquence, les courbes Nyquist des électrodes NF, NFN10 et NFN20 affichent un demi-cercle déprimé, à l'exception de l'échantillon NFN30, qui affiche un comportement différent. Il est remarquable que le diamètre du demi-cercle diminue avec une augmentation de la teneur en nickel jusqu'à 20 mol, ce qui indique une réduction de la résistance au transfert de charge (R_{ct}) et la cinétique rapide. Le tableau 3 présente les valeurs de la résistance au transfert de charge. Il est évident qu'au fur et à mesure que la quantité de nickel dopé augmente de 0 à 0,2, la résistance au transfert de charge diminue et atteint sa valeur la plus basse avec l'électrode ($x = 0,2$). Cette constatation soutient en outre les résultats obtenus à partir de la voltamétrie de balayage linéaire et des parcelles de Tafel, ce qui confirme clairement l'activité électrochimique élevée de l'électrode NFN20 pour l'OER.

Table III.3 : les valeurs de la résistance au transfert de charge.

Electrode	Rtc (ohms)
NF	99.75 ± 0.048
NFN10	73.98 ± 0.105
NFN20	51.94 ± 0.017
NFN30	472.00 ± 0.046

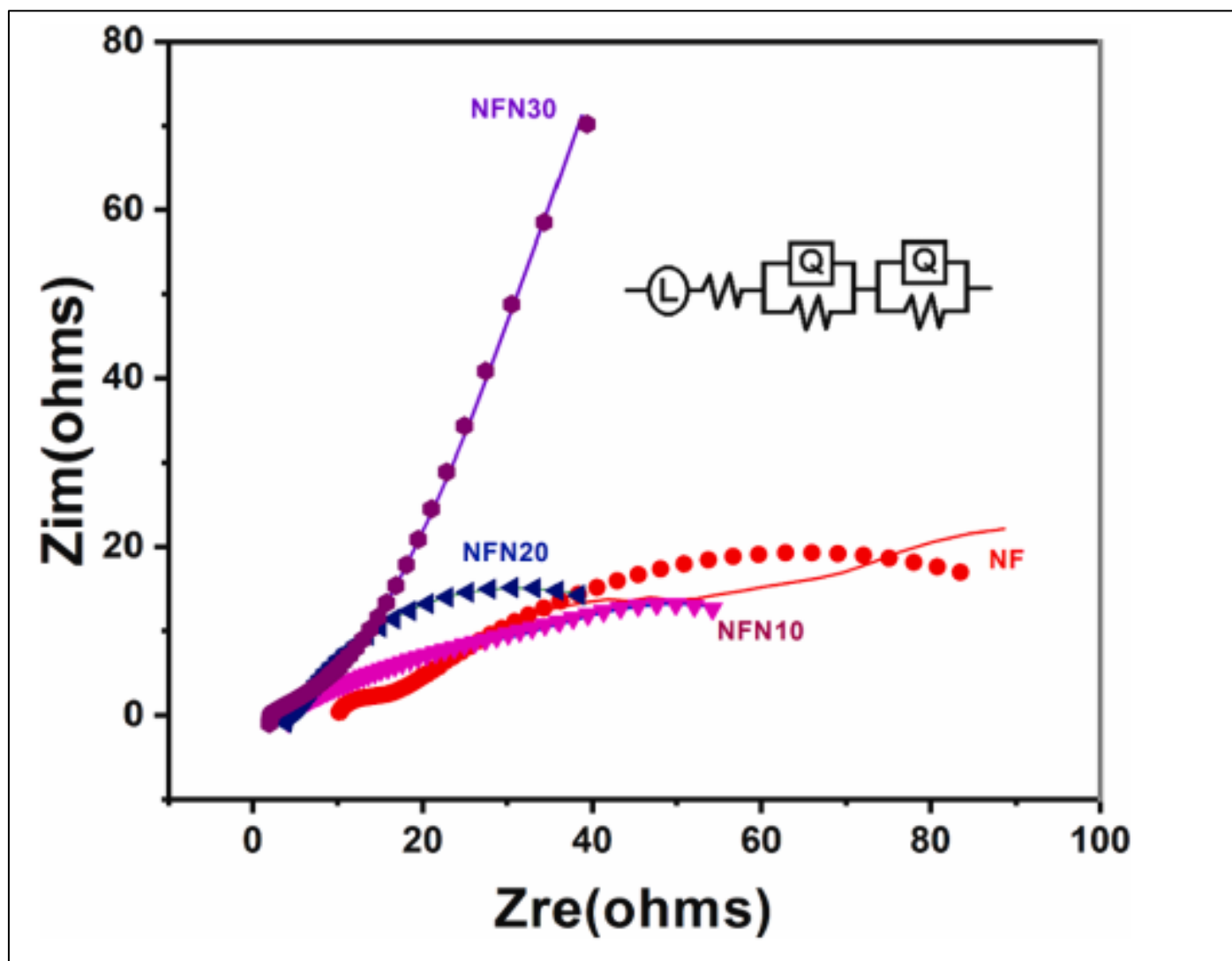


Figure III.8: Diagrammes de Nyquist pour l'évolution d'oxygène des oxydes $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$).

III.4.4. Stabilité électrochimique

La stabilité électrochimique est un facteur crucial pour déterminer l'applicabilité pratique des électrodes. La figure III. 9 illustre les réponses de chronopotentiométrie de l'électrocatalyseur NFN20, où une densité de courant constante de 10 mA.cm^{-2} a été appliquée pendant 60 h. Le potentiel diminue initialement de 828 mV à 515 mV en environ 53 minutes. Par la suite, elle affiche une augmentation graduelle et lente, atteignant finalement une valeur presque constante d'environ 520 mV dans la plage de temps de 7 à 60 h. Ce résultat remarquable confirme l'excellente stabilité électrochimique de l'électrode NFN20 au cours de la réaction d'évolution d'oxygène. La rétention de courant de l'électrode NFN20 est calculée à 94,3 %, ce qui dépasse les valeurs observées pour NiFe_2O_4 (94,1 %) [51] et le catalyseur commercial Pt/C (93,5 %) [52].

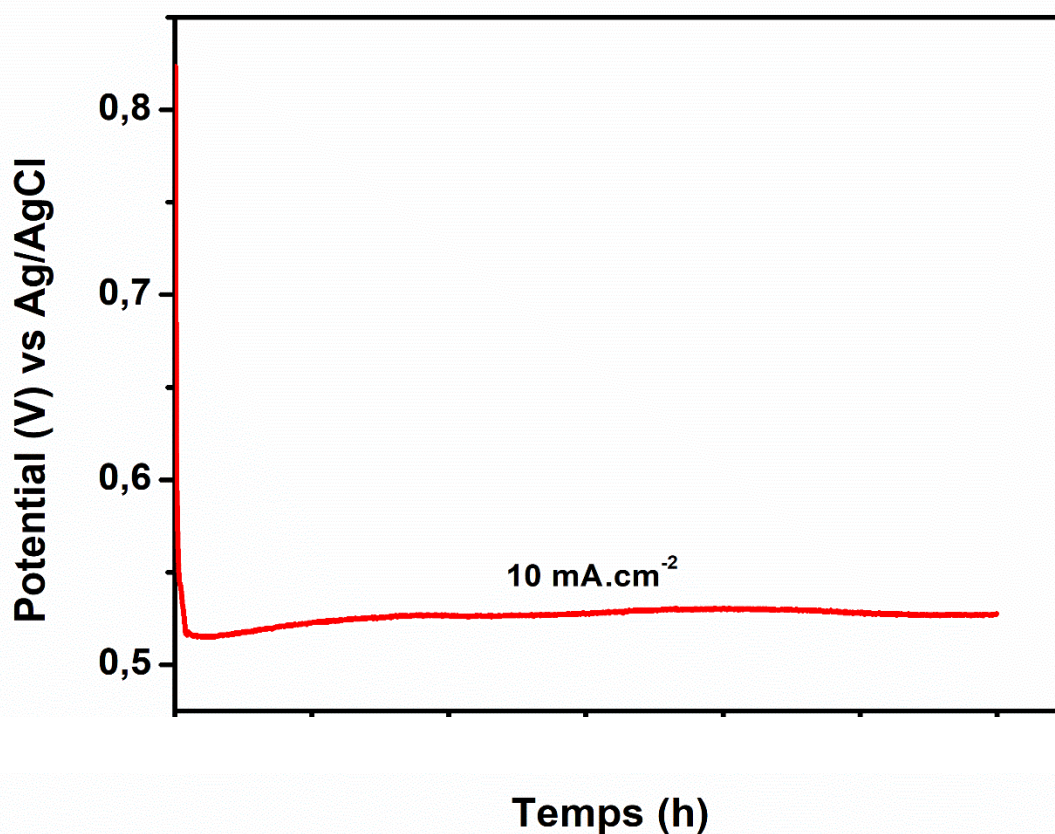


Figure III.9: Courbe chronopotentiométrique de l'électrode $\text{NdFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$

Conclusion générale

En conclusion, nous avons examiné l'impact du dopage de Nickel sur les performances structurales et électrocatalytiques des nouveaux électrocatalyseurs $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ élaborés en utilisant la technique du sol-gel. L'analyse structurale confirme que la limite de solubilité du Ni en NdFeO_3 a été atteinte avec succès. En outre, l'incorporation de nickel provoque le volume de l'unité cellulaire à gonfler, conduit à la génération de carences en oxygène, permet la taille du grain de croître et augmente le volume des pores ainsi que la surface spécifique. Les recherches électrocatalytiques démontrent que le Ni-dopage avec une quantité appropriée ($x = 0,2$) augmente les performances électrocatalytiques de NdFeO_3 vers l'OER en réduisant le surpotentiel (seulement 358 mV), la pente de Tafel (92 mV.dec^{-1}), la résistance de charge-transfert (51.94Ω) par rapport à l'électrocatalyseur primitif. En outre, l'électrocatalyseur NFN20 démontre une excellente stabilité sur 60 heures d'utilisation. La performance électrochimique exceptionnelle de ce nouveau catalyseur électrique NFN20 confirme le candidat prometteur pour remplacer les électrocatalyseurs de métaux précieux pour l'électrolyse pratique de l'eau alcaline.

Références

- [1] R. Sankannavar, A. Sarkar, The electrocatalysis of oxygen evolution reaction on $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskites in alkaline solution, *Int. J. Hydrog. Energy* 43 (2018) 4682-4690.
- [2] F. Manzano-Agugliaro, A. Alcayde, F.G. Montoya, A. Zapata-Sierra, C. Gil, Scientific production of renewable energies worldwide: An overview, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 18 (2013) 134-143.
- [3] R. Baños, F. Manzano-Agugliaro, F.G. Montoya, C. Gil, A. Alcayde, J. Gómez, Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011) 1753-1766.
- [4] Z. Xiao, Y. Wang, Y.-C. Huang, Z. Wei, C.-L. Dong, J. Ma, S. Shen, Y. Li, S. Wang, Filling the oxygen vacancies in Co_3O_4 with phosphorus: an ultra-efficient electrocatalyst for overall water splitting, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 2563-2569.
- [5] M. Negem, H. Nady, M.M. El-Rabiei, Nanocrystalline nickel–cobalt electrocatalysts to generate hydrogen using alkaline solutions as storage fuel for the renewable energy, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 11411-11420.
- [6] M. Li, H. Wang, W. Zhu, W. Li, C. Wang, X. Lu, RuNi Nanoparticles Embedded in N-Doped Carbon Nanofibers as a Robust Bifunctional Catalyst for Efficient Overall Water Splitting, *Adv. Sci.* 7 (2020) 1901833.
- [7] L. Trotochaud, S.W. Boettcher, Precise oxygen evolution catalysts: Status and opportunities, *Scr. Mater.* 74 (2014) 25-32.
- [8] Z.W. Seh, J. Kibsgaard, C.F. Dickens, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design, *Science* 355 (2017).
- [9] T. Zhao, Y. Wang, X. Chen, Y. Li, Z. Su, C. Zhao, Vertical Growth of Porous Perovskite Nanoarrays on Nickel Foam for Efficient Oxygen Evolution Reaction, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 4863-4870.
- [10] Y. Lee, J. Suntivich, K.J. May, E.E. Perry, Y. Shao-Horn, Synthesis and Activities of Rutile IrO_2 and RuO_2 Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 399-404.
- [11] S. She, J. Yu, W. Tang, Y. Zhu, Y. Chen, J. Sunarso, W. Zhou, Z. Shao, A Systematic Study of Oxygen Evolution Activity and Stability on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Perovskite Electrocatalysts in Alkaline Media, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 11715-11721.
- [12] R.-h. Yuan, Y. He, W. He, M. Ni, M.K.H. Leung, Bifunctional electrocatalytic activity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -based perovskite with the A-site deficiency for oxygen reduction and evolution reactions in alkaline media, *Appl. Energy* 251 (2019) 113406.

- [13] K. Zhu, H. Liu, X. Li, Q. Li, J. Wang, X. Zhu, W. Yang, Oxygen evolution reaction over Fe site of $\text{BaZr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxides, *Electrochim. Acta* 241 (2017) 433–439.
- [14] P. Ilanchezhian, K.G. Mohan, C. Siva, H.D. Cho, S. Tamilselvan, S. Seal, T. W. Kang, D.Y. Kim, Aid of cobalt ions in boosting the electrocatalytic oxygen and hydrogen evolution functions of NdFeO_3 perovskite nanostructures, *J. Mater. Res. Technol.* 11 (2021) 2246–2254,
- [15] J. Quinonero, ~ F.J. Pastor, J.M. Orts, R. Gomez, ' Photoelectrochemical behavior and computational insights for pristine and doped NdFeO_3 thin-film photocathodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 14150–14159, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21792>.
- [16] F. Hadji, M. Omari, M. Mebarki, Boosting the electrocatalytic activity of lanthanum cobaltite ceramic through Zn doping for the oxygen evolution reaction, *Ceram. Int.* 49 (15) (2023) 25405–25413, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.078>.
- [17] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751–767, <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [18] C. Shivakumara, Low temperature synthesis and characterization of rare earth orthoferrites LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd) from molten NaOH flux, *Solid State Commun.* 139 (4) (2006) 165–169, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.05.030>.
- [19] M. Yousefi, Z.S. Soradi, M. Khorasani-Motlagh, Synthesis and characterization of nano structured perovskite type neodymium orthoferrite NdFeO_3 , *Curr. Chem. Lett.* 6 (2017) 23–30, <https://doi.org/10.5267/j.ccl.2016.10.002>. [20] M.A. Matin, M.N. Hossain, M.M. Rhaman, F.A. Mozahid, M.A. Ali, M.A. Hakim, M. F. Islam, Dielectric and optical properties of Ni-doped LaFeO_3 nanoparticles, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1479, <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1453-9>.
- [21] S. Makhloufi, M. Omari, Structural, electrical and electrochemical characterizations of perovskite Ni-doped $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 26 (2016) 32–40, <https://doi.org/10.1007/s10904-015-0295-1>.
- [22] N. Yu, X.-Y. Zhang, Q.-Y. Wang, H.-J. Liu, G. Han, F.-G. Wang, Y.-L. Zhou, Y.- M. Chai, B. Dong, Electrochemical activation construction of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{O}_3$ promoted by optimized lattice Ni doping toward water oxidation, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (2022) 39097–39107, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.064>.
- [23] K.M.A. Ahmadi, V. Mahdikhah, S. Sheibani, Facile preparation and modification of SrTiO_3 through Ni-Cd co-doping as an efficient visible-light-driven photocatalyst, *Opt. Mater.* 133 (2022) 113080, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113080>.
- [24] I. Baibars, M. Abd El-Moghny, M. El-Deab, Boosted electrolytic hydrogen production at tailor-tuned nano-dendritic Ni-doped Co foam-like catalyst, *Electrochim. Acta* 410 (2022) 139992, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139992>.

- [25] I.H. Hsiang, F.S. Yen, Y.H. Chang, Effects of doping with La and Mn on the crystallite growth and phase transition of BaTiO₃ powders, *J. Mater. Sci.* 31 (9) (1996) 2417–2424, <https://doi.org/10.1007/BF01152955>.
- [26] Jeno" G, Practical Applications of X-Ray Line Profile Analysis. IGI Global, 2014. P. 48. DOI: 10.4018/978-1-4666-5852-3.ch009.
- [27] S. Makhloufi, E. Omari, M. Omari, Synthesis, characterization, and electrocatalytic properties of La_{0.9}Sr_{0.1}Cr_{1-x}Co_xO₃ perovskite oxides, *J. Aust. Ceram. Soc.* 1 (2018) 1–10, <https://doi.org/10.1007/s41779-018-0204-5>.
- [28] C. Hu, X. Wang, T. Yao, T. Gao, J. Han, X. Zhang, Y. Zhang, P. Xu, B. Song, Enhanced electrocatalytic oxygen evolution activity by tuning both the oxygen vacancy and orbital occupancy of B-site metal cation in NdNiO₃, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1902449, <https://doi.org/10.1002/adfm.201902449>.
- [29] E. Omari, M. Omari, Enhancing catalytic activity of NdFeO₃ perovskite by tuning A-site cation deficiency for oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (32) (2022) 14542–14551, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.197>.
- [30] Kumar S, Singh M, Pal R, Azad U P, Singh A K, Singh D P, Ganesan V, A K Singh, Prakash R. Lanthanide based double perovskites: Bifunctional catalysts for oxygen evolution/reduction reactions. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021. 46: p. 17163-17172. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.141.
- [31] X. Ma, K. Qi, S. Wei, L. Zhang, X. Cui, In situ encapsulated nickel-copper nanoparticles in metal-organic frameworks for oxygen evolution reaction, *J. Alloy. Compd.* 770 (2019) 236–242, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.096>.
- [32] Z. Zhuang, Y. Wang, C.Q. Xu, S. Liu, C. Chen, Q. Peng, Y. Li, Three-dimensional open nano-netcage electrocatalysts for efficient pH-universal overall water splitting, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–10, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12885>.
- [33] Sivanantham A, Ganesan P, Estevez L, Mc Grail B P, Motkuri R K, Shanmugam S A. stable graphitic. Nanocarbon-encapsulated, cobalt-rich core-shell electrocatalyst as an oxygen electrode in a water electrolyzer. *Adv. Energy Mater.*, 2018. 8: 1702838. DOI: 10.1002/aenm.201702838.
- [34] Y. Zhu, W. Zhou, J. Yu, Y. Chen, M. Liu, Z. Shao, Enhancing electrocatalytic activity of perovskite oxides by tuning cation deficiency for oxygen reduction and evolution reactions, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1691–1697, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04457>.
- [35] E. Omari, M. Omari, Cu-doped GdFeO₃ perovskites as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline media, *Int. J. Hydrog. Energy* 44. (54) (2019) 28769–28779, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.088>.
- [36] J. Chen, J. Wu, Y. Liu, X. Hu, D. Geng, Assemblage of perovskite LaNiO₃ connected with in situ grown nitrogen-doped carbon nanotubes as high-performance electrocatalyst for oxygen

evolution reaction, Phys. Status Solidi A 215 (2018) 1800380, <https://doi.org/10.1002/pssa.201800380>.

[37] Li M, Insani A R, Zhuang L, Wang Z, ur Rehman A, Liu L X, Zhu Z. Strontium-doped lanthanum iron nickelate oxide as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019. 553 : p. 813-819. DOI : 10.1016/j.jcis.2019.06.054.

[38] J. Sun, L. Du, B. Sun, G. Han, Y. Ma, J. Wang, H. Huo, C. Du, G. Yin, Bifunctional $\text{LaMn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ perovskite oxide catalyst for oxygen reduction and evolution reactions: the optimized eg electronic structures by manganese dopant, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 24717–24725, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03983>.

[39] C.B. Gozzo, M.R. Soares, J.C. Sczancoski, I.C. Nogueira, E.R. Leite, Investigation of the electrocatalytic performance for oxygen evolution reaction of Fe-doped lanthanum nickelate deposited on pyrolytic graphite sheets, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 21659–21672, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.109>.

[40] S. Bhowmick, A. Dhankhar, T.K. Sahu, R. Jena, D. Gogoi, N.R. Peela, S. Ardo, M. Qureshi, Low overpotential and stable electrocatalytic oxygen evolution reaction utilizing doped perovskite oxide $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, modified by cobalt phosphate, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 1279–1285, <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02167>.

[41] Z. Li, L. Lv, X. Ao, J.G. Li, H. Sun, P. An, M. Liu, An effective method for enhancing oxygen evolution kinetics of LaMO_3 (M= Ni, Co, Mn) perovskite catalysts and its application to a rechargeable zinc–air battery, *Appl. Catal. B* 262 (2020) 118291, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118291>.

[42] Bockris J.O.M, Otagawa T, Mechanism of oxygen evolution on perovskites. *J. Phys. Chem.*, 1983. 87(15): p. 2960-2971. DOI: 10.1021/j100238a048.

[43] S.L. Hyun, L. Minbeom, K. Yikyeom, K. Dohyung, W.L. Jae, Low-temperature CO_2 hydrogenation to CO on Ni incorporated LaCoO_3 perovskite catalysts, *Int. J. Hydrog. Energy* 46 (2021) 15497, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.085>.

[44] Y. Yingju, Y. Xuchen, L. Jing, L. Feng, L. Yu, Reaction mechanism and microkinetics of CO catalytic combustion over Ni-doped LaCoO_3 perovskite, *Proc. Combust. Inst.* 39 (4) (2023) 5621, <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.06.023>.

[45] Kharton V V, Naumovich E N, Nikolaev A V, Oxide ion a in perovskite-like $\text{SrCo}_{1-x}\text{MO}_3$ (M=Cr...Cu; $x=0..0.5$). *Solid State Phenomena*, 1994, 39-40, p.147. Doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.39-40.147.

[46] V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, V.N. Tikhonovich, E.N. Naumovich, A.P. Viskup, Mixed electronic and ionic conductivity of LaCo(M)O (M = Ga, Cr, Fe or Ni) II. Oxygen permeation through Cr- and Ni-substituted LaCoO_3 , *Solid State Ion.* 53–60 (1998) 110, [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00116-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00116-7).

- [47] Shiru L, Chunfeng L, Xueqin S, Yanxiang Z, Yujie F, Yachun M, Xiaodong Z, Naiqing Z, Zaifang Y, A novel Nb and Cu co-doped SrCoO_3 cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, 45 (4), P. 10862. Doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.160.
- [48] H. Wang, W. Xu, S. Richins, K. Liaw, L. Yan, M. Zhou, H. Luo, Polymer-assisted approach to $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ network nanostructures as bifunctional oxygen electrocatalysts, *Electrochim. Acta* 296 (2019) 945–953, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.075>.
- [49] Dong F, Li L, Kong Z, Xu X, Zhang Y, Gao Z, Dongyang B, Ni, Quanbing Liu M, Lin Z. Materials Engineering in Perovskite for Optimized Oxygen Evolution Electrocatalysis in Alkaline Condition. *Small*, 2021. 17(2): p. 2006638. DOI: 10.1002/sml.202006638.
- [50] W. Zhaodong, Y. Ya, Y. Jing, Y. Ya-Xia, L. Yu-Tao, X. Sen, Z. Dawei, Nickel-doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ nanoparticles containing abundant oxygen vacancies as an optimized bifunctional catalyst for oxygen cathode in rechargeable lithium-air batteries, *ACS Appl. Mater.* 8 (2016) 6520–6528, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00296>.
- [51] V.D. Silva, L.S. Ferreira, T.A. Simoes, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, 1D hollow MFe_2O_4 (M = Cu, Co, Ni) fibers by solution blow spinning for oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 540 (2019) 59–65, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.003>.
- [52] R.H. Yuan, Y. He, W. He, M. Ni, M.K.H. Leung, Bifunctional electrocatalytic activity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ based perovskite with the A-site deficiency for oxygen reduction and evolution reactions in alkaline media, *Appl. Energy* 251 (2019) 113406, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113406>.

Résumé

L'étude vise à développer des électrocatalystes efficaces et durables pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) afin de résoudre la question de la pénurie d'énergie et de la pollution environnementale. La pérovskite $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ a été synthétisée par la méthode sol-gel et évaluée pour son activité électrocatalytique vis-à-vis de l'OER. Les catalyseurs préparés ont été caractérisés en utilisant diverses techniques, y compris la microscopie électronique de balayage (SEM), la spectroscopie infrarouge de transformation de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (XRD), et des méthodes électrochimiques telles que la voltamétrie de balayage linéaire (LSV), impédance électrochimique (EIS), et la chronopotentiométrie. Les résultats ont montré que les composés $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ calcinés à 800 °C avaient une structure cristalline orthorhombique pure dans toute la gamme de substitution, avec une morphologie presque sphérique. Les dimensions moyennes des cristallites ont été estimées à $19\text{--}24 \pm 0,5$ nm. Notamment, l'électrode $\text{NdFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ a démontré une électroactivité supérieure, montrant le plus bas sur le potentiel (310 mV versus RHE) nécessaire pour atteindre une densité de courant de 10 mA.cm^{-2} , la pente Tafel la plus basse 149 mV.dec-1, et une bonne stabilité pendant 60 h. Ces résultats fournissent des éclaircissements précieux sur l'avancement et la conception d'électrocatalystes de haute performance pour les applications de conversion et de stockage d'énergie durables.

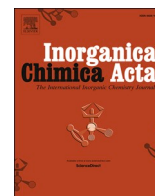
ملخص

تهدف الدراسة إلى استحداث محفزات كهربية فعالة ودائمة لتفاعل تطور الأكسجين لمعالجة مسألة نقص الطاقة والتلوث . تم تحضير الأكاسيد $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ عن طريق تقنية محلول – هلامي من أجل تحديد اثر استبدال الحديد بالنيكل على خصائص هذا الأكسيد . الفحص بواسطة انعكاس الاشعة السينية والتحليل بواسطة الاشعة تحت الحمراء يشير الى تكون الطور النقي Orthorombic .

دراسة السلوك الكهروكيميائي اظهر ان النشاط التحفيزي للبيروفسكيت يتاثر بشكل كبير مع زيادة كمية النيكل وفضل اداء كنا قد حصلنا عليه عند الالكترود $\text{NdFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ عند V0.66 بواسطة دراسة تفاعل تشكل الاوكسجين على سطح كل محفز اكسيد عند تركيز واحد مول على اللتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم .

Abstract

The goal of the project is to create strong and efficient oxygen evolution reaction (OER) electrocatalysts in order to address environmental pollution and energy scarcity. The sol-gel method was used to produce the perovskite $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, and its electrocatalytic activity towards OER was evaluated. Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and electrochemical techniques like linear sweep voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and chronopotentiometry were among the methods used to characterize the prepared catalysts. The outcomes demonstrated that the $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ compounds had a roughly spherical morphology and a pure orthorhombic crystal structure over the whole substitution range. The compounds were calcined at 800 °C. The calculated average diameters of crystallites are $19\text{--}24 \pm 0.5$ nm. The $\text{NdFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ electrode, in particular, showed remarkable electroactivity, displaying lowest over potential (310 mV vs RHE) required to achieve a current density of $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the lowest Tafel slope ($149 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$), and good stability over a 60-hour period, the $\text{NdFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ electrode stood out for its exceptional electroactivity. These results offer insightful information about the development and design of high-performance electrocatalysts for uses in sustainable energy conversion and storage.



Synthesis and catalytic properties of Ni-doped NdFeO₃

Yahia Khreif^a, Mahmoud Omari^{a,*}, Sofiane Makhloufi^b

^a University of Biskra, Laboratory of Molecular Chemistry and Environment, 07000 Biskra, Algeria

^b University Ziane Achour, Faculty of Technology, 17000 Djelfa, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Perovskite electrocatalysts
Ni-doped NdFeO₃
Sol-gel method
Water splitting
OER

ABSTRACT

The study aims to develop efficient and durable electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) to address the issue of energy shortage and environmental pollution. The perovskite NdFe_{1-x}Ni_xO₃ was synthesized via the sol-gel method and assessed for its electrocatalytic activity towards OER. The prepared catalysts were characterized using various techniques, including scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and electrochemical methods such as linear sweep voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and chronopotentiometry. The results showed that the NdFe_{1-x}Ni_xO₃ compounds calcined at 800 °C had a pure orthorhombic crystal structure throughout the entire substitution range, with a nearly spherical morphology. The average sizes of crystallites have been estimated to be 19–24 ± 0.5 nm. Notably, the NdFe_{0.8}Ni_{0.2}O₃ electrode demonstrated superior electroactivity, exhibiting the lowest over potential (310 mV versus RHE) needed to attain a current density of 10 mA.cm⁻², the lowest Tafel slope 149 mV.dec⁻¹, and good stability during 60 h. These findings provide valuable elucidations into the advancement and design high-performance electrocatalysts for sustainable energy conversion and storage applications.

1. Introduction

The quest for renewable and clean energy sources to replace conventional carbon-based fuels has gained significant attention in recent years due to their low environmental impact [1–6]. The electrolysis of water to produce hydrogen and oxygen via electricity is a promising energy conversion reaction that is currently being explored [7,8]. The oxygen evolution reaction (OER) is a critical energy conversion reaction that takes place at the anode during water oxidation. This reaction holds significant importance for rechargeable metal-air batteries and direct solar water splitting processes [7–9]. Although noble metal-based oxides such as IrO₂ and RuO₂ are highly efficient catalysts for OER [10,11], their application is restricted due to their high cost, scarcity, and inferior stability [12,13]. Therefore, the development of novel and alternative non-noble metal OER, HER electrocatalysts having high activity is of utmost importance. In this context, many works have been carried out such Co₃O₄/Co₉S₈ heterostructure [14], nickel sulfide nanowires [15], molybdenum-based nanoparticles [16], LaFeO₃-g-C₃N₄-BiFeO₃ [17].

Perovskite-type oxides have been identified and examined as potential alternatives to noble metal electrocatalysts due to their high ionic conductivity, structural flexibility, and chemical stability [18–22]. The

catalytic properties of these perovskite materials based mixed oxides are fundamentally linked to the presence of surface defects, strain, oxygen vacancies, strain, and cation dopants. These factors can significantly alter the electronic structures of perovskite oxides, ultimately enhancing their catalytic reactivity [23–26]. Indeed, tuning of the electronic structure of catalysts generates active sites in OER intermediates and therefore improves the OER activity [27]. Moreover, recently it has been proved the effect of tuning the surface electronic structure of amorphous NiWO₄ by doping iron for boosting the OER activity [28].

In the last few years, Neodymium orthoferrite nanoparticles have been studied on pure and substituted phase by doping on Nd or Fe sites to improve their electrocatalytic properties.

Indeed, it has been shown that the addition of cobalt to the NdFeO₃ lattice improves their performance towards OER and HER [29].

Pure and doped NdFeO₃ by Zn or Mg have been used as photocathodes for oxygen reduction and hydrogen evolution [30]. The results have revealed that the addition of Mg and Zn significantly enhanced the photoelectrocatalytic performance of NdFeO₃.

In the realm of pure and doped NdFeO₃, numerous studies have been conducted; however, no literature report exists regarding the exploration of the electrocatalytic properties of Ni-doped NdFeO₃. Motivated by

* Corresponding author.

E-mail address: m.omari@univ-biskra.dz (M. Omari).

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.122028>

Received 24 September 2023; Received in revised form 1 March 2024; Accepted 18 March 2024

Available online 19 March 2024

0020-1693/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.

the aforementioned insights into the catalytic characteristics of these perovskites, we bring to the forefront a straightforward approach to enhance the oxygen evolution reaction (OER) efficacy of NdFeO_3 through B-site deficiency via nickel doping. To accomplish this, we employed the sol–gel method to synthesize these materials, which were subsequently subjected to thorough characterization for their OER activity in alkaline media (1 M KOH).

The employment of the sol–gel method in this study is well-justified, given its numerous advantages over alternative approaches. Notably, the sol–gel route necessitates lower heating temperatures and consumes less energy during synthesis. Moreover, it enables the production of particles with exceptional homogeneity and elevated purity, rendering them highly desirable for various applications, including catalysis and electronic devices [31–33]. To ensure optimal electrochemical investigations, the study was conducted in alkaline media, which exhibits superior efficiency for the oxygen evolution reaction (OER) when compared to acidic media. Additionally, it should be noted that most OER catalysts derived from abundantly available materials struggle to endure in highly acidic electrolytes [34]. Nickel was chosen as the dopant in this study due to its abundance, outstanding corrosion resistance in alkaline environments, and its ability to enhance the catalytic activity of metal oxides [35–38]. These considerations underscore the rationale behind the selection of the sol–gel method and the choice of nickel as the dopant, reinforcing the robustness and significance of the experimental design.

In our present work, the electrocatalytic properties of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) for the OER were investigated using linear sweep voltammetry (LSV), Tafel slopes and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Finally, the chronopotentiometry during 60 h was used to test the stability of our materials in alkaline media.

2. Experimental procedure

2.1. Synthesis

Neodymium orthoferrite nanoparticles $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, which can be named NF ($x = 0$), NFN10 ($x = 0.1$), NFN20 ($x = 0.2$), NFN30 ($x = 0.3$), were successfully synthesized utilizing the citric acid sol–gel method, employing neodymium, iron, and nickel nitrates as the primary starting materials while citric acid served as an effective complexing agent. Stoichiometric amounts of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in a deionized (DI) water then meticulously mixed with a solution of citric acid, maintaining a molar ratio of (1:1:2). The resulting mixture was subjected to magnetic stirring at approximately 80 °C for duration of 4 h, leading to the formation of a remarkable brick-red solution having viscous consistency. In order to eliminate any remaining traces of the solvent (water), the gel was dried at 100 °C for a period of 24 h. Subsequently, the obtained powders underwent a meticulous calcination process at 800 °C for 6 h, employing a controlled heating rate of 5 °C per minute. This precisely tailored synthesis approach ensured the successful production of high-quality neodymium orthoferrite nanoparticles.

2.2. Characterization techniques

A comprehensive range of techniques was employed to characterize the resulting powders. The structural analysis of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) samples was conducted using an X-ray diffractometer (BRUKER-D8) with CuK α radiation, enabling X-ray diffraction (XRD) measurements. The identification of crystalline phases was accomplished by referencing the JCPDS (International Center for Diffraction Data) card data. To determine the lattice parameters, the CELREF program was utilized, facilitating refinement of the XRD pattern's peak positions. The morphology of the powders was carefully examined through scanning electron microscope (SEM) analysis using a Philips SEM505 instrument. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was employed, with

FTIR-Shimadzu 8400S spectrometer, to record relevant data. N_2 absorption/desorption measurements at 77 K were conducted on a micromeritics Quantachrome Nova 2200e physisorption analyzer to characterize the surface area and pore structure of the catalysts. Barrett–Joyner–Halenda (BJH) models were used to calculate the specific surface areas (S_{BJH}) and pore size distributions from the desorption branch data. Under vacuum, the samples were degassed at 400 °C for 6 h. The electrochemical investigation of the oxygen evolution reaction was carried out using a potentiostat/galvanostat instrument, specifically the Parstat 4000A model, within a single-compartment Pyrex glass cell equipped with a three-electrode configuration. To yield the working electrodes, a sheet of nickel plat was cleaned in ethanol for 2hrs and then dried at 100 °C. The $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ working electrodes have been prepared by painting the catalyst ink on a pretreated nickel plate where the catalyst mass loading was $8 \pm 1 \text{ mg/cm}^2$ in each sample [39]. A pure Pt electrode served as the counter electrode, while an Ag/AgCl electrode was utilized as the reference electrode. It is noteworthy that all potentials mentioned in the text are referenced to this specific reference electrode, ensuring consistent and accurate measurements.

3. Results and discussion

3.1. X-ray diffraction

Fig. 1 presents the X-ray diffraction (XRD) patterns of the powders, designated as NF, NFN10 and NFN20 and NFN30, after undergoing calcination at a temperature of 800 °C for a duration of 6 h. The pattern of the NF sample reveals distinct signals at Bragg angles $2\theta = 23.04^\circ, 25.74^\circ, 32.31^\circ, 32.82^\circ, 34.36^\circ, 39.91^\circ, 40.54^\circ, 46.84^\circ, 48.25^\circ, 53.55^\circ, 58.54^\circ, 68.45^\circ$, and 77.71° , correspond respectively to the (1 1 0), (1 1 1), (0 2 0), (1 1 2), (0 2 1), (0 2 2), (2 0 2), (2 2 0), (2 2 1), (1 3 1), (2 2 4), (4 2 2), and (4 2 0) lattice planes of NdFeO_3 phase attributed to the orthorhombic structure (Pbnm space group, JCPDS file 01–082–2421). X-ray diffraction patterns of the whole doped samples exhibit intense reflections and perfectly matched with pristine NF phase. In addition, no strong supplementary peaks of other elements were found to be present after substitution through the B-site. This indicates that Ni was successfully doped into NdFeO_3 to form a perovskite $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ solid solution.

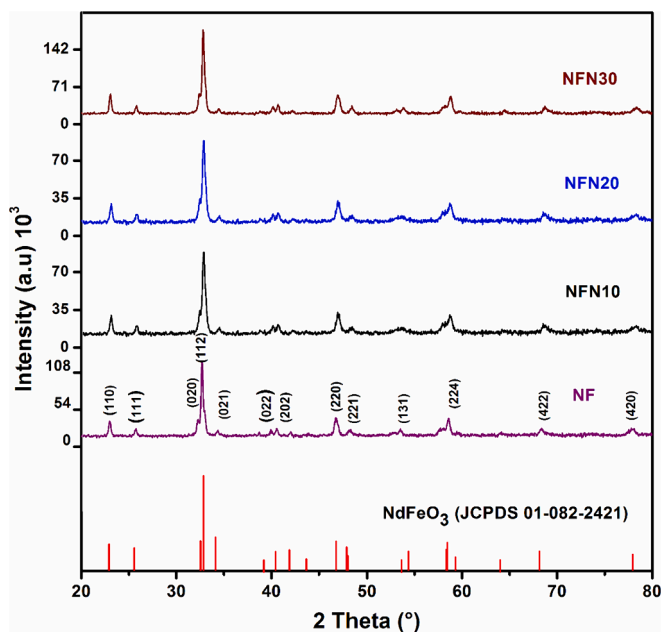


Fig. 1. XRD patterns of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (NF; $x = 0$, NFN10; $x = 0.1$, NFN20; $x = 0.2$, NFN30; $x = 0.3$), with the standard XRD patterns of orthorhombic NdFeO_3 (JCPDS No. 01-082-2421); (red sticks are the pics position).

Meanwhile, it can be seen that the main peaks move slightly to a higher angle with an increase in the amount of Ni cation, indicating that the lattice is slightly reduced.

In addition, the parameters and the unit cell volumes of prepared samples are listed in Table 1. It is worth noting that as the amount of nickel doping increases, there is a discernible decrease in both the lattice parameters and the unit cell volume. This phenomenon can be attributed to the smaller ionic radii of Ni^{2+} measuring $0.74 \text{ \AA}$ in comparison to that of Fe^{3+} measuring $0.78 \text{ \AA}$ [40]. This variation in lattice parameters and unit cell volume further emphasizes the influence of nickel doping on the structural characteristics of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, elucidating the intriguing interplay between the dopant and the host lattice.

3.2. Infrared spectroscopy

Fig. 2 showcases the infrared (IR) spectra of NF, NFN10, NFN20 and NFN30 powders, which underwent calcination at 800°C for 6 h, spanning the wavenumber range of $1300\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Upon scrutinizing the spectrum corresponding to the NF sample, it becomes apparent that two distinctive bands, characteristic of perovskite materials, emerge. Specifically, these bands manifest at 572 cm^{-1} and 424 cm^{-1} , representing the M–O–M bending mode and the M–O stretching mode, respectively. These bands offer valuable insights into the local environment surrounding the octahedral MO_6 within the perovskite structure [41]. However, for NFN 10, NFN 20, and NFN 30, these typical bands shift slightly to higher wavenumber values. The introduction of nickel doping into NdFeO_3 can influence the vibrational modes associated with metal–oxygen M–O and metal–oxygen-metal M–O–M, thus altering their respective wavenumbers in FTIR spectra. These shifts can be attributed to changes in bond lengths, bond strengths, and local symmetry around the metal ions. Importantly, these observations align closely with FTIR spectra reported in the literature for NdFeO_3 [42]. It is noteworthy that a slight frequency shift towards higher values is noticeable with increasing nickel content. This shift is ascribed to the presence of two distinct crystallographic positions occupied by B cations within the perovskite structure. Similar trends have been observed in other systems, such as LaFeO_3 and $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, [43], as well as $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [44].

3.3. Structural and morphological characterization

Fig. 3 shows SEM micrographs depicting the $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) samples. These micrographs exhibit the formation of nearly spherical particles with varying sizes, a uniform surface, and slight agglomeration. The average grain sizes of the powders range approximately between 80 and 140 nm.

Moreover, the Ni-doped samples exhibit a significantly higher porous surface (despite having larger particle sizes) compared to the undoped sample. This observation can be attributed to a lower surface energy, resulting in a reduced tendency for agglomeration or sintering of this particular phase. This trend has been previously reported in studies

Table 1
Lattice parameters for $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

Samples	a ± 0.0005 ($\text{\AA}$)	b ± 0.0005 ($\text{\AA}$)	c ± 0.0005 ($\text{\AA}$)	Cell volume ± 0.0015 ($\text{\AA}^3$)
NF	5.4462	5.5797	7.7532	235.60
NFN10	5.4408	5.5660	7.7548	234.84
NFN20	5.4149	5.5339	7.7115	231.08
NFN30	5.3956	5.4763	7.6893	227.20

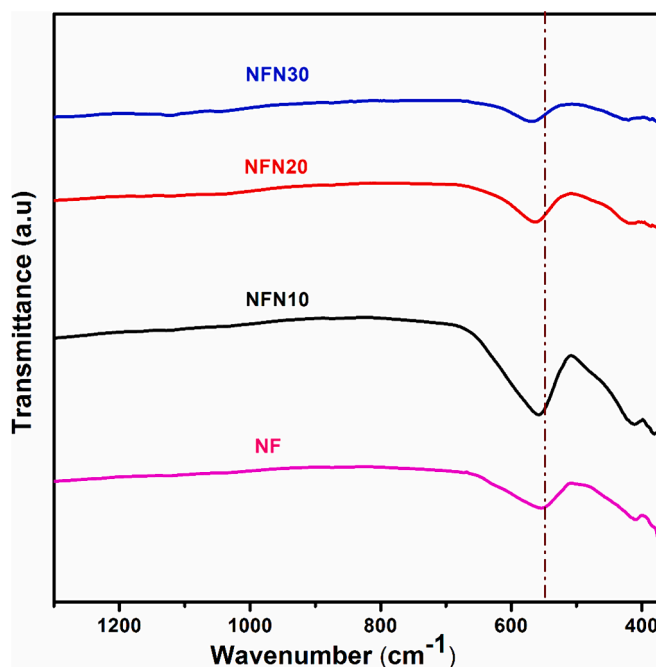


Fig. 2. Infrared spectra of NdFeO_3 (NF), $\text{NdFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (NFN10), $\text{NdFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (NFN20) and $\text{NdFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (NFN30).

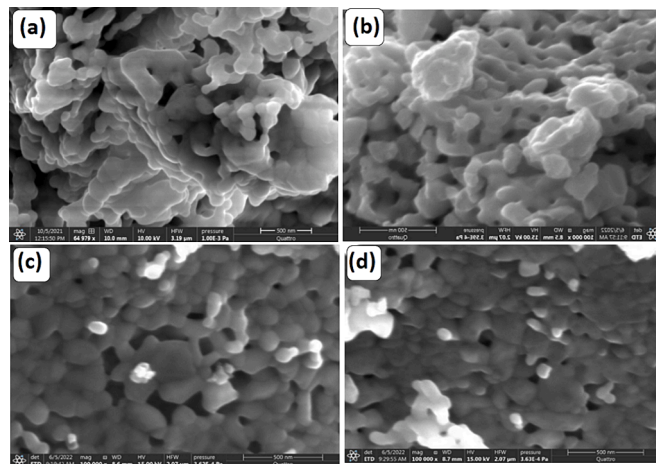


Fig. 3. SEM micrographs of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. (a) NF ($x = 0$), (b) NFN10 ($x = 0.1$), (c) NFN20 ($x = 0.2$), (d) NFN30 ($x = 0.3$).

involving $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{O}_3$ [45] and Ni–Cd co-doping SrTiO_3 [46]. Furthermore, Ibrahim and colleagues [47] also documented the presence of a porous surface in materials doped with nickel.

The crystallite size of the samples was determined using Scherrer's equation (Eq. (1)), which calculates the size based on the full width at half maximum of the diffraction peaks.

$$D = 0.89\lambda / \beta \cos(\theta)$$

In the aforementioned equation, the symbol D represents the crystallite size, λ signifies the wavelength of x-ray, β corresponds to the full width at half maximum (expressed in radians), and θ denotes the Bragg's angle.

Fig. 4 illustrates the crystallite size of different compositions. The oxides display an average crystallite size ranging from 19 ± 0.5 to $24 \pm 0.5 \text{ nm}$, indicating that the perovskite powders consist of nanometric particles. Notably, as the nickel content increases, the crystallite size also increases. This phenomenon is likely attributed to the incorporation

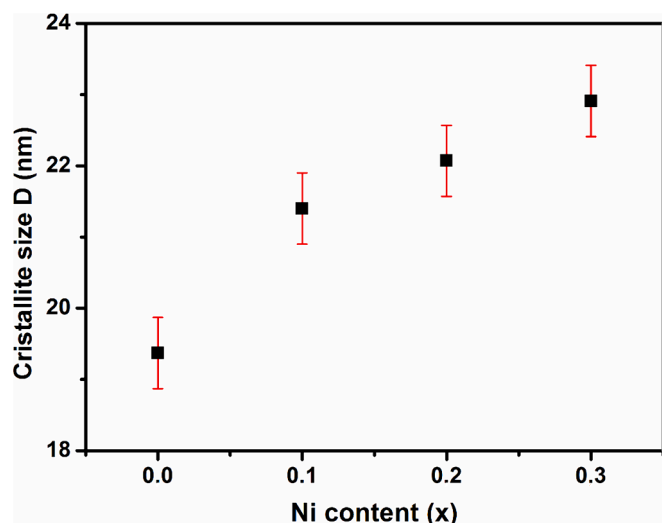


Fig. 4. Crystallite size D of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) samples.

of Ni into the NdFeO_3 lattice, leading to crystallite growth. A similar tendency has been observed in studies on Ni-doped SrCoO_3 [44] and Mn-doped BaTiO_3 [48]. It has been demonstrated that the presence of nickel promotes the growth of Ni-doped SrCoO_3 crystallites [44]. The average crystallite sizes of the prepared samples determined by X-ray diffraction were significantly smaller than the values determined by SEM. The differences in these two measurements values are expected because the particle may be composed of several different crystallites [49,50].

3.4. Electrocatalytic activity

To investigate the oxygen evolution polarization, linear sweep

voltammetry was employed. Fig. 5 illustrates the anodic current–potential curves of the $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ electrodes that were calcined at 800°C in 1 M KOH at 25°C . It is evident that the voltammograms of the doped electrodes display an anodic peak ($360\text{ mV} \leq E_{\text{pa}} \leq 460\text{ mV}$), which is likely attributed to the change in the oxidation state of the nickel [51].

Table 2 presents a summary of the overpotential at 10 mA/cm^2 , surface area, and pore size values for the investigated samples. As stated, the BJH surface area (S_{BJH}) values and pore radius of the samples monotonously increases as Ni content increase. This tendency suggests that the specific surface area may be determined by the balance between the size of the crystal and the degree to which the nanocrystals are sintered in each case. The observed increase in S_{BJH} can in this sense be mainly determined by the decrease in crystal size.

The electrode with NdFeO_3 substituted with 0.2 mol of Ni demonstrates the lowest overpotential (358 mV) required to achieve a current density of 10 mA.cm^{-2} , in comparison to the other samples.

By comparison with previous works on similar materials, the overpotential of NFN20 at 10 mA.cm^{-2} (358 mV) is lower than $\text{Nd}_{0.9}\text{FeO}_3$ (370 mV) [52], CaFeO_3 (510 mV) [53], LaFeO_3 (510 mV), LaCrO_3 (540 mV), $\text{LaCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (390 mV) [54], RuO_2 (392 mV) [55], IrO_2 (538 mV)

Table 2

Values of overpotential at 10 mA.cm^{-2} , surface area and pore size of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

Samples	Overpotential @ 10 mA.cm^{-2} (mV)	Surface area ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) BJH	Pore size (nm) BJH
NF	412	4.13	1.62
NFN10	414	4.77	1.60
NFN20	358	5.38	1.62
NFN30	389	6.07	1.63

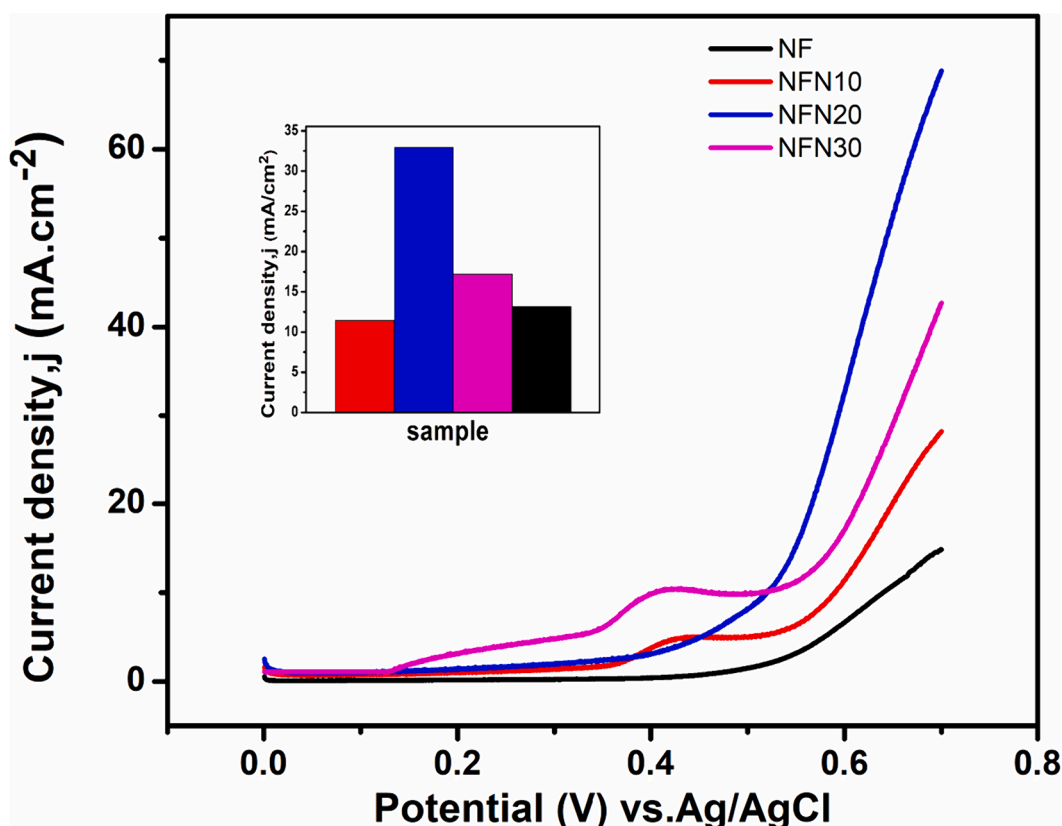


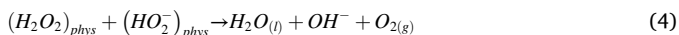
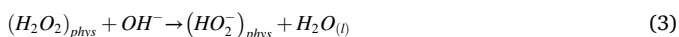
Fig. 5. Linear sweep voltammetry of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) electrodes in 1 M KOH, at a scan rate of 50 mV/s ; inset shows the OER current at 0.6 V vs Ag/AgCl.

[56], $\text{La}_{0.9}\text{FeO}_3$ (420 mV) [57], GdFeO_3 (394 mV) [25], LaNiO_3 (490 mV) [58], $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (374 mV) [59], LaCoO_3 (480 mV) [60], $\text{LaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ (439 mV) [61], $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (430 mV) [62] and LaMnO_3 (630 mV) [63].

This result indicates clearly the better electrocatalytic performance of NFN20 for OER compared to the aforesaid electrocatalysts.

The Tafel slope has often been involved to compare the catalytic activity towards the OER of catalysts; the obtained Tafel slopes are represented in Fig. 6. It is observed that the sample containing 0.2 mol of nickel exhibits the lowest Tafel slope which means that this electrode is the more effective for OER compared to other samples, these results agree well with LSV results.

The oxygen evolution reaction (OER) mechanism proposed by Bockris and Otagawa involves several steps as described by the following equations [64]:



Where S is a transition-metal ion at the surface of a Perovskite.

The Tafel slope is a measure of the rate at which the current density increases with increasing electrode potential. The decrease in the Tafel slope from 215 to 149 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (Fig. 6), with the addition of nickel in the NdFeO_3 perovskite can be attributed to several factors including changes in the surface morphology and the electronic structure of the material due to the incorporation of Ni. In fact, incorporating Ni lowers the interaction between Nd-site and B-site, weakening the electron donation from Nd-site to B-site [65]. Moreover decreases the concentration of inactive Nd^{3+} , and increases the total ratio of active Ni^{2+} , $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, and $\text{O}_\alpha/\text{O}_\beta$ [66].

The presence of Ni can create additional active sites (Co-O-Ni) for the OER, leading to a decrease in the overpotential required for the reaction to occur. Additionally, the incorporation of Ni can modify the electronic structure of the material, resulting in more favorable energetics for the OER.

Where the substitution of cobalt with nickel results in increasing oxygen nonstoichiometry of the neodymium cobaltite and thus increases the ionic conductivity. The same trend was also obtained by Kharton

et al. [67,68] and Shiru et al. [69]. It has been shown that replacing cobalt with lower valence cations (Ni, Cu) results in an increase of the permeation flux, which has been ascribed to improved oxygen-ionic conductivity. The electronic conductivity of the oxides can also increase with nickel content.

Similar results were found previously. Wang et al. [70] have reported that the synergistic effect of the two redox couples $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ and $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ which act favorably on the OH^- adsorption and O_2 desorption and improve the ORR and OER activity.

Dong et al. [71] have reported that introducing nickel into BSCF perovskite enhances the OER intrinsic activity which is due to the much higher content of oxygen vacancies.

Furthermore, Ni was also doped into the B-sites of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LSM) [72]. It has been showed that Ni-doping enhances the ORR and OER performance, which is probably due to the creation of oxygen vacancies and the increase of the ionic conductivity of the LSM perovskite.

3.5. Electrochemical impedance spectroscopy

Electrochemical impedance spectroscopy was employed to investigate the kinetic properties of the oxygen evolution reaction exhibited by the electrodes. Fig. 7 presents the Complex impedance (Nyquist) curves of the $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ oxides, where x ranges from 0 to 0.3. The experimental data are depicted by discrete symbols, while the simulated impedance response is represented by a continuous line. To simulate the EIS data and determine the corresponding circuit parameters, the circuit description code LR(QR)(QR) was utilized for each electrode.

Remarkably, a significant agreement was observed between the simulated and experimental data in nearly all cases.

The Nyquist plot could be divided into two distinct regions; firstly, the high-frequency segment where the curves begin, the interception between the spectrum and the real impedance axis (Z') involves the internal resistance (R_s), which comprise the electrolyte's ionic resistance, the active material intrinsic resistance and the interfacial contact (electrode-electrolyte) resistance. Moving to the mid- and low-frequency, the Nyquist curves of NF, NFN10 and NFN20 electrodes exhibit one depressed semicircle with an exception for NFN30 sample, which exhibits a different behavior. Notably, it is discerned that the diameter of the semicircle diminishes with an increase in nickel content up to 20 mol; indicative of reduced charge transfer resistance (R_{ct}) and the fast kinetics.

Table 3 presents the values of the charge transfer resistance. It is

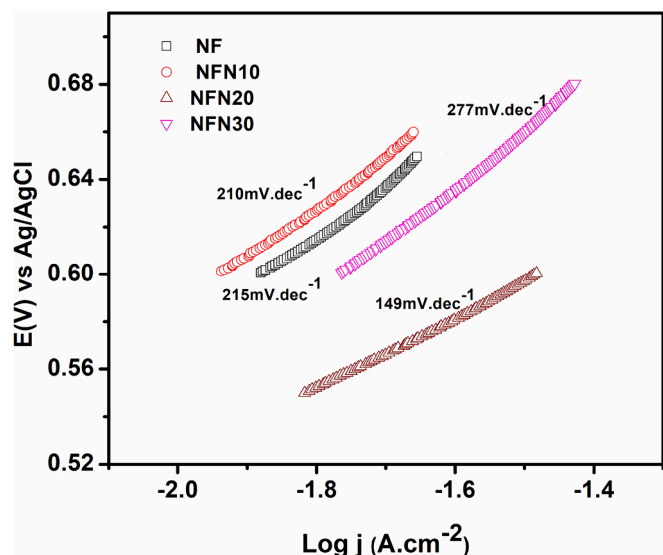


Fig. 6. Tafel plots of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ electrodes.

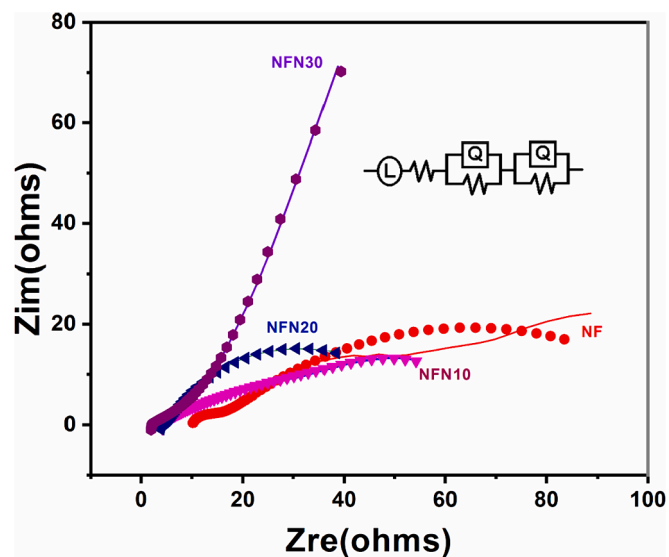


Fig. 7. Nyquist diagrams of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) electrodes at 600 mV in 1 M KOH.

Table 3
Charge transfer resistance of NdFe_{1-x}Ni_xO₃ electrodes.

Electrodes	R _{ct} (ohms)
NF	99.75 ± 0.048
NFN10	73.98 ± 0.105
NFN20	51.94 ± 0.017
NFN30	472.00 ± 0.046

evident that as the amount of doped nickel increases from 0 to 0.2, the charge transfer resistance decreases and reaches its lowest value with the (x = 0.2) electrode. This finding further supports the results obtained from the linear sweep voltammetry and Tafel plots, which confirms clearly the high electrochemical activity of NFN20 electrode for the OER.

3.6. Electrochemical stability

Electrochemical stability is a crucial factor in determining the practical applicability of electrodes. Fig. 8 illustrates the chronopotentiometry responses of the NFN20 electrocatalyst, where a constant current density of 10 mA.cm⁻² was applied for 60 h. The potential initially decreases from 828 mV to 515 mV in approximately 53 min. Subsequently, it exhibits a gradual and slow increase, eventually reaching an almost constant value of around 520 mV within the time range of 7 to 60 h.

This remarkable outcome serves as confirmation of the excellent electrochemical stability of the NFN20 electrode during the oxygen evolution reaction. The current retention of the NFN20 electrode is calculated to be 94.3 %, which surpasses the values observed for NiFe₂O₄ (94.1 %) [73] and the commercial Pt/C catalyst (93.5 %) [74].

4. Conclusion

In conclusion, the study investigated the impact of replacing some iron with nickel in NdFeO₃ synthesized through sol-gel method on its structural, morphological and electrocatalytic properties. The results revealed that the samples exhibited a pure perovskite phase with pseudospherical particles of varying sizes. Electrochemically, the nickel-included samples showed a significant improvement in OER catalytic activity, with the NFN20 electrode displaying the highest catalytic activity. Compared to the undoped electrode, the current density increased by approximately five times at E = 0.66 V, with the NFN20 electrode having the lowest Tafel slope and charge transfer resistance, and excellent stability at a current density of 10 mA.cm⁻². These results suggest that nickel inclusion in NdFeO₃ has potential applications in electrocatalysis for renewable energy production.

5. Authors statement

We would like to make a statement about the author's main contribution: Yahia khreif and Sofiane Makhoulfi synthesized and characterized the compounds; Mahmoud Omari wrote the manuscript with input from all authors. All authors discussed the results and commented on the manuscript.

CRediT authorship contribution statement

Yahia Khreif: Data curation, Investigation, Writing – original draft.
Mahmoud Omari: Conceptualization, Project administration, Supervision.
Sofiane Makhoulfi: Formal analysis, Methodology, Writing – original draft.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial

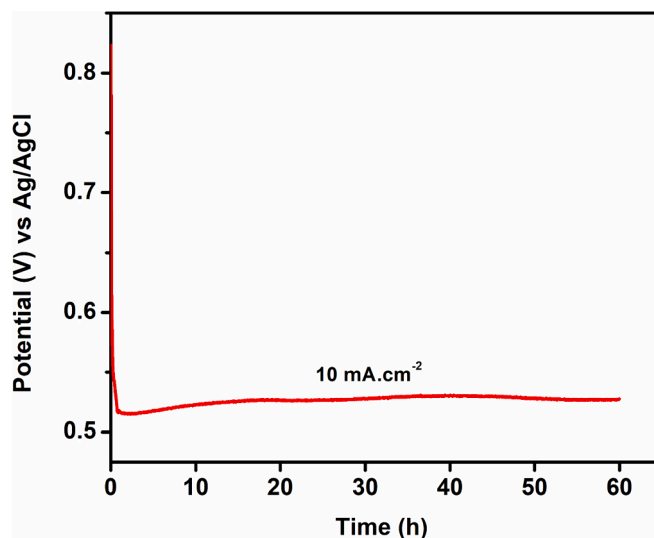


Fig. 8. Chronopotentiometric curve of NdFe_{0.8}Ni_{0.2}O₃ electrode.

interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

References

- [1] X. Ge, Y. Liu, T. Goh, A. Hor, Y. Zong, P. Xiao, Z. Zhang, S.H. Lim, B. Li, X. Wang, Z. Liu, Dual-phase spinel MnCo₂O₄ and spinel MnCo₂O₄ nanocarbon hybrids for electrocatalytic oxygen reduction and evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (15) (2014) 12684–12691, <https://doi.org/10.1021/am502675c>.
- [2] M. Sun, Y. Chen, G. Tian, A. Wu, H. Yan, H. Fu, Stable mesoporous ZnFe₂O₄ as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta* 190 (2016) 186–192, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.166>.
- [3] G.-R. Zhang, L.-L. Shen, P. Schmatz, K. Krois, B. Etzold, Cathodic activated stainless-steel mesh as a highly active electrocatalyst for the oxygen evolution reaction with self-healing possibility, *J. Energy Chem.* 49 (2020) 153–160, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.01.025>.
- [4] H. Nam, H. Nam, D. Lee, Potential of hydrogen replacement in natural-gas-powered fuel cells in Busan, South Korea based on the 2050 clean energy master plan of Busan Metropolitan City, *Energy* 221 (2021) 119783, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.119783>.
- [5] C. Su, W. Wang, Z. Shao, Cation-deficient perovskites for clean energy conversion, *Acc. Mater. Res.* 2 (7) (2021) 477–488, <https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00036>.
- [6] H. Stancin, H. Mikulicic, X. Wang, N. Duic, A review on alternative fuels in future energy system, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 128 (2020) 109927, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109927>.
- [7] Z. Wei, Z. Zhao, J. Wang, Q. Zhou, C. Zhao, Z. Yao, J. Wang, Oxygen-deficient TiO₂ and carbon coupling synergistically boost the activity of ru nanoparticles for the alkaline hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 9 (16) (2021) 10160–10168, <https://doi.org/10.1039/D0TA11986E>.
- [8] K.J. Seong, B. Kim, H. Kim, K. Kang, Recent progress on multimetal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction, *Adv. Energy Mater.* 8 (11) (2018) 1702774, <https://doi.org/10.1002/aenm.201702774>.
- [9] S. Yagi, I. Yamada, H. Tsukasaki, A. Seno, M. Murakami, H. Fujii, H. Chen, N. Umezawa, H. Abe, N. Nishiyama, S. Mori, Covalency-reinforced oxygen evolution reaction catalyst, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8249, <https://doi.org/10.1038/ncomms9249>.
- [10] D. Liang, C. Lian, Q. Xu, M. Liu, H. Liu, H. Jiang, C. Li, Interfacial charge polarization in Co₂P₂O₇@N, P co-doped carbon nanocages as Mott-Schottky electrocatalysts for accelerating oxygen evolution reaction, *Appl. Catal. B* 268 (2020) 118417, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118417>.
- [11] U. Gupta, B.S. Naidu, C.N.R. Rao, Remarkable effect of Pt nanoparticles on visible light-induced oxygen generation from water catalysed by perovskite oxides, *Dalton Trans.* 44 (2) (2015) 472–474, <https://doi.org/10.1039/c4dt02732a>.
- [12] H. Zhang, Z. Zhang, N. Li, W. Yan, Z. Zhu, Cu₂O@C core/shell nanoparticle as an electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *J. Catal.* 352 (2017) 239–245, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.05.019>.
- [13] R. Sankannavar, K.C. Sandeep, S. Kam, A.K. Suresh, A. Sarkar, Impact of strontium-substitution on oxygen evolution reaction of lanthanum nickelates in alkaline

- solution, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) J3236–J3245, <https://doi.org/10.1149/2.0301815jes>.
- [14] K.K. Asghar, I. Ahmad, N. Rashid, M.N. Zafar, F.K. Shehzad, Z. Ullah, A. Ul-Hamid, F.Z. Nazar, M. Junaid, M. Faheem, S.S. Shafiqat, U. Jabben, Enhanced electrochemical activity of Co₃O₄/Co₉S₈ heterostructure catalyst for water splitting, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (2022) 30970–30980.
 - [15] M.A. Ehsan, A. Khan, M.A. Zafar, A.U. Ali, A.S. Hakeem, M.F. Nazar, Aerosol-assisted chemical vapor deposition of nickel sulfide nanowires for electrochemical water oxidation, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (2022) 42001–42012.
 - [16] A. Awan, A. Baig, M. Zubair, A. Rahdar, M.F. Nazar, A.S. Farooqi, A.E. Shalan, S. Lanceros-Mendez, M.N. Zafar, Green synthesis of molybdenum-based nanoparticles and their applications in energy conversion and storage: a review, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (2022) 31014–31057.
 - [17] N. Arif, Y. Ma, M.A. Iqbal, M.N. Zafar, H. Liang, Q. Zhang, Y.J. Zeng, Enhanced charge separation in dual Z-scheme Au decorated LaFeO₃-g-C₃N₄-BiFeO₃ system for efficient H₂ production, *Fuel* 336 (2023) 126832.
 - [18] W. Wang, M. Xu, X. Xu, W. Zhou, Z. Shao, Perovskite oxide based electrodes for high-performance photoelectrochemical water splitting, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (1) (2020) 136–152, <https://doi.org/10.1002/anie.201900292>.
 - [19] C. Sun, J.A. Alonso, J. Bian, Recent advances in perovskite-type oxides for energy conversion and storage applications, *Adv. Energy Mater.* 11 (2) (2021) 2000459, <https://doi.org/10.1002/aenm.202000459>.
 - [20] W.-J. Yin, B. Weng, J. Ge, Q. Sun, Z. Li, Y. Yan, Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics, *Energy. Environ. Sci.* 12 (2018) 442–462, <https://doi.org/10.1039/C8EE01574K>.
 - [21] H. Wang, M. Zhou, P. Choudhury, H. Luo, Perovskite oxides as bifunctional oxygen electrocatalysts for oxygen evolution/reduction reactions – a mini review, *Appl. Mater. Today* 16 (2019) 56–71, <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.05.004>.
 - [22] J. Yu, R. Ran, Y. Zhong, W. Zhou, M. Ni, Z. Shao, Advances in porous perovskites: synthesis and electrocatalytic performance in fuel cells and metal-air batteries, *Energy Environ. Sci.* 3 (2) (2020) 121–145, <https://doi.org/10.1002/eeem.212064>.
 - [23] Y. Zhao, C. Chang, F. Teng, C.G. Zhao, R. Shi, G. Waterhouse, W. Huang, T. Zhang, Defect-engineered ultrathin δ-MnO₂ nanosheet arrays as bifunctional electrodes for efficient overall water splitting, *Adv. Energy Mater.* 7 (18) (2017) 1700005, <https://doi.org/10.1002/aenm.201700005>.
 - [24] T. Liu, Z. Feng, Q. Li, J. Yang, C. Li, M. Dupuis, Role of oxygen vacancies on oxygen evolution reaction activity: β-Ga₂O₃ as a case study, *Chem. Mater.* 30 (21) (2018) 7714–7726, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03015>.
 - [25] E. Omari, M. Omari, Cu-doped GdFeO₃ perovskites as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline media, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (54) (2019) 28769–28779, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.088>.
 - [26] J. Zhang, X. Li, Z. Zhang, X. Xu, Y. Chen, Y. Song, J. Dai, G. Yang, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, A new highly active and CO₂-stable perovskite-type cathode material for solid oxide fuel cells developed from A- and B-site cation synergy, *J. Power Sources* 457 (2020) 227995, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227995>.
 - [27] M.I. Jamsh, M. Harb, Tuning the electronic structure of the earth-abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) to achieve efficient alkaline water splitting – a review, *J. Energy Chem.* 56 (2021) 229–342.
 - [28] H.N. Dhandapani, R. Madhu, A. De, M.A. Salem, B.R. Babu, S. Kundu, Tuning the surface electronic structure of amorphous NiWO₄ by doping Fe as an electrocatalyst for OER, *Inorg. Chem.* 62 (2023) 11817–11828.
 - [29] P. Ilanchezhian, K.G. Mohan, C. Siva, H.D. Cho, S. Tamilselvan, S. Seal, T. W. Kang, D.Y. Kim, Aid of cobalt ions in boosting the electrocatalytic oxygen and hydrogen evolution functions of NdFeO₃ perovskite nanostructures, *J. Mater. Res. Technol.* 11 (2021) 2246–2254, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.047>.
 - [30] J. Quinonero, F.J. Pastor, J.M. Orts, R. Gómez, Photoelectrochemical behavior and computational insights for pristine and doped NdFeO₃ thin-film photocathodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 14150–14159, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21792>.
 - [31] M. Parashar, V. Shukla, R. Singh, Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 3729–3749, <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.
 - [32] C. B. Carter, M. G. Norton (Eds.), *Sols, Gels, and Organic Chemistry*. In: *Ceramic Materials*. Springer, New York, NY. DOI: 10.1007/978-1-4614-3523-5.22.
 - [33] S.P. Sajjadi, Sol-gel process and its application in nanotechnology, *J. Polym. Eng. Sci.* 13 (2005) 38–41.
 - [34] B. You, Y. Sun, Innovative strategies for electrocatalytic water splitting, *Acc. Chem. Res.* 51 (7) (2018) 1571–1580, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00002>.
 - [35] V. Maruthapandian, T. Pandiarajan, V. Saraswathy, S. Muralidharan, Oxygen evolution catalytic behavior of Ni doped Mn₃O₄ in alkaline medium, *RSC Adv.* 6 (54) (2016) 48995–49002, <https://doi.org/10.1039/C6RA01877G>.
 - [36] J. Kundu, S. Khilari, K. Bhunia, D. Pradhan, Ni-doped CuS as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Cat. Sci. Technol.* 9 (2) (2019) 406–417, <https://doi.org/10.1039/C8CY02181C>.
 - [37] M. Liang, F. He, C. Zhou, Y. Chen, R. Ran, G. Yang, W. Zhou, Z. Shao, Nickel-doped BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} as a new high-performance cathode for both oxygen-ion and proton conducting fuel cells, *J. Chem. Eng.* 420 (2021) 127717, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127717>.
 - [38] A. Tiwari, P. Jain, O. Subohi, Dielectric and electrical properties of barium and nickel doped LaFeO₃, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 10 (10) (2021) 103009, <https://doi.org/10.1149/1.5162-8777/ac2b3f>.
 - [39] F. Hadji, M. Omari, M. Mebarki, Boosting the electrocatalytic activity of lanthanum cobaltite ceramic through Zn doping for the oxygen evolution reaction, *Ceram. Int.* 49 (15) (2023) 25405–25413, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.078>.
 - [40] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751–767, <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
 - [41] C. Shivakumara, Low temperature synthesis and characterization of rare earth orthoferrites LnFeO₃ (Ln = La, Pr and Nd) from molten NaOH flux, *Solid State Commun.* 139 (4) (2006) 165–169, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.05.030>.
 - [42] M. Yousefi, Z.S. Soradi, M. Khorasani-Motlagh, Synthesis and characterization of nano-structured perovskite type neodymium orthoferrite NdFeO₃, *Curr. Chem. Lett.* 6 (2017) 23–30, <https://doi.org/10.5267/j.ccl.2016.10.002>.
 - [43] M.A. Matin, M.N. Hossain, M.M. Rhaman, F.A. Mozahid, M.A. Ali, M.A. Hakim, M. F. Islam, Dielectric and optical properties of Ni-doped LaFeO₃ nanoparticles, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1479, <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1453-9>.
 - [44] S. Makhloufi, M. Omari, Structural, electrical and electrochemical characterizations of perovskite Ni-doped SrCoO_{3-δ}, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 26 (2016) 32–40, <https://doi.org/10.1007/s10904-015-0295-1>.
 - [45] N. Yu, X.-Y. Zhang, Q.-Y. Wang, H.-J. Liu, G. Han, F.-G. Wang, Y.-L. Zhou, Y.-M. Chai, B. Dong, Electrochemical activation construction of LaCo_{1-x}Ni_xFe_yO₃ promoted by optimized lattice Ni doping toward water oxidation, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (2022) 39097–39107, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.064>.
 - [46] K.M.A. Ahmadi, V. Mahdikhah, S. Sheibani, Facile preparation and modification of SrTiO₃ through Ni-Cd co-doping as an efficient visible-light-driven photocatalyst, *Opt. Mater.* 133 (2022) 113080, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113080>.
 - [47] I. Baibars, M. Abd El-Moghny, M. El-Deab, Boosted electrolytic hydrogen production at tailor-tuned nano-dendritic Ni-doped Co foam-like catalyst, *Electrochim. Acta* 410 (2022) 139992, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139992>.
 - [48] I.H. Hsiang, F.S. Yen, Y.H. Chang, Effects of doping with La and Mn on the crystallite growth and phase transition of BaTiO₃ powders, *J. Mater. Sci.* 31 (9) (1996) 2417–2424, <https://doi.org/10.1007/BF01152955>.
 - [49] Jenő G, Practical Applications of X-Ray Line Profile Analysis. IGI Global, 2014. P. 48. DOI: 10.4018/978-1-4666-5852-3.ch009.
 - [50] S. Makhloufi, E. Omari, M. Omari, Synthesis, characterization, and electrocatalytic properties of La_{0.9}Sr_{0.1}Cr_{1-x}Co_xO₃ perovskite oxides, *J. Aust. Ceram. Soc.* 1 (2018) 1–10, <https://doi.org/10.1007/s41779-018-0204-5>.
 - [51] C. Hu, X. Wang, T. Yao, T. Gao, J. Han, X. Zhang, Y. Zhang, P. Xu, B. Song, Enhanced electrocatalytic oxygen evolution activity by tuning both the oxygen vacancy and orbital occupancy of B-site metal cation in NdNiO₃, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1902449, <https://doi.org/10.1002/adfm.201902449>.
 - [52] E. Omari, M. Omari, Enhancing catalytic activity of NdFeO₃ perovskite by tuning A-site cation deficiency for oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (32) (2022) 14542–14551, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.197>.
 - [53] Kumar S, Singh M, Pal R, Azad U P, Singh A K, Singh D P, Ganesan V, A K Singh, Prakash R. Lanthanide based double perovskites: Bifunctional catalysts for oxygen evolution/reduction reactions. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021. 46: p. 17163-17172. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.141.
 - [54] X. Ma, K. Qi, S. Wei, L. Zhang, X. Cui, In situ encapsulated nickel-copper nanoparticles in metal-organic frameworks for oxygen evolution reaction, *J. Alloy. Compd.* 770 (2019) 236–242, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.096>.
 - [55] Z. Zhuang, Y. Wang, C.Q. Xu, S. Liu, C. Chen, Q. Peng, Y. Li, Three-dimensional open nano-netcage electrocatalysts for efficient pH-universal overall water splitting, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–10, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12885>.
 - [56] Sivanantham A, Ganesan P, Estevez L, Mc Grail B P, Motkuri R K, Shanmugam S A. stable graphitic. Nanocarbon-encapsulated, cobalt-rich core-shell electrocatalyst as an oxygen electrode in a water electrolyzer. *Adv. Energy Mater.*, 2018. 8: 1702838. DOI: 10.1002/aenm.201702838.
 - [57] Y. Zhu, W. Zhou, J. Yu, Y. Chen, M. Liu, Z. Shao, Enhancing electrocatalytic activity of perovskite oxides by tuning cation deficiency for oxygen reduction and evolution reactions, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1691–1697, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04457>.
 - [58] J. Chen, J. Wu, Y. Liu, X. Hu, D. Geng, Assemblage of perovskite LaNiO₃ connected with in situ grown nitrogen-doped carbon nanotubes as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Phys. Status Solidi A* 215 (2018) 1800380, <https://doi.org/10.1002/pssa.201800380>.
 - [59] Li M, Insani A R, Zhuang L, Wang Z, ur Rehman A, Liu L X, Zhu Z. Strontium-doped lanthanum iron nickelate oxide as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019. 553: p. 813-819. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.06.054.
 - [60] J. Sun, L. Du, B. Sun, G. Han, Y. Ma, J. Wang, H. Huo, C. Du, G. Yin, Bifunctional LaMn_{0.3}Co_{0.7}O₃ perovskite oxide catalyst for oxygen reduction and evolution reactions: the optimized eg electronic structures by manganese dopant, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 24717–24725, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03983>.
 - [61] C.B. Gozzo, M.R. Soares, J.C. Sczancoski, I.C. Nogueira, E.R. Leite, Investigation of the electrocatalytic performance for oxygen evolution reaction of Fe-doped lanthanum nickelate deposited on pyrolytic graphite sheets, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 21659–21672, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.109>.
 - [62] S. Bhowmick, A. Dhankhar, T.K. Sahu, R. Jena, D. Gogoi, N.R. Peela, S. Ardo, M. Qureshi, Low overpotential and stable electrocatalytic oxygen evolution reaction utilizing doped perovskite oxide La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, modified by cobalt phosphate, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 1279–1285, <https://doi.org/10.1021/acsaeem.9b02167>.
 - [63] Z. Li, L. Lv, X. Ao, J.G. Li, H. Sun, P. An, M. Liu, An effective method for enhancing oxygen evolution kinetics of LaMO₃ (M = Ni, Co, Mn) perovskite catalysts and its application to a rechargeable zinc–air battery, *Appl. Catal. B* 262 (2020) 118291, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118291>.

- [64] Bockris J.O.M, Otagawa T, Mechanism of oxygen evolution on perovskites. *J. Phys. Chem.*, 1983. 87(15): p. 2960-2971. DOI: 10.1021/j100238a048.
- [65] S.L. Hyun, L. Minbeom, K. Yikyeom, K. Dohyung, W.L. Jae, Low-temperature CO₂ hydrogenation to CO on Ni incorporated LaCoO₃ perovskite catalysts, *Int. J. Hydrog. Energy* 46 (2021) 15497, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.085>.
- [66] Y. Yingju, Y. Xuchen, L. Jing, L. Feng, L. Yu, Reaction mechanism and microkinetics of CO catalytic combustion over Ni-doped LaCoO₃ perovskite, *Proc. Combust. Inst.* 39 (4) (2023) 5621, <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.06.023>.
- [67] Kharton V V, Naumovich E N, Nikolaev A V, Oxide ion a in perovskite-like SrCo_{1-x}MO₃ (M=Cr...Cu; x=0..0.5). *Solid State Phenomena*, 1994, 39-40, p.147. Doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.39-40.147.
- [68] V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, V.N. Tikhonovich, E.N. Naumovich, A.P. Viskup, Mixed electronic and ionic conductivity of LaCo(M)O (M = Ga, Cr, Fe or Ni) II. Oxygen permeation through Cr- and Ni-substituted LaCoO₃, *Solid State Ion.* 53–60 (1998) 110, [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00116-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00116-7).
- [69] Shiru L, Chunfeng L, Xueqin S, Yanxiang Z, Yujie F, Yachun M, Xiaodong Z, Naiqing Z, Zaifang Y, A novel Nb and Cu co-doped SrCoO₃ cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, 45 (4), P. 10862. Doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.160.
- [70] H. Wang, W. Xu, S. Richins, K. Liaw, L. Yan, M. Zhou, H. Luo, Polymer-assisted approach to LaCo_{1-x}Ni_xO₃ network nanostructures as bifunctional oxygen electrocatalysts, *Electrochim. Acta* 296 (2019) 945–953, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.075>.
- [71] Dong F, Li L, Kong Z, Xu X, Zhang Y, Gao Z, Dongyang B, Ni, Quanbing Liu M, Lin Z. Materials Engineering in Perovskite for Optimized Oxygen Evolution Electrocatalysis in Alkaline Condition. *Small*, 2021. 17(2): p. 2006638. DOI: 10.1002/sml.202006638.
- [72] W. Zhaodong, Y. Ya, Y. Jing, Y. Ya-Xia, L. Yu-Tao, X. Sen, Z. Dawei, Nickel-doped La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Ni_xO₃ nanoparticles containing abundant oxygen vacancies as an optimized bifunctional catalyst for oxygen cathode in rechargeable lithium-air batteries, *ACS Appl. Mater.* 8 (2016) 6520–6528, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00296>.
- [73] V.D. Silva, L.S. Ferreira, T.A. Simoes, E.S. Medeiros, D.A. Macedo, 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by solution blow spinning for oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 540 (2019) 59–65, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.003>.
- [74] R.H. Yuan, Y. He, W. He, M. Ni, M.K.H. Leung, Bifunctional electrocatalytic activity of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ based perovskite with the A-site deficiency for oxygen reduction and evolution reactions in alkaline media, *Appl. Energy* 251 (2019) 113406, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113406>.